

УДК 54-45:547.436.3

**Т. С. Беньковська^{1,2}, Р. Є. Хома^{1,2*}, О. М. Чеботарьов²,
А. А.-А. Еннан¹, Л. Т. Осадчий¹**¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

БУФЕРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ТАУРИНУ

Здійснено рН-, редокс та кондуктометричне дослідження кислотно-основної взаємодії в системі $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ при 293–313 К; визначено границі рН буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності. Визначено компонентний склад системи при 293–313 К. Виявлено концентраційні та температурні залежності іонної сили дослідженої системи та констант кислотно-основної дисоціації за другим ступенем таурину. Встановлено вплив концентрацій компонентів та температури на границі рН буферної дії та буферну ємність.

Ключові слова: таурин, водні розчини, буферна ємність.

Аміноетансульфокислота (таурин, Тау) утворюється в організмі в процесі перетворення цистеїну; вона входить до складу коротколанцюгових пептидів, зумовлює буферні властивості головного мозку проти дії молочної кислоти; є біологічно активною речовиною і широко використовується в медицині [1–3]; застосовується як добавка, що поліпшує кінетичні та захисні властивості хемосорбентів кислих газів (CO_2 та SO_2) [4]. Раніше нами [5–12] досліджені електрохімічні властивості, встановлені значення pK_a , температурні залежності термодинамічних функцій дисоціації амінометансульфонової кислоти та її N-алкілованих похідних, а також межі рН буферної дії та буферна ємність розчинів при 293–313 К.

В даній роботі подані результати рН-, редокс- та кондуктометричного дослідження поведінки системи $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} (\text{TauK}) - \text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур 293–313 К з метою встановлення факторів, що впливають на її кислотно-основні характеристики, буферну ємність та границі рН буферної дії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували Тау (кваліфікації “х.ч.”). Для приготування досліджуваних розчинів використовували дистильовану воду. Для отримання водних розчинів, що не містять розчиненого молекулярного кисню та оксиду вуглецю (IV), при підготовці дистилату крізь нього продували азот (попередньо очищений пропусканням крізь лужний розчин пірогаллолу та прожарений хлорид кальцію) або попередньо воду кип’ятили протягом кількох годин.

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою іономіру універсального ЭВ-74 та рН-метра типу рН-150М. Кондуктометричні вимірювання виконували на кондуктометрі N5721, датчиком котрого служив електрод 5981 (відносна похибка становила $\leq 2,0\%$).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1–4 наведено криві рН-, редокс та кондуктометричного титрування водних 0,01, 0,03, 0,05, 0,06 та 0,07 М розчинів Тау водним 0,10 М розчином КОН.

Перший ефект, очевидно, зумовлений утворенням таурату калію (рівняння 1), а другий – лужним гідролітичним розкладом таурат-аніону (рівняння 2) з утворенням азіридину та сульфат-аніонів, подібно [13].

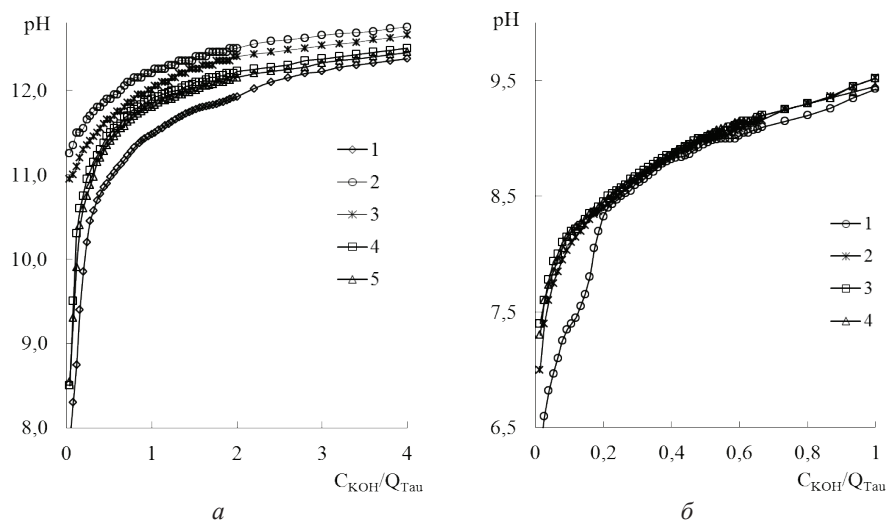


Рис. 1. рН-метричні криві титрування водних розчинів Тау водним розчином КОН.

$V_{\text{Tau}}^0 = 25$ мл; $C_{\text{Tau}}^0 = 0,01$ М (а) и 0,03 М (б); $C_{\text{KOH}}^0 = 0,10$ М.

Fig. 1. pH-metric curves of Tau aqueous solutions titration by KOH aqueous solution.

$V_{\text{Tau}}^0 = 25$ ml; $C_{\text{Tau}}^0 = 0.01$ M (a) and 0.03 M (b); $C_{\text{KOH}}^0 = 0.10$ M.

T, K: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Хід рН- (рис. 1, 2), редокс- (рис. 3) та кондуктометричних (рис. 4) кривих титрування суттєво залежить від початкової концентрації Тау (C_{Tau}^0), що вказує на відмінності кислотно-основної взаємодії в досліджуваній системі. На інтегральних редоксметричних кривих титрування (рис. 3а) при $C_{\text{Tau}}^0 = 0,01$ М спостерігається по два злами при співвідношенні $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} = 1,0: 1,0$ та $2,0: 1,0$, яким відповідають злами на кондуктометричних кривих титрування (рис. 4а).

Перший ефект, очевидно, зумовлений утворенням таурату калію (рівняння 1), а другий – лужним гідролітичним розкладом таурат-аніону (рівняння 2) з утворенням азіридину та сульфат-аніонів, подібно [13].

