

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БЕНЬКОВСЬКА ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА

УДК 546.224-31:547.477.1:547.233

ДИСЕРТАЦІЯ

**КИСЛОТНО-ОСНОВНА ВЗАЄМОДІЯ ПРИ ХЕМОСОРБЦІЇ
ДІОКСИДУ СІРКИ ЦИТРАТНИМИ БУФЕРНИМИ СИСТЕМАМИ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.С. Беньковська

Науковий керівник Хома Руслан Євгенійович, доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2026

АНОТАЦІЯ

Беньковська Т.С. Кислотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки цитратними буферними системами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, 2026.

Дисертацію присвячено вивченню фізико-хімічних процесів при взаємодії діоксиду сірки з компонентами цитратних буферних розчинів залежно від їх складу і температури, а також встановленню факторів, що визначають природу, склад, будову та властивості утворених продуктів.

Як прекурсори використовувались лимонна кислота, цитрат натрію, моноетаноламін, поліетиленполіамін, кислотно-основні індикатори (азолітмін, алізарин, бромкрезоловий зелений, бромксиленоловий синій, бромфеноловий синій, конго червоний, ксиленоловий оранжевий, лакмоїд, метиловий червоний, тропеолін О, тропеолін ОО, тропеолін ООО та феноловий червоний).

Вперше за результатами прямих рН-, кондукто- та денситометричного аналізів встановлено вплив катіону (на прикладі натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію) та температури на йон-молекулярний склад, кислотно-основні, електрохімічні та структурні характеристики цитратних буферних розчинів. Показано, що додавання моноетаноламіну, на відміну від цитрату натрію, у водний розчин лимонної кислоти призводить до структурування буферної системи. Введення у вказаний водний розчин поліетиленполіаміну призводить до більш сильнішого структурування. При одному й тому ж сумарному вмісті цитратів значення питомої електропровідності буферних розчинів падає в ряду катіонів: $\text{Na}^+ > \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}$. Це зумовлено рухливістю катіонів, утворенням Н-зв'язуваних катіон-молекулярних комплексів та йонних асоціатів. Встановлено, що на значення концентраційних та тер-

модинамічних констант утворення йон-молекулярного комплексу $\{N^+H_3CH_2-CH_2OH\}\{HOC_3H_4(COOH)_3\}$ та іонних асоціатів (гідроксидату моноетаноламонію та цитрату моноетаноламонію) температура практично не впливає.

Вперше з використанням даних рН-, редокс- та кондуктометрії у варіанті газового хронометричного титрування встановлено особливості хемосорбції SO_2 модельними розчинами цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також буферними розчинами цитрату моноетаноламонію – моноетаноламін та цитрату поліетиленполіамонію – поліетиленполіамін при дев'яти температурах (273 ÷ 313 К). На основі математичного моделювання вперше отримано несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад та відносну стійкість моноетаноламонієвих цитратів, гідроксидатів, дигідроксидатів та сульфідів у двох буферних системах при семи температурах (283 ÷ 313 К). Показано, що додавання лимонної кислоти у розчини діоксид сірки – моноетаноламін – вода призводить до зміни їх йон-молекулярного складу, проте практично не чинить жодного впливу на відносну стійкість моноетаноламонійних сульфідів.

На основі аналізу даних рН- та кондуктометрії відзначено однотипність зміни кислотно-основних та електрохімічних характеристик буферних розчинів на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію при хемосорбції ними діоксиду сірки.

Вперше синтезовано 3 нових Н-зв'язаних комплексів між подвійними сольовими іонними рідинами (гідросульфід-дигідроксидатом моноетаноламонію або гідросульфід-гідроксидатом моноетаноламонію) і молекулярними компонентами (діоксид сірки, лимонна кислота та вода). Методами елементного аналізу, ІЧ-, 1H , ^{13}C ЯМР та мас-спектрометрії вихідних сполук та продуктів реакцій у розчинах діоксид сірки – цитрат (гідроксидат, дигідроксидат) моноетаноламонію – вода, а також співставлення з даними літератури зроблено висновок про їх склад та будову. Кисотно-основні перетворення при зв'язуванні SO_2 цитратами моноетаноламонію супроводжуються посиленням міжмолекулярних Н-зв'язків у продуктах реакцій порівняно із вихідними солями.

Розглянуто два основних напрямки збільшення ефективності хемосорбційних матеріалів щодо SO_2 : збільшення кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці на поверхні носія за рахунок утворення додаткових міжмолекулярних (міжйонних) Н-зв'язків та зростання стехіометричного співвідношення гідросульфід/сульфід у кінцевих продуктах процесу хемосорбції. Введення до складу просочуючих розчинів на основі моноетаноламіну органічних кислот (зокрема, лимонної), що впливають на рН поверхневої водної плівки нанесених хемосорбентів, сприяє переведенню механізму поглинання діоксиду сірки на гідросульфідний (піросульфідний) маршрут.

Вперше показано, що послідовність додавання реагентів при приготуванні цитратно-моноетаноламонійних буферних розчинів суттєво впливає на їх компонентний іон-молекулярний склад, кислотно-основні властивості, на відміну від цитратних ($\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$ – $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3$) та цитратно-поліетиленполіамонійних. Вказане також чинить дію на фізичну та хімічну адсорбцію SO_2 та NH_3 зразками імпрегнованих волокнистих хемосорбентів на основі перших буферних розчинів в статичних та динамічних умовах, а також колориметричні характеристики початкових та “спрацьованих” за вказаними газами зразків індикаторних хемосорбентів.

Відзначено явище негативного гістерезису при адсорбції-десорбції пари води зразками цитратно-моноетаноламонійних хемосорбентів за рахунок специфічного перегрупування Н-зв'язків. Показано можливість адсорбції діоксиду сірки цими зразками навіть в абсолютно “сухих” умовах, у відсутності “вільної” води. Відзначена конкуруюча адсорбція H_2O та SO_2 поверхнею цитратно-моноетаноламонійних хемосорбентів.