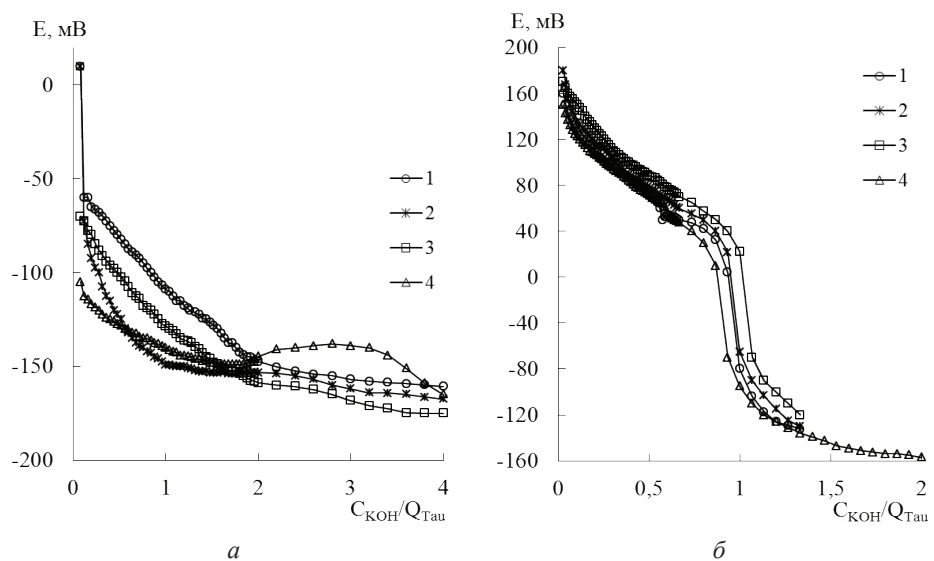
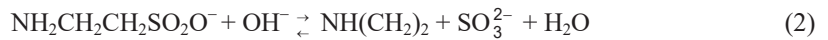


Рис. 3. Редоксметричні криві титрування водних розчинів Тау водним розчином КОН. $V_{\text{Tau}}^0 = 25$ мл; $C_{\text{Tau}}^0 = 0,01$ М (а) и $0,03$ М (б); $C_{\text{КОН}}^0 = 0,10$ М.

Fig. 3. Redoxmetric titration curves of Tau aqueous solutions titration by KOH aqueous solution. $V_{\text{Tau}}^0 = 25$ ml; $C_{\text{Tau}}^0 = 0.015$ M (a) and 0.03 M (b); $C_{\text{KOH}}^0 = 0.10$ M.
T, K: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

При вищих значеннях C_{Tau}^0 ($0,03 \div 0,07$ М) на редоксметричних кривих титрування (наприклад, рис. 3б) спостерігається лише по одному скачку титрування при $C_{\text{КОН}}/Q_{\text{Tau}} \approx 1,0 : 1,0$. Підвищення значення C_{Tau}^0 призводить до зсуву зламу на кондуктометричних кривих в область менших значень $C_{\text{КОН}}/Q_{\text{Tau}} = 0,7$ та $0,4$ при $C_{\text{Tau}}^0 = 0,03$ М та $0,05$ М, відповідно. При цьому вплив температури при вищих значеннях C_{Tau}^0 ($0,06$ та $0,07$ М) на хід рН-метричних кривих титрування (наприклад, рис. 2б) нівелюється.

На основі експериментальних даних (рис. 1, 2), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (1), (3), матеріальний баланс по Тау (4) та умову електронейтральності (5), розраховано іон-молекулярний склад водних розчинів Тау і ТауК (наприклад, рис. 10).

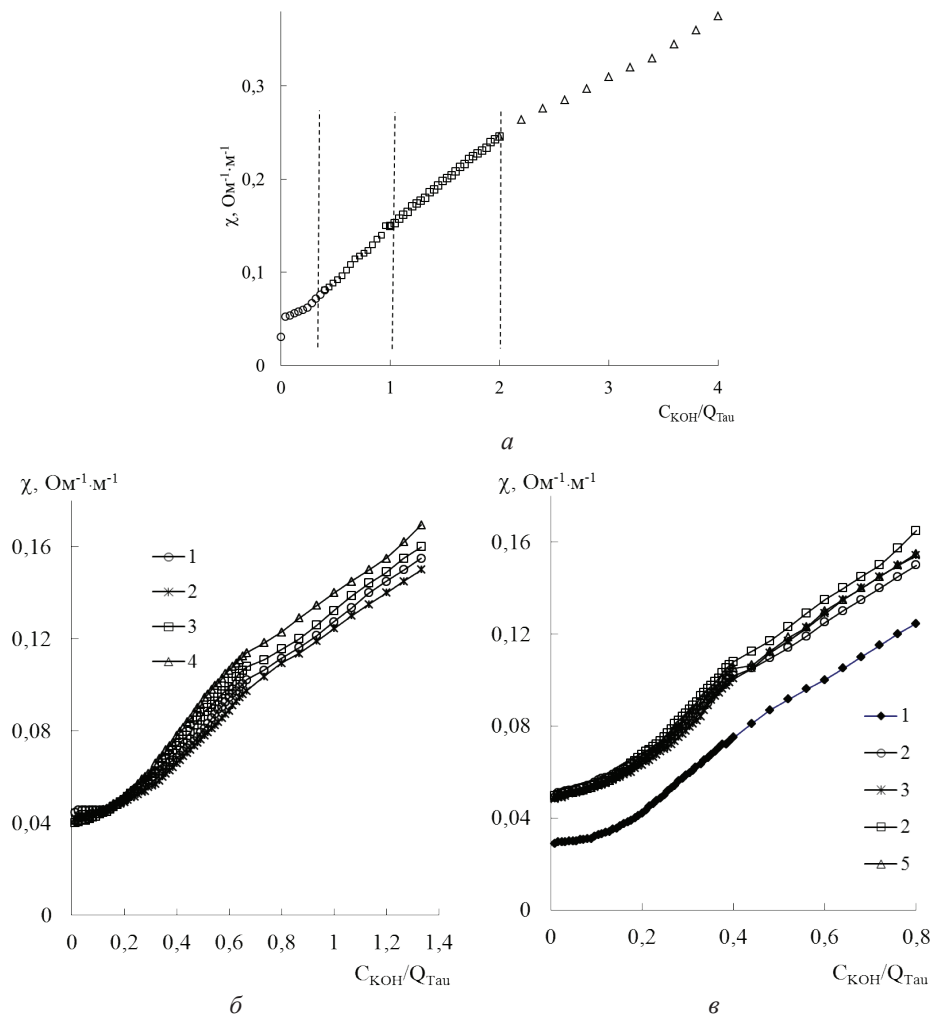


Рис. 4. Кондуктометричні криві титрування водного розчину Тау водним розчином КОН.

$V_{\text{Tau}}^0 = 25$ мл; $C_{\text{Tau}}^0 = 0,01$ М (а) 0,03 М (б) і 0,05 М (в); $C_{\text{KOH}}^0 = 0,10$ М.

Fig. 4. Conductometric titration curves of Tau aqueous solutions titration by KOH aqueous solution.

$V_{\text{Tau}}^0 = 25$ ml; $C_{\text{Tau}}^0 = 0.01$ M (a) 0.03 M (b) and 0.05 M (c); $C_{\text{KOH}}^0 = 0.10$ M.

T, K: 298 – 1; 303 – 2б, 2в; 308 – 3б, 3в; 313 – 4б, 4в.



$$Q_{\text{Tau}} = [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \quad (4)$$

$$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] \quad (5)$$

Згідно з отриманими даними (наприклад, рис. 5), Tau у водних розчинах існує при $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} < 0,5$ переважно у вигляді цвітгер-іону (крива 2), подібно системам з гліцином [9], амінометасульфокислотою та її N-алкілованими похідними [10, 11, 14, 15]. Вміст аніону $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ (крива 1) прямо пропорційний відношенню $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}}$ відповідно до рівняння (6).

$$N_i = A_i + B_i \cdot C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} \quad (6)$$

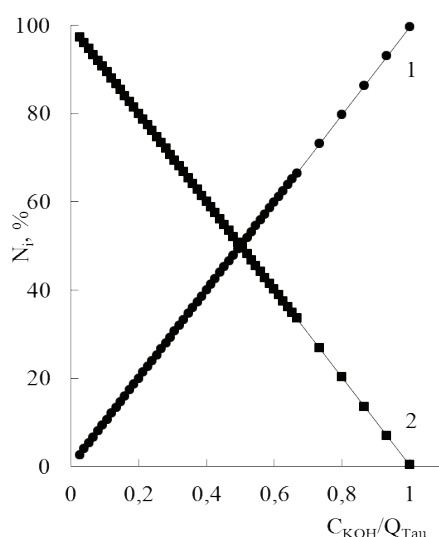


Рис. 5. Співвідношення різних форм компонентів у системі Tau – TauK – H₂O залежно від $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{TauK}}$ при 313 К. N_i – мольна частка.

Fig. 5. Ratio of various forms of components in the Tau – TauK – H₂O system as a function of $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{TauK}}$ at 313 K. N_i – molar fraction.

$$N_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{Tau}}};$$

$$N_2 = \frac{[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{Tau}}}.$$

Згідно з отриманими даними (наприклад, рис. 6) концентраційні залежності $[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] = f(Q_{\text{Tau}}/C_{\text{KOH}})$ описуються рівнянням виду (7). В свою чергу шляхом обробки експериментальних даних (рис. 1, 2) встановлено, що залежності $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} = f(\text{pH})$ описуються рівнянням виду (8), параметри яких наведено в табл. 1.

$$[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] = A_i + B_i \cdot Q_{\text{Tau}}/C_{\text{KOH}} \quad (7)$$

$$\lg(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}}) = A_i + B_i \cdot \text{pH} \quad (8)$$

Таблиця 1

Границі рН буферної дії та параметри рівнянь (7) і (8) для системи
 Тау – ТауК – Н₂О при $0,2 \leq C_{\text{КОН}}/C_{\text{Тау}} \leq 1,0$

Table 1

Buffer pH limits and parameters of (7) and (8) for
 Tau – TauK – H₂O system at $0,2 \leq C_{\text{КОН}}/C_{\text{Тау}} \leq 1,0$

Т, К	рН _{буф}	Рівняння (7)			Рівняння (8)		
		A _i	B _i	R ²	A _i	B _i	R ²
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,01 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$							
293	8,75–11,6	-0,6952	0,9881	0,999	–	–	–
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,03 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$							
303	7,95–9,40	-0,9986	1,0004	1	-6,5220	0,6930	0,9935
308	8,20–9,35	-0,9980	1,0006	1	-6,6343	0,7034	0,9928
313	8,20–9,30	-0,9976	1,0010	1	-6,4481	0,6828	0,9931
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,05 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$							
293	8,00–9,75	-0,9990	1,0000	1	-5,7740	0,5956	0,9966
298	8,50–10,60	-0,9987	1,0006	1	-7,8006	0,8023	0,9424
303	8,27–10,50	-0,9985	1,0005	1	-6,2696	0,6445	0,9759
308	8,15–9,95	-0,9976	1,0005	1	-6,5484	0,6809	0,9793
313	8,00–9,85	-0,9965	1,0003	1	-5,8457	0,6074	0,9875
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,06 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$							
298	8,30–9,65	-0,9995	1,0005	1	-8,2788	0,8616	0,9933
303	8,30–9,65	-0,9981	1,0004	1	-7,2976	0,7535	0,9829
308	8,30–9,65	-0,9973	1,0005	1	-6,6656	0,6838	0,9895
313	8,30–9,65	-0,9961	1,0006	1	-6,6131	0,6785	0,9924
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,07 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$							
298	8,25–9,45	-0,9990	1,0003	1	-7,6521	0,7897	0,9583
303	8,25–9,45	-0,9989	1,0005	1	-7,8879	0,8197	0,9558
308	8,25–9,45	-0,9977	1,0005	1	-6,8311	0,7015	0,9895
313	8,25–9,45	-0,9963	1,0005	1	-6,4205	0,6572	0,9944