На основі даних цифрової колориметрії встановлено особливості кислотно-основної поведінки індикаторних хемосорбентів на основі цитратних солей та буферних систем при “спрацьовуванні” за діоксидом сірки. Встановлено, що забарвлення більшості вихідних зразків зазначених хемосорбентів відмінне від забарвлення класичних бренстедівських основ і суттєво залежить не лише від будови кислотно-основних індикаторів, а й від природи буферних компонентів,

що входять до їх складу. Це зумовлено специфічними взаємодіями між аніонами $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$, амонійними катіонами та аніонними формами індикаторів. Встановлені кореляції дозволяють прогнозувати колориметричну поведінку хемосорбентів (на основі цитратних солей та буферних сумішей) діоксиду сірки з пасивною індикацією моменту “спрацьовування” поглинальної ємності. Встановлені закономірності планується використовувати в подальшому при розробці хемосорбентів кислих газів з активною індикацією “спрацьовування”.

Показано, що цитрат-аніони за рахунок конкурентної реакції із іонами гідроксонію перешкоджають його зв'язуванню із аніонними формами кислотно-основних індикаторів, що не дозволяє візуально зафіксувати момент “спрацьовування” за діоксидом сірки індикаторних хемосорбентів на основі цитрату натрію. Катіони ж $\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ за рахунок Н-зв'язування із аніонами $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$ утворюють йонні квартети, що сприяє візуальній фіксації моменту “спрацьовування”.

Вперше виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO_2 . Розроблені імпрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти для уловлення SO_2 та NH_3 впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів.

Результати цієї роботи використовуються в освітньому процесі кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації при підготовці здобувачів за спеціальністю ЕЗ/102 «Хімія» (магістри, PhD) у лекціях і лабораторному практикумі з обов'язкової («Хімічна наука: вплив новітніх задач та тенденцій») та вибіркового («Газовий аналіз» та «Електрохімічні методи аналізу речовин») дисциплін.

Ключові слова: діоксид сірки, цитратні буферні розчини, іон-молекулярні рівноваги, іонна асоціація, комплексоутворення, хемосорбція, математичне моделювання, синтез, іонні рідини, спектроскопія, адсорбція, індикація “спрацьовування”, кислотно-основна взаємодія.

SUMMARY

Bienkovska T.S. Acid-base interactions in the chemisorption of sulfur dioxide by citrate buffer systems. – Qualification scientific work on the right of manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy Degree in Chemistry, Speciality 102 “Chemistry”. – I. I. Mechnikov Odesa National University, Odesa 2026.

The dissertation focuses on the investigation of physicochemical processes occurring during the interaction of sulfur dioxide with the components of citrate buffer systems as a function of their composition and temperature, and on identifying the factors that determine the nature, composition, structure, and properties of the resulting products.

Citric acid, sodium citrate, monoethanolamine, polyethylenepolyamine, and acid-base indicators (azolitmine, alizarin, bromocresol green, bromoxyleneol blue, bromophenol blue, Congo red, xylenol orange, lacmoid, methyl red, tropeolin O, tropeolin OO, tropeolin OOO, and phenol red) were used as precursors.

For the first time, the influence of cations (such as sodium, monoethanolammonium, and polyethylenepolyammonium) and temperature on the ionic and molecular composition, as well as the acid–base, electrochemical, and structural properties of citrate buffer solutions, was established using direct pH measurements, conductometric methods, and densitometric analysis. It was demonstrated that the addition of monoethanolamine to an aqueous citric acid solution, in contrast to sodium citrate, promotes the structuring of the buffer system. The introduction of polyethylenepolyamine into this solution leads to an even more pronounced structuring effect. At the same total citrate concentration, the specific electrical conductivity of the buffer solutions decreases in the following cation series: $\text{Na}^+ > {}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > {}^+\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+)_k\text{H}$. This effect can be explained by differences in cation mobility and by the formation of hydrogen-bonded cation-molecular complexes and ionic associates. It was established that the values of the concentration and thermodynamic constants of the formation of the ion-molecular complex $\{^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}$ and ionic associates (monoethanolammoni-

um hydrocitate and monoethanolammonium citrate) are practically not affected by temperature.

For the first time, using pH-metric, redox, and conductometric data obtained by the gas chrometric titration method, the features of SO₂ chemisorption by model solutions of sodium, monoethanolammonium, and polyethylenepolyammonium citrates, as well as by buffer solutions of monoethanolammonium citrate–monoethanolamine and polyethylenepolyammonium citrate, were established over a temperature range of 273 ÷ 313 K.

Based on mathematical modeling, consistent and objective information was obtained for the first time on the composition and relative stability of monoethanolammonium citrates, hydrocitrates, dihydrocitrates, and sulfites in two buffer systems within the temperature range of 283 ÷ 313 K.

It was demonstrated that the addition of citric acid to sulfur dioxide–monoethanolamine–water solutions leads to changes in their ionic-molecular composition, while having virtually no effect on the relative stability of monoethanolammonium sulfites.

Analysis of pH-metric and conductometric data revealed a consistent change in the acid-base and electrochemical characteristics of buffer solutions based on sodium, monoethanolammonium, and polyethylenepolyammonium citrates during sulfur dioxide chemisorption.

For the first time, three new hydrogen-bonded complexes formed between double-salt ionic liquids (monoethanolammonium hydrosulfite–dihydrocitate or monoethanolammonium hydrosulfite–hydrocitate) and molecular components (sulfur dioxide, citric acid, and water) were synthesized. Based on elemental analysis, IR, ¹H, ¹³C NMR spectroscopy, and mass spectrometry of the initial compounds and reaction products in sulfur dioxide–monoethanolammonium citrate (hydrocitate, dihydrocitate)–water solutions, as well as comparison with literature data, conclusions were drawn regarding their composition and structure. Acid–base transformations occurring during the binding of SO₂ by monoethanolammonium citrates are accompanied

by an increase in intermolecular hydrogen bonding in the reaction products compared with the initial salts.