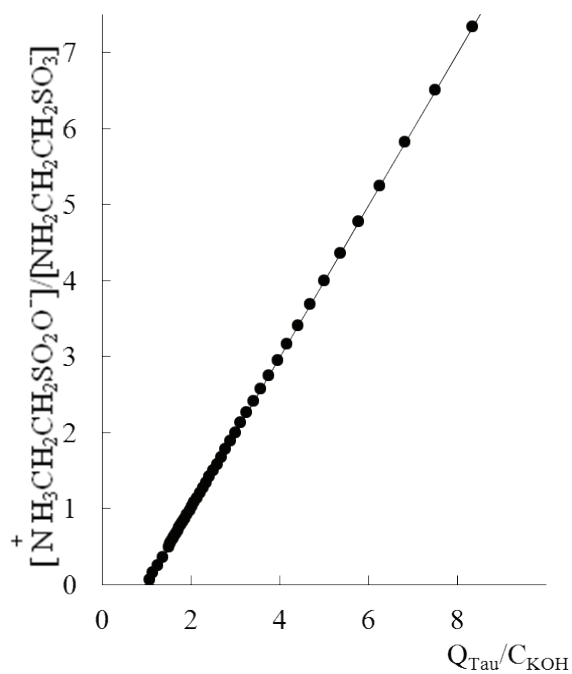


Рис. 6. Співвідношення різних форм компонентів у системі Тау – ТауК – H₂O залежно від $Q_{\text{Тau}}/C_{\text{КOH}}$ при 293 К.

Fig. 6. Ratio of various forms of components in the Tau – TauK – H₂O system as a function of $Q_{\text{Тau}}/C_{\text{КOH}}$ at 293 K.

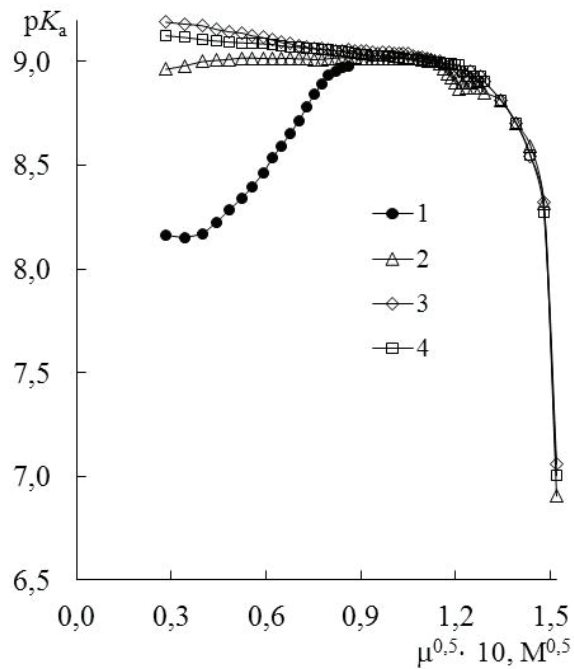


Рис. 7. Концентраційні залежності pK_a для Тау при $C_{\text{Тau}}^0 = 0,03$ М.

Fig. 7. pK_a concentration dependences for Tau at $C_{\text{Тau}}^0 = 0.03$ M.

T, K: 298 (1); 303 (2); 308 (3); 313.

Величини достовірності апроксимації ($R^2 \geq 0,98$) свідчать про задовільний характер кореляції за рівняннями (7) і (8). Значення вільного члена (A_i) рівняння (7) для всіх досліджених систем приблизно однакові та у більшості випадків ≈ -1 (табл. 1). Значення множника біля рН (B_i) також приблизно однакові та $\approx +1$, подібно [11]. Це свідчить про те, що при зменшенні співвідношення $Q_{\text{Tau}}/C_{\text{KOH}}$ аміноетансульфокислота із цвіттер-іонної форми переходять в аніонну (у вигляді солі) і при $Q_{\text{Tau}}/C_{\text{KOH}} = 1$ майже на 100% існують в останньому вигляді (рис. 5), подібно [11].

Чіткої температурної залежності коефіцієнтів A_i та B_i рівняння (8) не спостерігається, очевидно, через складні концентраційну і температурну залежності констант дисоціації Tau (наприклад, рис. 7), подібно [7, 8, 11].

Слід визначити, що коефіцієнти рівняння (8) A_i та B_i зв'язані між собою залежностями виду (9), параметри яких наведено в табл. 2.

$$B_i = \alpha_i + \beta_i \cdot A_i \quad (9)$$

Таблиця 2

Параметри рівнянь (9) для систем Tau – TauK – H₂O

Table 2

Equation (9) parameters for Tau – TauK – H₂O system

$C_{\text{Tau}}^0, \text{M}$	T, K	α_i	β_i	R^2
0,03	303–313	-0,0203	-0,1092	0,9873
0,05	293–313	0,0193	-0,1004	0,9983
0,06	298–313	0,8991	-0,0619	0,8774
0,07	293–313	-0,0483	-0,1098	0,9995

Концентраційна залежність іонної сили описується рівнянням (10), параметри якого наведено в табл. 3

$$\mu = A_i + B_i \cdot C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} \quad (10)$$

Коефіцієнти A_i та B_i рівняння (10) так само, як і значення іонної сили в ізоелектричній точці $\mu_{\text{i.t.}}$ (табл. 3) практично не залежать від температури у межах похибки для тієї ж самої серії C_{Tau}^0 та C_{KOH}^0 . При цьому концентраційні залежності $B_i = f(C_{\text{Tau}}^0)$ та $\mu_{\text{i.t.}} = f(C_{\text{Tau}}^0)$ описуються рівняннями виду (11) та (12).

$$B_i = 0,0054 + 0,5926 \cdot C_{\text{Tau}}^0 \quad (11)$$

$$\mu_{\text{i.t.}} = 0,0035 + 0,32263 \cdot C_{\text{Tau}}^0 \quad (12)$$

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи іонізації Tau (13).

$$K_{\text{Tau}} = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}, \quad (13)$$

$$\text{p}K_{\text{Tau}} = -\lg K_{\text{Tau}}. \quad (14)$$

Зона ефективної буферної дії розчину ($\text{pH}_{\text{бвф}}$) лежить в області рН, при якій $\frac{1}{10} \leq \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]} \leq \frac{10}{1}$ [16] (табл. 1). На основі оцінки границь рН

буферної дії аміноетансульфоїкислоти (табл. 1) виявлено, що за її допомогою можна підтримувати кислотність середовища в області вище фізіологічних значень рН у всьому інтервалі досліджених температур (293–313 К).

З підвищенням температури значення рН нижньої границі буферної дії для системи з $C_{\text{Tau}}^0 = 0,03$ М зростає, а для $C_{\text{Tau}}^0 = 0,05$ М зменшується. Значення рН верхньої границі буферної дії для систем з $C_{\text{Tau}}^0 = 0,03$ М та $0,05$ М зменшуються під час їх нагрівання. Границі рН буферної дії водних розчинів на основі $C_{\text{Tau}}^0 = 0,06$ М та $0,07$ М від температури не залежать.

Підвищення концентрацій аміноетансульфоїкислоти (табл. 1) призводить до зсуву границь рН буферної дії системи $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ в кислу область при 298 К.

Буферна сміть розчину (π , М) визначається числом еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати для того, щоб змінити рН на одиницю [16–19]:

$$\pi = \frac{dC}{d\text{pH}} \quad (15)$$

де dC – число молей доданої основи (OH^-), що спричинило численно рівне збільшення концентрації основи ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$) за рахунок присутньої у розчині спряженої кислоти ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$), згідно:



Згідно даним, поданим на рис. 1–4, залежності $C_{\text{KOH}} = f(\text{pH})$ описуються рівнянням виду (17), параметри котрого наведено у табл. 4.

$$C_{\text{KOH}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 \quad (17)$$

Слід зазначити, що, подібно [11], згідно з даними табл. 4 для систем із $C_{\text{Tau}}^0 \geq 0,03$ при $0,5 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{Tau}}^0 \leq 1,0$ константи рівняння (17) A_i та B_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (18), наведеними на рис. 8.

$$B_i = -0,1292 - 0,2146 \cdot A_i; R^2 = 0,9934; n = 22 \quad (18)$$

Для систем з $C_{\text{Tau}}^0 \geq 0,06$ константа C_i рівняння (17) при підвищених температурах приймає нульове значення.

Таблиця 3

Значення $pK_{i.t.}$, $\mu_{i.t.}$ та параметри рівнянь (10) для системи
 Тау – ТауК – Н₂О при $0,2 \leq C_{\text{КОН}}/C_{\text{Тау}} \leq 1,0$

Table 3

$pK_{i.t.}$, $\mu_{i.t.}$ value and equation (10) parameters
 for system Тау – ТауК – Н₂О at $0,2 \leq C_{\text{КОН}}/C_{\text{Тау}} \leq 1,0$

T, K	$pK_{i.t.}$	$\mu_{i.t.}$, M	$A_i \cdot 10^3$	$B_i \cdot 10^3$	R ²
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,03 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$					
293	9,15	0,01302	1,7119	22,205	0,9962
298	8,96	0,01302	1,7119	22,205	0,9962
303	8,98	0,01301	1,7119	22,205	0,9962
308	8,97	0,01300	1,7119	22,205	0,9962
313	8,96	0,01298	1,7119	22,205	0,9962
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,05 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$					
293	9,13	0,01991	1,9937	36,558	0,9983
298	9,40	0,01988	1,9937	36,558	0,9983
303	9,30	0,01987	1,9937	36,558	0,9983
308	9,15	0,01987	1,9937	36,558	0,9983
313	9,08	0,01986	1,9937	36,558	0,9983
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,06 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$					
298	9,30	0,02308	2,6472	41,590	0,9980
303	9,30	0,02308	2,6472	41,590	0,9980
308	9,30	0,02308	2,6472	41,590	0,9980
313	9,30	0,02308	2,6472	41,590	0,9980
$C_{\text{Тау}}^0 = 0,07 \text{ M}; C_{\text{КОН}}^0 = 0,10 \text{ M}$					
298	9,43	0,02583	3,4598	45,578	0,9980
303	9,33	0,02582	3,4598	45,578	0,9980
308	9,33	0,02579	3,4598	45,578	0,9980
313	9,33	0,02576	3,4598	45,578	0,9980

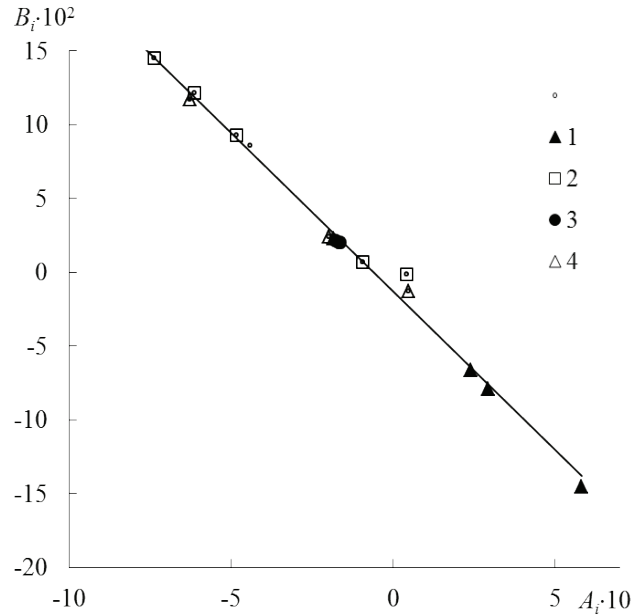


Рис. 8. Взаємні залежності коефіцієнтів рівняння (12) для систем Тау – ТауК – Н₂О при $0,5 \leq C_{\text{КОН}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1,0$.

Fig. 8. Mutual dependences of equation (12) coefficients for Тау – ТауК – Н₂О system at $0,5 \leq C_{\text{КОН}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1,0$.

$C_{\text{Тау}}^0$: 0,03 М(1); 0,05 М (2); 0,06 М (3); 0,07 М (4).