Two main approaches to improving the efficiency of chemisorption materials toward SO_2 are considered: increasing the number of chemically active components in the liquid film on the IFCS surface through the formation of additional intermolecular (interionic) hydrogen bonds and increasing the stoichiometric ratio of hydrosulfite to sulfite in the final products of the chemisorption process. The introduction of organic acids (in particular, citric acid) into monoethanolamine-based impregnating solutions, which influence the pH of the surface water film of the applied chemisorbents, promotes a shift in the sulfur dioxide absorption mechanism toward the hydrosulfite (pyrosulfite) pathway.

It is shown for the first time that the sequence of reagent addition in the preparation of citrate-monoethanolammonium buffer solutions significantly affects their component ion-molecular composition, acid-base properties, in contrast to citrate ($\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3$) and citrate-polyethylenepolyammonium. This also affects the physical and chemical adsorption of SO_2 and NH_3 by samples of impregnated fibrous chemisorbents based on the first buffer solutions under static and dynamic conditions, as well as colorimetric characteristics of the initial and “re-sponded” by the specified gases of the indicator chemisorbent samples.

The phenomenon of negative hysteresis during the adsorption-desorption of water vapor by samples of citrate-monoethanolamine chemisorbents due to the specific rearrangement of H-bonds was noted. The possibility of sulfur dioxide adsorption by these samples was shown even in absolutely “dry” conditions, in the absence of “free” water. The competing adsorption of H_2O and SO_2 by the surface of citrate-monoethanolamine chemisorbents was noted.

Based on digital colorimetry data, the features of the acid-base behavior of indicator chemisorbents based on citrate salts and buffer systems upon exposure to sulfur dioxide were established. It was found that the color of most of the initial samples of these chemisorbents differs from that of classical Brønsted bases and depends significantly not only on the structure of the acid-base indicators but also on the nature

of the buffer components included in their composition. This behavior is attributed to specific interactions between the anions $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$, ammonium cations, and the anionic forms of the indicators. The established correlations make it possible to predict the colorimetric behavior of chemisorbents for sulfur dioxide based on citrate salts and buffer mixtures, with passive indication of the moment at which the absorption capacity is exhausted. The revealed regularities are expected to be used in the future for the development of chemisorbents for acidic gases with active indication of the exhaustion of absorption capacity.

It is shown that citrate anions, due to the competitive reaction with hydroxonium ions, prevent its binding to anionic forms of acid-base indicators, which does not allow to visually record the moment of “responded” of indicator chemisorbents based on sodium citrate by sulfur dioxide. The cations $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, due to H-bonding with anions $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$, form ionic quartets, which contributes to the visual recording of the moment of “responded”.

For the first time, the correlations discovered may be useful in the development of methods for sanitary air purification from SO_2 . The developed impregnated fibrous chemisorbents-ampholytes for capturing SO_2 and NH_3 have been implemented in practice and are used for the manufacture of anti-gas elements of lightweight gas-dust protective respirators.

The results of this work are used in the educational process at the Department of Analytical and Toxicological Chemistry of the Faculty of Chemistry and Pharmacy in the training of students in the specialty E3/102 “Chemistry” (Master’s and PhD levels). They are incorporated into lectures and laboratory classes within both the compulsory course “Chemical Science: The Impact of New Problems and Trends” and the elective courses “Gas Analysis” and “Electrochemical Methods of Substance Analysis”.

Key words: sulfur dioxide, citrate buffer solutions, ion-molecular equilibrium, ionic association, complexation, chemisorption, mathematical modeling, synthesis, ionic liquids, spectroscopy, adsorption, “responded” indication, acid-base interaction.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Хома, Р.Є., Еннан, А.А.-А., **Бєньковська, Т.С.**, Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Менчук К.В. (2021). Кислотно-основні властивості системи моноетаноламін – тропеолін ООО – вода в присутності HCl, HClO₄, H₂SO₄ та SO₂. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 26(4), 26-38. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248292](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292)
2. Khoma, R.E., Ennan, A.A.-A., **Bienkovska, T.S.**, Dlubovskii, R.M., Vodzinskii, S.V., Mykhailova, T.V. (2022). The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. *Укр. хім. журн.*, 87(1), 35-48. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
3. Еннан, А.А.А., Хома, Р.Є., Длубовський, Р.М., Захаренко, Ю.С., **Бєньковська, Т.С.**, Книш, І.М. (2022). Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 2022, 27(1), 5-30. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
4. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2022). Кислотно-основні властивості систем SO₂ – Am (KOH) – Тропеолін ООО – H₂O (Am – етаноламіни, морфолін). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 27(3), 43-52. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268625](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625)
5. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Осадчий, Л.Т., Ішков, Ю.В. (2023). Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – цитрат натрію – вода. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28 (2), 33-42. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600)
6. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2024). Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. *J. Chem. Technol.*, 32(1), 30-42. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412> (**Scopus, Q4**)

7. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.** (2024). Адсорбція пари води, діоксиду сірки та аміаку волокнистим матеріалом, імпрегнованим цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 29(2), 101-116. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322135)
8. Khoma, R.E., Tsyganenko, K.V., **Bienkovska T.S.**, Ishkov, Yu.V., Vodzinskii S.V. (2025). Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability. *Ukr. Chem. J.*, 91(3), 3-24. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.91.3.2025.3-2>
9. Khoma R.E., Vatrал O.S., **Bienkovska T.S.**, Vodzinskii S.V., Shestakova M.V. (2025). The Indicator Impregnated Fibrous Chemisorbents of Sulfur Dioxide Based on Sodium, Monoethanolammonium and Polyethylenepolyammonium Citrates. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 20(2), 101-108. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2025.101-108> (**Scopus, Q4**)