Для системи із $C_{\text{Тау}}^0 = 0,01$ М при $0,5 \leq C_{\text{КОН}}/Q_{\text{Тау}} \leq 1,0$ A_i , B_i та C_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (19) та (20) при 298–313 К.

$$B_i = -0,011 - 0,0167 \cdot A_i; R^2 = 0,9998; n = 4 \quad (19)$$

$$C_i = (1,035 + 0,6897 \cdot A_i) \cdot 10^{-2}; R^2 = 0,9998; n = 4 \quad (20)$$

Шляхом диференціювання рівняння (11) отримали вирази для визначення буферної ємності у системах Тау – ТауК – Н₂О (рівняння 9).

$$\pi = \frac{dC_{\text{КОН}}}{d\text{pH}} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH} \quad (21)$$

Отримані результати для досліджених систем представлено на рис. 9, 10.

Таблиця 4

Параметри рівняння (17) для системи Tau – TauK – H₂O

Table 4

Equation (17) parameters for Tau – TauK – H₂O system

$0,5 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} \leq 1,0$					$1,0 < C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} \leq 2,0$			
	$A_i \cdot 10$	$B_i \cdot 10^2$	$C_i \cdot 10^3$	R^2	A_i	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	R^2
$C_{\text{Tau}}^0 = 0,01 \text{ M}; C_{\text{KOH}}^0 = 0,10 \text{ M}$								
293	3,190	-6,3356	0,3166	0,9977	2,0657	-3,6816	1,6465	0,9963
298	9,366	-1,6742	7,488	0,9879	1,7244	-3,0303	1,3311	0,9731
303	6,164	-1,1468	5,337	0,9944	2,7716	-4,7164	2,0119	0,9816
308	5,705	-1,0597	4,939	0,9968	8,3437	-1,5941	0,7568	0,9930
313	5,378	-1,0069	4,733	0,9941	1,3110	-2,3868	1,0875	0,9954
$C_{\text{Tau}}^0 = 0,03 \text{ M}; C_{\text{KOH}}^0 = 0,10 \text{ M}$								
293	-4,406	8,5963	3,979	0,9896	–	–	–	–
298	5,821	-14,524	9,127	0,9862	–	–	–	–
303	2,385	-6,6471	4,608	0,9897	–	–	–	–
308	2,928	-7,9123	5,339	0,9931	–	–	–	–
313	5,306	-1,3268	8,353	0,9950	–	–	–	–
$C_{\text{Tau}}^0 = 0,05 \text{ M}; C_{\text{KOH}}^0 = 0,10 \text{ M}$								
293	-0,936	0,7067	0,575	0,9885	–	–	–	–
298	-7,382	14,506	0,686	0,9918	–	–	–	–
303	-6,142	12,154	5,735	0,9833	–	–	–	–
308	-4,848	9,3208	4,181	0,9830	–	–	–	–
313	0,422	-0,1372	1,442	0,9931	–	–	–	–
$C_{\text{Tau}}^0 = 0,06 \text{ M}; C_{\text{KOH}}^0 = 0,10 \text{ M}$								
298	-8,812	17,36	8,218	0,9749	–	–	–	–
303	-1,778	2,150	0	0,9902	–	–	–	–
308	-1,679	2,041	0	0,9893	–	–	–	–
313	-1,652	2,014	0	0,9891	–	–	–	–
$C_{\text{Tau}}^0 = 0,07 \text{ M}; C_{\text{KOH}}^0 = 0,10 \text{ M}$								
298	-6,288	11,70	-5,041	0,9759	–	–	–	–
303	0,467	-1,274	1,188	0,9979	–	–	–	–
308	-1,983	2,402	0	0,9918	–	–	–	–
313	-1,853	2,262	0	0,9925	–	–	–	–

Згідно з отриманими даними (рис. 9, 10), зі збільшенням співвідношення $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}}$ буферна ємність системи $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$ для систем $C_{\text{Tau}}^0 = 0,01 \div 0,03 \text{ M}$ зростає в області температур $298 \div 313 \text{ K}$ при $0,2 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} \leq 1,0$. При $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} = 1,0$ ($C_{\text{Tau}}^0 = 0,01 \text{ M}$) значення π різко зменшується внаслідок гідролітичних перетворень в досліджуваній системі. Для систем з $C_{\text{Tau}}^0 = 0,05 \text{ M}$ (при $293 \div 313 \text{ K}$), $0,06 \text{ M}$ (при $303 \div 313 \text{ K}$), та $0,07 \text{ M}$ (при $308 \div 313 \text{ K}$) буферна ємність системи $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$ практично не залежить від співвідношення $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}}$ у досліджуваному концентраційному діапазоні. Крім того, буферна ємність системи $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$ у декілька разів вища за буферні ємності систем $\text{YAMSA} - \text{YAMSK} - \text{H}_2\text{O}$ [11].

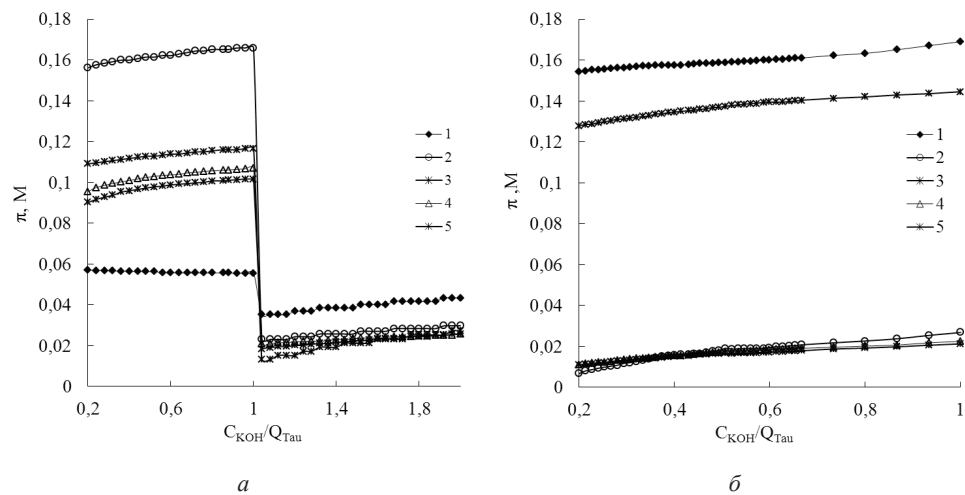


Рис. 9. Концентраційні залежності буферної ємності в системі $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 9. Buffer capacity concentration dependences in $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$ system.