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Еннан, А., Хома, Р., Длубовський, Р., Захаренко, Ю., **Бєньковська, Т.**, Абрамова, Н. (2021). Модифікуючі добавки для покращення захисних властивостей хемосорбентів оксиду сірки (IV). *Зб. наук. праць XVIII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2021"*. 31 травня – 2 червня 2021 р. Львів. 356.
2. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Циганенко, К.В., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. Цитратні буферні системи. *Збірка тез доп. Київської конф. з аналітичної хімії "Сучасні тенденції 2022"*. 26-28 жовтня 2022, Київ. С. 90.
3. **Бєньковська, Т.С.**, Ватраль, О.С., Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2023). Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів. *Зб. тез доп. XXII Наук. молодіжної конф. "Проблеми та досягнення сучасної хімії"*. 14-15 вересня 2023 р., Одеса. С. 30.
4. Хома, Р.Є., Циганенко, К.В., Ошмаріна, А.А., **Бєньковська, Т.С.**, Карич, А.М., Кононченко, А.Р., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2024). Кислотно-основні і електрохімічні властивості буферних розчинів цитратів моноета-

ноламонію. *Тези допов. Всеукр. наук.-практич. конф. з міжнарод. участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку”*. 9–12 квітня 2024, Одеса. С. 138-140.

5. Хома, Р., **Беньковська, Т.**, Ватраль, О., Водзінський, С. (2024). Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки або/і аміаку. *Тези допов. І наук. конф. з міжнародн. участю. “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*. 9-11 вересня 2024. Одеса. С. 124.
6. **Беньковська, Т.**, Хома, Р., Циганенко, К., Карич, А., Кононченко, А., Кірюшкіна, Г., Топоров, С. (2024). Цитрати натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію як хемосорбенти діоксиду сірки. *Тези допов. І наук. конф. з міжнародн. участю. “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*. 9-11 вересня 2024. Одеса. С. 125.
7. Хома, Р.Є., **Беньковська, Т.С.**, Ватраль, О.С., Шестакова, М.В., Водзінський, С.В. (2024). Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки на основі цитратних солей. *Зб. тез доп. Київської конф. з аналіт. хімії “Сучасні тенденції 2024”*. 16-18 вересня 2024. Київ. С. 130-131.
8. **Беньковська, Т.**, Хома, Р., Водзінський, С., Кірюшкіна, Г., Осадчий, Л. (2025). Щодо взаємодії SO_2 з цитратами моноетаноламонію та поліетиленполіамонію у присутності води. *Зб. наук. праць XX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2025”*. Львів, 2–4 червня 2025 р. С. Н13.
9. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., **Беньковська, Т.С.** (2025). Оцінка протимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію. *Зб. матер. Всеукр. наук.-практ. конф. з міжн. участю «Досягнення та перспективи розвитку медицини та фармації. Погляд молодих вчених»*. Чернівці, 5-6 листопада 2025 р. С. 88.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., **Беньковська, Т.С.** (2026). Порівняння антимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію щодо різних мікроорганізмів. *Актуальні проблеми транспортної медицини*. № 1, 115-121. DOI: <https://zenodo.org/records/19194703>

2. Патент України на корисну модель UA149123, МПК B01D 39/00, A61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202102500; заявл. 12.05.2021; опубл. 20.10.2021, Бюл. № 42.
3. Патент України на корисну модель UA151458, МПК B01D 39/00, D06M 13/463, A62D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202200041; заявл. 04.01.2022, опубл. 28.07.2022. Бюл. № 30.
4. Патент України на корисну модель UA153156, МПК B01D 37/02, B01D 39/00, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № u202300241; заявл. 24.01.2023, опубл. 24.05.2023. Бюл. № 21.
5. Патент України на корисну модель UA153445, МПК B01D 39/00, B01D 37/02, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Водзінський С.В., Ішков Ю.В. № u202300242, заявл. 24.01.2023, опубл. 05.07.2023. Бюл. № 27.
6. Патент України на корисну модель UA155428. МПК B01D 37/02, B01D 39/00, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський Ю.В. № u202303468; заявл. 17.07.2023; опубл. 29.02.2024. Бюл. № 9.

ЗМІСТ

Анотація	2
Summary	5
Зміст	14
Перелік умовних позначень та скорочень	16
ВСТУП	18
Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	24
1.1. Амонієві карбоксилати в реакціях з діоксидом сірки	24
1.2. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення при поглинанні SO ₂	29
1.3. Висновки до розділу 1	39
Розділ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	40
2.1. Вихідні речовини та матеріали	40
2.2. Методики синтезу безводної лимонної кислоти, моноетаноламонійних цитратів та продуктів їх взаємодії з SO ₂	40
2.3. Методи дослідження	42
2.4. Висновки до розділу 2	44
Розділ 3. СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ З КОМПОНЕНТАМИ ЦИТРАТНИХ БУФЕРНИХ РОЗЧИНІВ	46
3.1. Система лимонна кислота – цитрат натрію – вода	46
3.2. Системи лимонна кислота – моноетаноламін (поліетиленполіамін) – вода	53
3.3. Системи діоксид сірки – цитрат натрію (моноетаноламонію, поліетиленполіамонію) – вода	64
3.4. Висновки до розділу 3	79
Розділ 4. ЦИТРАТИ МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ТА ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ЇХ ІЗ ДІОКСИДОМ СІРКИ	81
4.1. Системи діоксид сірки – моноетаноламонійні цитрати – вода	81
4.2. Висновки до розділу 4	93

	15
Розділ 5. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ	95
5.1. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти діоксиду сірки на основі цитратних буферних систем	96
5.2. Індикаторні імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO ₂	108
5.3. Індикаторні імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO ₂ та NH ₃	122
5.4. Антимікробна та протигрибкова дія лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію щодо різних мікроорганізмів	124
5.5. Висновки до розділу 5	131
ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135
Додаток А	158
Додаток Б	185
Додаток В Список публікацій здобувача	190
Додаток Г	194

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

AL	алізарин
AZ	азолітмін
Am	амін
BCG	бромкрезоловий зелений
BPB	бромфеноловий синій
BXB	бромксиленоловий синій
Cit	цитрати
CoR	конго червоний
[DMEDAH][H ₂ CA]	дигідроцитрат N,N-диметилетилендіамін
EDA	1,2-етилендіамін
IFCS	імпрегнований волокнистий хемосорбент
IFCS-A	імпрегнований волокнистий хемосорбент-амфоліт
IFCS-I	IFCS з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності
IFCS-AI	IFCS-A з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності
IL	іонна рідина
Ind	індикатор
H ₃ Cit	лимонна кислота
HMTA	гексаметилентетрамін
LA	лакмоїд
MEA	моноетаноламін
(MEAH)H ₂ Cit	дигідроцитрат моноетаноламонію
(MEAH) ₂ HCit	гідроцитрат моноетаноламонію
(MEAH) ₃ Cit	цитрат моноетаноламонію
MR	метиловий червоний
Na ₃ Cit	цитрат натрію
PEPA	поліетиленполіамін

(PEPAH) ₃ Cit	цитрат поліетиленполіамонію
PR	феноловий червоний
Prom	промоутер
R ²	величина достовірності апроксимації
TO	тропеолін O
TOO	тропеолін OO
TOOO	тропеолін OOO
XO	ксиленоловий оранжевий
АХНРІД	аварійно хімічно небезпечні речовини інгаляційної дії
ВН	волокнистий носій
ГВФМ	гібридний волокнистий фільтруючий матеріал
ГВФМ-І	ГВФМ з індикацією “спрацьовування”
ГДК	гранично допустима концентрація
ГПС	газоповітряна суміш
ДА	динамічна активність
ЗІЗ	засіб індивідуального захисту
ЗІЗОД	засіб індивідуального захисту органів дихання
ІВМ	іонообмінний волокнистий матеріал
ІЧ	інфрачервоний
КОХ	кислотно-основні характеристики
КФ	колориметрична функція
КУО	колоній-утворюючі одиниці
НСФМ	нетканий сорбційно-фільтруючий матеріал
ПГЕ	протигазовий елемент
ЯМР	ядерно-магнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження хімії діоксиду сірки зумовлене тим, що він є як і важливим хімічним промисловим реагентом, так і фактором негативного впливу на здоров'я людини (респіраторні захворювання), а також загрозою для глобального довкілля, вимагаючи методів та засобів зниження цієї дії [1-4]. Він здатний реагувати із основами Бренстеда-Лоурі та Льюїса [2, 5-7], зокрема із амонієвими карбоксилатами та водними буферними розчинами на їх основі [8-10].

Амонієві карбоксилати (зокрема, цитрати (**Cit**)) – здебільшого протонні іонні рідини (**IL**) [11-13], які мають ряд переваг: низький тиск насичених парів, підвищена сольватаційна здатність, хімічна та термічна стабільність, широкий діапазон рідкофазних реакцій [12, 14-17], низька екотоксичність [18]. Вказані сполуки та водні буферні розчини на їх основі є ефективними хемосорбентами кислих газів (CO_2 , SO_2 тощо) [8, 9, 19-21].

Для санітарного очищення газів від аварійно хімічно небезпечних речовин інгаляційної дії (**АХНРІД**), наприклад SO_2 , широко «використовуються хемосорбційні методи із використанням N-вмісних органічних основ (**Am**), їх солей та різноманітних полімерних форм» [6, 10, 22]. Зв'язування Am у відповідні амонієві карбоксилати, як правило, призводить до пониження їх інгаляційної токсичності [23] та підвищення їх реакційної здатності щодо SO_2 у водних розчинах [24].

Практичний інтерес представляють сорбційні технології з використанням цитратно-амонійних буферних систем у газоочистці для поглинання діоксиду сірки. Тематика, пов'язана з питаннями сорбційного уловлювання SO_2 N-вмісними хемосорбентами, має успішний досвід розвитку у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ; нині Фізико-хімічному інституті захисту здоров'я людини і довкілля Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (ФХІЗЗ-ЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова)) [6, 19, 25, 26]. Дослідження, що раніше проводились з даної тематики, «направлені на виявлення закономірностей, що визна-

чають склад, будову та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії діоксиду сірки з Am у водних та неводних розчинах» [6, 27-31].

Проте, хемосорбція SO₂ водними цитратними буферними розчинами, на відміну від алкіламінів [6, 30, 31], вивчена недостатньо. Отже, виявлення суті фізико-хімічних процесів при взаємодії діоксиду сірки цитратними водними буферними розчинами залежно від їх складу і температури, а також встановлення факторів, що визначають природу, склад та властивості утворених продуктів, є *актуальним* як в теоретичному, так і в практичному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України та ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова в рамках держбюджетних тем ДР 0119U002103 “Теоретичні засади створення вискоєфективних сорбційно-фільтруючих матеріалів і респіраторів на їх основі” (2020-2021 рр.), ДР 0122U000864 “Наукові засади проектування і освоєння дослідного виробництва легких респіраторів подвійного призначення” (2022-2023 рр.), ДР 0124U000930 “Наукові засади створення гібридних волокнистих фільтрувальних матеріалів для засобів індивідуального та колективного захисту” (2024-2026 рр.), ДР 0125U001717 “Наукові засади створення біоцидних хемосорбційно-фільтруючих матеріалів з активною індицією та каталізаторів для засобів індивідуального захисту” (2025-2027 рр.).