$C_{\text{Tau}}^0 = 0,01 \text{ M}$ (а), $0,03 \text{ M}$ (б). Т, К: 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

Подібно до систем $\text{YAMSA} - \text{YAMSK} - \text{H}_2\text{O}$ [11], чіткої температурної залежності π для досліджених систем не спостерігається через складні залежності $pK_a = f(T)$ та $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] = f(\text{pH}, T)$ для досліджуваної аміносульфо кислоти. Залежність $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] = f(\text{pH})$ можна отримати шляхом комбінації лінійного (7) та логарифмічного (8) рівнянь, описаних вище.

Отримані дані щодо буферної ємності системи $\text{Tau} - \text{TauK} - \text{H}_2\text{O}$ рекомендується використовувати у хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях, дані щодо кислотно-основних характеристик вивчених розчинів – при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих газів (CO_2 та SO_2).

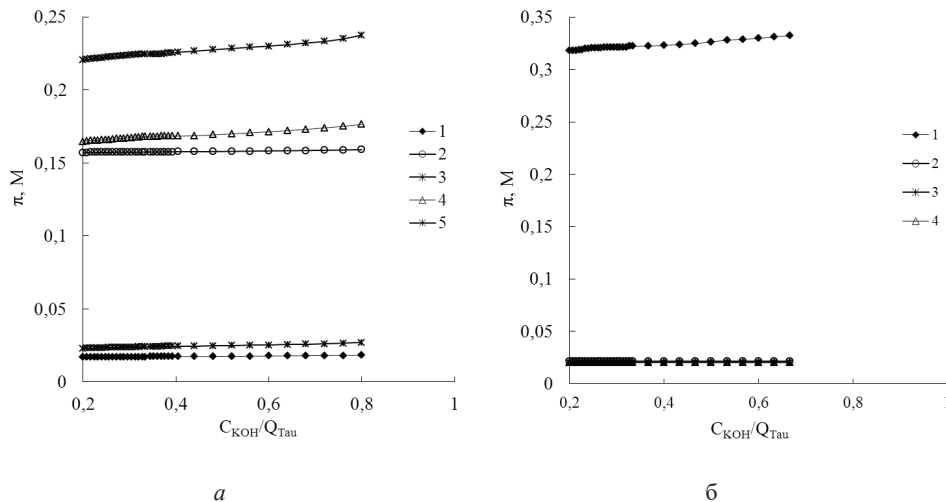


Рис. 10. Концентраційні залежності буферної ємності в системі Tau – TauK – H₂O.

Fig. 10. Buffer capacity concentration dependences in Tau – TauK – H₂O system.

$C_{\text{Tau}}^0 = 0,05 \text{ M (a)}, 0,06 \text{ M (б)}$. T, K: 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Schuller-Levis G.B., Park E. Taurine: new implications for an old amino acid. // *TFEMS Microbiol. Letts.* – 2003. – Vol. 226, N2. – P. 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(03\)00611-6](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(03)00611-6).
2. Nakada T., Hida K., Kwee I. L. Brain pH and lactic acidosis: quantitative analysis of taurine effect. // *Neuroscience Res.* – 1992. – Vol. 15, N1–2. – P. 115–123. [https://doi.org/10.1016/0168-0102\(92\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0168-0102(92)90024-7)
3. Ripps H., Shen W. Review: Taurine: A “very essential” amino acid // *Mol. Vision.* – 2012. – Vol. 18. – P. 2673–2686.
4. Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F., Feron P.H.M. Kinetics of the reaction of CO₂ with aqueous potassium salt of taurine and glycine. // *AIChE J.* – 2003. – Vol. 49, N1. – P. 203–213. <https://doi.org/10.1002/aic.690490118>
5. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid. // *Can. J. Chem.* – 1988. – Vol. 66, N12. – P. 3038–3043. <https://doi.org/10.1139/v88-470>
6. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good’s Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11. // *Analyt. Biochem.* – 1997. – Vol. 253, N1. – P. 50–56. <https://doi.org/10.1006/abio.1997.2349>
7. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминометансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
8. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К. // *Журн. физич. химии.* – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79–82. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
9. Хома Р.Є., Чеботарев А.Н., Будько Л.С., Осадчий Л.Т. Буферні розчини на основі гліцину. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 109–122. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551)
10. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Осадчий Л.Т., Водзинский С.В., Топоров С.В. Кислотно-основные свойства N-н-пропил, N-н-бутил и N-н-гептил производных аминометансульфокислоты. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 122–136. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158502](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502)

11. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. Аминометансульфонатная и алкиламинометансульфонатные буферные системы. // Укр. хім. журн.– 2019.– Т. 85, № 9.– С. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
12. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotarev A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. Electrochemical properties of aqueous solutions sodium aminomethanesulfonates. // Укр. хім. журн.– 2020.– Т. 86, № 11.– С. 51–64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
13. Atagi L.M., Over D.E., McAlister D.R., Mayer J.M. On the mechanism of oxygen-atom or nitrene-group transfer in reactions of epoxides and aziridines with tungsten(II) compounds. // J. Am. Chem. Soc.– 1991.– Vol. 113, N3.– P. 870–874. <https://doi.org/10.1021/ja00003a021>
14. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминометансульфокислота – вода. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013.– Т. 18, № 3.– С. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
15. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминометансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013.– Т. 18, № 4.– С. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
16. Harvey D. T. Modern analytical chemistry. DePauw University, 2000.– P. 167–171.
17. Urbansky E.T., Schock M.R. Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity. // J. Chem. Educ.– 2000.– Vol. 77, N12.– P. 1640–1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
18. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. London: Springer, 1974.– 176 p.
19. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria. // Critical Rev. Anal. Chem.– 2007.– Vol. 37, N4.– P. 269–301. <https://doi.org/10.1080/10408340701266238>

Стаття надійшла до редакції 25.01.2021

Т. С. Беньковська^{1,2}, Р. Е. Хома^{1,2*}, А. Н. Чеботарев²,
А. А.-А. Эннан¹, Л. Т. Осадчий¹

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082;

*email: rek@onu.edu.ua

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ТАУРИНА

Осуществлено рН, редокс и кондуктометрическое исследования кислотно-основного взаимодействия в системе $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ при 293–313 К; определены границы рН буферного действия и произведена оценка буферной емкости. Определен компонентный состав системы при 293–313 К. Обнаружены концентрационные и температурные зависимости ионной силы исследованной системы и констант кислотно-основной диссоциации по второй ступени таурина. Установлено влияние концентраций компонентов и температуры на границы рН буферного действия и буферную емкость.