Мета та задачі дослідження. Основна мета роботи полягала у встановленні чинників, що визначають склад, будову та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії діоксиду сірки з компонентами цитратних буферних розчинів.

Для досягнення вказаної мети необхідно було вирішити такі задачі:

- дослідити кислотно-основні та електрохімічні властивості буферних розчинів, що містять лимонну кислоту (H₃Cit), цитрат натрію (Na₃Cit), моноетаноламін (МЕА) та поліетиленполіамін (РЕРА);
- дослідити особливості кислотно-основної взаємодії SO₂ з буферними розчинами на основі H₃Cit, Na₃Cit, МЕА та РЕРА;

- виділити із водних розчинів продукти взаємодії діоксиду сірки з дигідроцитратом, гідроцитратом та цитратом моноетаноламонію, а також встановити їх склад та будову;
- створити імпрегновані волокнисті хемосорбенти (IFCS) для спорядження протигазових фільтрів респіраторного призначення, спроможних очищувати повітря від кислих та основних газів (зокрема SO₂ та NH₃);
- визначити ймовірний спектр антимікробної та протигрибкової дії моноетаноламонійних цитратів.

Об'єкти дослідження: процеси соле-, комплексоутворення та асоціації у водних розчинах при хемосорбції SO₂ компонентами буферних систем H₃Cit – Na₃Cit – H₂O, H₃Cit – MEA – H₂O, H₃Cit – PEPA – H₂O; фізико-хімічні аспекти хемосорбції діоксиду сірки нанесеними формами буферних систем.

Предмет дослідження: взаємозв'язки склад цитратних буферних систем – кислотно-основні, електрохімічні, гідратаційні та хемосорбційні властивості.

Методи дослідження: для встановлення хімічного та гідратного складу одержаних сполук використано *елементний аналіз*; визначення складу, стійкості, областей існування та будови сполук в розчинах проводилось за допомогою методів *pH-метрії, редоксметрії, кондуктометрії, денситометрії та волюмометрії, ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії*. Будову синтезованих сполук досліджено *ІЧ-спектроскопією*, а їхню фрагментацію вивчено методом *мас-спектрометрії*. Хемосорбцію діоксиду сірки водними розчинами та нанесеними формами буферних систем досліджували за допомогою *волюмометрії, гравіметрії та газового аналізу*. Колориметричні характеристики зразків IFCS з пасивною індикацією “спрацьовування” (IFCS-I; початкових та “спрацьованих” по SO₂) оцінювали методом *цифрової колориметрії*.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано три Н-зв'язані комплекси між подвійними сольовими іонними рідинами (гідросульфит–дигідроцитратом моноетаноламонію або гідросульфит–гідроцитратом моноетаноламонію) і молекулярними компонентами (SO₂, H₃Cit, H₂O).

З використанням методів рН-, редокс-, кондукто- і денситометрії вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах $\text{H}_3\text{Cit} - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_3\text{Cit} - \text{PEPA} - \text{H}_2\text{O}$. Показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах іон-молекулярних комплексів та іонних асоціатів. Оцінено міжмолекулярні взаємодії у вказаних системах у порівнянні із розчинами $\text{H}_3\text{Cit} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$. Показано, що введення у водний розчин H_3Cit MEA та PEPA, на відміну від Na_3Cit , призводить до структурування системи за рахунок Н-зв'язування.

З використанням методів рН-, редокс- і кондуктометрії вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах $\text{SO}_2 - \text{H}_3\text{Cit} - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ (Am – MEA, PEPA; $\text{H}_3\text{Cit} : \text{Am} = 1,0 : 3,0$ та $1,0 : 6,0$); вивчені їх основні реакції та розроблено моделі іон-молекулярних рівноваг у цих системах. Зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів відповідних амонієвих катіонів.

Порядок додавання компонентів суттєво впливає на значення кислотно-основних характеристик цитратно-моноетаноламонійних буферних розчинів, а також хемосорбційних IFCS-амфолітів (IFCS-A) щодо SO_2 та NH_3 і колориметричних IFCS-A з пасивною індикацією “спрацьовування” (IFCS-AI) на їх основі, на відміну від електрохімічних та структурних характеристик самих розчинів.

Вперше показано, що лимонна кислота та її моно-, ді- та тризаміщені цитрати моноетаноламонію ($(\text{MEA}\text{H})\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{MEA}\text{H})_2\text{HCit}$ та $(\text{MEA}\text{H})_3\text{Cit}$, відповідно) проявляють антимікробну та протигрибкову дію проти широкого спектру грам-позитивних та грам-негативних мікроорганізмів. Так, лимонна кислота пригнічує ріст штамів: *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Micrococcus luteus*; $(\text{MEA}\text{H})\text{H}_2\text{Cit} - \text{Bacillus subtilis}$, *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Micrococcus luteus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris*; $(\text{MEA}\text{H})_2\text{HCit} - \text{Bacillus subtilis}$, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* та *Micrococcus*

luteus; (MEAN)₃HCit – *Candida albicans*, *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано склади буферних розчинів з використанням цитрату та дигідроцитрату моноетаноламонію для отримання IFCS-A та IFCS-AI, які здатні поглинати SO₂ та NH₃ навіть в абсолютно “сухих” умовах. IFCS-A входить до складу гібридного волокнистого фільтруючого матеріалу (ГВФМ) та ГВФМ з пасивною індикацією “спрацьовування” (ГВФМ-I), призначеного для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) від АХНРІД неорганічної (SO₂, NH₃) та органічної (C₆H₁₂) природи.

Пріоритет та новизна запропонованих технічних рішень та їх практичне значення підтверджено п’ятьма патентами України на корисну модель.

Розроблено технологічні регламенти (ТР 08-11-2025 та ТР 08-12-2025), Технічні умови (ТУ У 32.9-02071091-006:2025 № 45323987/004977; ТУ У 32.9-02071091-033:2025 № 45323987/004979; ТУ У 32.9-02071091-017:2025 № 45323987/004978) та три запатентовані розробки використовуються для виробництва IFCS-I, IFCS-AI, ГВФМ та ГВФМ-I, якими споряджаються газопилозахисні респіратори “АКАЦІЯ”, “АНТАРЕС” та “КЕРЧ”, що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова (м. Одеса).

Виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від кислих або/і основних газів (SO₂ і NH₃, відповідно) та хемосорбентів з пасивною індикацією “спрацьовування”.

Результати даної роботи використовуються в освітньому процесі підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю ЕЗ/102 Хімія (магістри, PhD) в лекціях і лабораторному практикумі з навчальних дисциплін «Електрохімічні методи аналізу речовин», «Хімічна наука: вплив новітніх задач та тенденцій» та «Газовий аналіз».

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних та теоретичних досліджень, обробка і попередній аналіз отриманих результатів виконані особисто автором. Постановка мети та завдань, інтерпретація і аналіз ре-

зультатів, а також висновків дисертації проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Хомою Р.Є. Аналіз будови синтезованих сполук методами ІЧ-спектроскопії проведено спільно з доц., к.х.н. Топоровим С.В. (кафедра аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова); мас-спектрометрії спільно з доц., к.х.н. Ракіповим І.М. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса); ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопії спільно з провідним інженером Цапко М.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ). Дослідження протимікробної активності проводились на кафедрі мікробіології, вірусології та біотехнології ОНУ імені І. І. Мечникова (к.т.н., с.н.с. Страшнова І.В.). Автор висловлює щиру подяку науковому керівнику Хомі Р.Є. та своїм колегам, котрі брали участь у здійсненні експериментальних досліджень та обговоренні їх результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені та обговорені на XVIII, XX Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (2021, 2025), Київських конференціях з аналітичної хімії “Сучасні тенденції аналізу” (2022, 2024), XXII Науковій молодіжній конференції “Проблеми та досягнення сучасної хімії” (Одеса, 2023), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку” (Одеса, 2024), I науковій конференції з міжнародною участю “Інноваційні напрями розвитку хімії” (Одеса, 2024), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Досягнення та перспективи розвитку медицини та фармації. Погляд молодих вчених» (Чернівці, 2025).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей у фахових виданнях (2 в журналах, що індексуються в наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science) та 9 тез доповідей, отримано 5 патентів України на корисні моделі.

Розділ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Амонієві карбоксилати в реакціях з діоксидом сірки

Механізми поглинання діоксиду сірки ІІ, зокрема амонієвими карбоксилатами, включають переважно фізичну та хімічну абсорбцію, а також абсорбцію ІІ з кількома центрами взаємодії та синергетичне захоплення композитними сорбентами, утвореними шляхом інтеграції ІІ з іншими матеріалами, що детально описано [32]. У роботі [33] зазначено, що чим концентрованіший розподіл зарядів навколо аніонів в ІІ, тим більше вона реакційно здатна для уловлення SO_2 . Введення етерних груп на заміну алкільних, змінюючи структуру катіону ІІ, спричинює підвищення поглинальної здатності ІІ щодо SO_2 [34].

Природа аніону, амонієвого катіону, умови проведення (температура, тиск та коцентрація) суттєво впливають на сорбційну ємність SO_2 амонієвими ІІ [32]. Так, тетрафторборат тетраметилгуанідінію $[\text{TMGH}][\text{BF}_4]$ не спроможний хімічно зв'язувати SO_2 , на відміну від лактату того ж катіону $[\text{TMGH}][\text{Lac}]$ [35]. За однакових умов (температура, тиск, реактор) сорбційна ємність лактату моноетаноламонію $[\text{MEAN}][\text{Lac}]$ складає 0,33 моль/л, метансульфонату $[\text{MEAN}][\text{Msa}]$ – 0,01 моль/л, а тетрафторборату $[\text{MEAN}][\text{BF}_4]$ – 0,002 моль/л. Це насамперед пов'язано з силою кислоти, що відповідає аніону ІІ. Якщо pK_a кислоти більше, ніж у “сірчистої” кислоти, то ІІ, утворену цією кислотою, називають [36, 37] функціональною ІІ для уловлювання SO_2 , і вона може мати високу абсорбційну здатність щодо SO_2 при його низьких концентраціях. Згідно з даними, що наведені в табл. 1.1, для солей одного і того ж амонієвого катіону сорбційна здатність його карбоксилатів щодо SO_2 (SO_2 : ІІ) від'ємно корелює із силою (pK_a) кислот, що відповідають цим аніонам. Підвищення основності A_m у рядах відповідних амонієвих ацетатів, пропіонатів та лактатів призводить до пониження вказаної здатності.