Ключевые слова: таурин, водные растворы, буферная емкость.

T. S. Ben'kovs'ka¹, R. E. Khoma^{1,2*}, A. N. Chebotaryov¹,

A. A.-A. Ennan¹, L. T. Osadchiy¹

¹Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

²Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

BUFFER SOLUTIONS BASED ON TAURINE

The acid-base interaction in the aminoethanesulfonic acid (taurine, Tau) – potassium aminoethanesulfonate – water system was studied by pH-, redox- and conductometric methods in the temperature range 293–313 K. The ion-molecular composition of $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ system was calculated.

It is shown aminoethanesulfonic acid in aqueous solutions to exist at the ratio $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}} < 0.5$ mainly in the zwitterion form similar to systems with glycine, aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. The content of the aminoethanesulfonate anion is directly proportional to the $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Gly}}$ ratio.

The studied system ionic strength and acid-base dissociation constant for the second stage of the aminoethanesulfonic acid concentration and temperature dependences were determined.

The ionic strength values at the isoelectric point ($\mu_{i,p}$) are directly proportional to C_{Tau}^0 and practically do not depend on the temperature within the error for the same series C_{Tau}^0 and C_{KOH}^0 .

The pH limits of the buffer action are determined and the buffer capacity of these systems is estimated. It has been established that effective buffer zones of Tau aqueous solutions can to maintain acidity in the higher than physiological pH range at temperature range 293–313 K. The buffer capacity of $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ system exceeds the analogous values of $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ (Y = H, CH₃, CH₂CH₂OH, C(CH₃)₂, and C₂H₅C₆H₅) systems.

The obtained data on the buffer capacity of the aminoethanesulfonic acid – potassium aminoethanesulfonate – water system can be used in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, and the acidity data of the solutions studied can simulate the chemisorption of acid gases (carbon and sulfur dioxides).

Keywords: taurine, aqueous solutions, buffer capacity.

REFERENCES

1. Schuller-Levis G.B., Park E. *Taurine: new implications for an old amino acid*. *TFEMS Microbiol. Letts.*, 2003, vol. 226, no 2, pp. 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(03\)00611-6](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(03)00611-6).
2. Nakada T., Hida K., Kwee I. L. *Brain pH and lactic acidosis: quantitative analysis of taurine effect*. *Neuroscience Res.*, 1992, vol. 15, no 1–2, pp. 115–123. [https://doi.org/10.1016/0168-0102\(92\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0168-0102(92)90024-7)
3. Ripps H., Shen W. *Review: Taurine: A "very essential" amino acid*. *Mol. Vision.*, 2012, vol. 18, pp. 2673–2686.
4. Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F., Feron P.H.M. *Kinetics of the reaction of CO₂ with aqueous potassium salt of taurine and glycine*. *AIChE J.*, 2003, vol. 49, no 1, pp. 203–213. <https://doi.org/10.1002/aic.690490118>
5. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. *Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid*. *Can. J. Chem.* 1988, vol. 66, no 12, pp. 3038–3043. <https://doi.org/10.1139/v88-470>
6. Yu Q., Kandedgedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. *Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11*. *Analyt. Biochem.*, 1997, vol. 253, no 1, pp. 50–56. <https://doi.org/10.1006/abio.1997.2349>

7. Khoma R.E., Osadchiy L. T., Dlubovskiy R. M. *Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers*. 2015, vol. 20, no 3, pp. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
8. Khoma R. E. *Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulphonic acid and its N-substituted derivatives in aqueous solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem. 2017, vol. 91, no 1, pp. 76–79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
9. Khoma R. E. Chebotaryov A. N., Bud'ko L.S., Osadchiy L. T. *Buffer solutions based on glycine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 109–122. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551) (in Ukrainian)
10. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Osadchiy L. T., Vodzinskiy S. V., Toporov S.V. *Acid-base properties of aminomethanesulphonic acid N-n-propyl, N-n-butyl and N-n-heptyl derivatives*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 122–136. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158502](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502) (in Russian)
11. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. *Aminomethanesulphonic and alkylaminomethanesulphonic buffer systems*. Ukr. Chem. J., 2019, vol. 85, no 9, pp. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16> (in Russian)
12. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotarev A. N., Vodzinskii S. V., Dlubovskii R. M., Toporov S. V. *Electrochemical properties of aqueous solutions sodium aminomethanesulfonates*. Ukr. Chem. J., 2020, vol. 86, no 11, pp. 51–64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
13. Atagi L.M., Over D.E., McAlister D.R., Mayer J.M. *On the mechanism of oxygen-atom or nitrene-group transfer in reactions of epoxides and aziridines with tungsten(II) compounds*. J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, no 3, pp. 870–874. <https://doi.org/10.1021/ja00003a021>
14. Khoma R. E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
15. Khoma R. E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
16. Harvey D. T. *Modern analytical chemistry*. DePauw University, 2000, pp. 167–171.
17. Urbansky E.T., Schock M. R. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity*. J. Chem. Educ., 2000, vol. 77, no 12, pp. 1640–1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
18. Perrin D.D., Dempsey B. *Buffers for pH and Metal Ion Control*. London, Springer, 1974, 176 p.
19. Asuero A. *Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria*. Critical Rev. Anal. Chem., 2007, vol. 37, no 4, pp. 269–301. <https://doi.org/10.1080/10408340701266238>