Кислотно-основні властивості амонієвих карбоксилатів та їх сорбційна ємність щодо SO₂

№ з/п	IL*	pK _a основи	pK _a (кислоти)	T, K	p(SO ₂), кПа	SO ₂ : IL	Л-ра
1	[TMGH][TFAc]	18,61	0,23	298,2	120	0,05 : 1,00	[35]
2	[TMGH][Ac]	13,0	4,76	323,2	3,0	0,49 : 1,00	[35]
3	[TMGH][PhCOO]	13,0	4,21	323,2	3,0	0,70 : 1,00	[35]
4	[TMGH][Lac]	13,0	3,85	293,2	0,344	0,50 : 1,00	[38]
5	[TMGH][Lac]	13,0	3,85	313,2	8	0,98 : 1,00	[39]
6	[TMGH][Lac]	13,0	3,85	313,2	120	1,70 : 1,00	[39]
7	[TMGH][PhO]	13,0	9,89	313,2	101	2,24 : 1,00	[40]
8	[TMGH][Lac]	13,0	3,85	313,2	101,3	0,53 : 1,00	[36]
9	[TMGH][Prop]	13,0	4,86	313,2	101,3	0,99 : 1,00	[36]
10	[MEAH][TFAc]	9,44	0,23	323,2	3,0	0,02 : 1,00	[35]
11	[TMGH][TFE]	13,0	?	313,2	101,3	2,35 : 1,00	[40]
12	[MEA][Fa]	9,44	3,75	298,2	101	0,78 : 1,00	[41]
13	[MEAH][Ac]	9,44	4,76	323,2	3,0	0,28 : 1,00	[35]
14	[MEAH][Prop]	9,44	4,86	313,2	101,3	0,51 : 1,00	[36]
15	[MEAH][Lac]	9,44	3,85	313,2	101,3	0,27 : 1,00	[36]
16	[MEAH][Lac]	9,44	3,85	313,2	101,3	0,33 : 1,00	[35]
17	[MEAH][Lac]	9,44	3,85	298,2	-	0,51 : 1,00	[42]
18	[DMMEA][dimalonate]	9,22	5,69 2,83	298,2	120	0,83 : 1,00	[43]
19	[DMMEA][dimalate]	9,22	5,11 3,40	298,2	120	0,83 : 1,00	[43]
20	[DMMEA][diglutarate]	9,22	5,41 4,31	298,2	120	0,63 : 1,00	[43]
21	[TEAH][Lac]	7,76	3,85	298,2	101	0,98 : 1,00	[42]
22	[TEAH][Lac]	7,76	3,85	298	4	1,19 : 1,00	[44]
23	[TEAH][Cit]	7,76	6,39 4,76 3,13	298	4	3,34 : 1,00	[44]
24	[TEAH][Ac]	7,76	4,76	298	4	1,02 : 1,00	[44]
25	[Et ₄ A][Prop]	18,61	4,86	313,2	101,3	0,87 : 1,00	[36]
26	[Et ₄ A][succinate]	18,61	5,61	313,2	101,3	0,68 : 1,00	[36]
27	[Et ₄ A] ₂ [succinate]	18,61	4,16	313,2	101,3	1,32 : 1,00	[36]
28	[Et ₄ A][malate]	18,61	5,11	313,2	101,3	0,70 : 1,00	[36]
29	[Et ₄ A] ₂ [malate]	18,61	3,40	313,2	101,3	1,41 : 1,00	[36]
30	[Bmim][Ac]	?	4,76	323	67	1,40 : 1,00	[44]

* Ac – ацетат; Bmim – 1-бутил-3-метилімідазолій; DMMEA – N,N-диметилмоноетаноламоній; Et₄A – тетраетиламоній; Lac – лактат; Fa – форміат; PhCOO – бензоат; PhO – фенолят; Prop – пропіонат; TFAc – трифторацетат; TEAH – триетаноламоній; TFE – трифторетанолят

Оскільки SO_2 – полярна сполука, то збільшення полярності та основності ІЛ призводить до підвищення їх спорідненості щодо цього газу [45], оскільки високополярні ІЛ можуть сильно фізично сольватувати SO_2 , особливо за низьких температур і високого тиску. Взаємодії між SO_2 та електронодонорними групами (атомами O та N) в ІЛ відповідають за їх високу абсорбційну здатність [45, 46]. Сильно основні атоми N аміногруп мають високий ступінь зв'язування з SO_2 .

У промислових регенеративних методах уловлювання діоксиду сірки для хемосорбентів висуваються вимоги щодо їх термічної стійкості, відсутності хімічних перетворень під час зберігання [37]. Гідроксильна група в алканоламінах частково компенсує позитивний заряд на атомі N амонієвого катіону, утворюючи структуру з високою спорідненістю до SO_2 та низькою ентальпією його десорбції [45], що важливо при термічній регенерації хемосорбенту. Особливе місце займають водні розчини ІЛ, які містять декілька електронодонорних атомів (O, N тощо), зокрема цитрату триетаноламонію [45].

Взаємодія SO_2 з основними функціональними групами в катіонах

Деякі ІЛ з гуанідієвими та амонійними катіонами можуть утворювати нові зв'язки при поглинанні SO_2 , особливо у випадку утворення пар депротонованих аніонів [41, 47]. Сорбційна ємність тетраметилгуанідінію лактату [TMGH][Lac] щодо SO_2 складала 0,5 моль SO_2 / 1,0 моль ІЛ [38]. Це свідчить про те, що хімічне зв'язування впливає більше на розчинність SO_2 , ніж фізична дія (тиск). На основі молекулярно-динамічного моделювання та розрахунку *ab initio* зроблено висновок, що лактат-аніон сприяє хімічній взаємодії NH_2 -групи тетраметилгуанідінієвого катіону з SO_2 з утворенням ковалентного N-S зв'язку протону і допускається, що кільцевий продукт утворюється через три термінальні H-зв'язки [48]. Додаткове приєднання SO_2 до лактат-аніону утруднено. Аналогічне N-S зв'язування відбувається у випадку гуанідінієвих ІЛ з аніонами $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, Im^- (імідазолат), що підтверджено методами ІЧ-, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопії [40].

Авторами [41, 44] методами ІЧ-, ^1H ЯМР та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджено природу хемосорбції SO_2 ІЛ на основі гідроксиламонійних карбоксилатів (форміати, ацетати, лактати та цитрат). При цьому утворюються N–S зв'язки та відбувається протонування карбоксилатних аніонів. Окрім первинної та вторинної аміногруп, третинна аміногрупа також має достатню основність для ефективного приєднання SO_2 [47].

Взаємодія SO_2 з основними функціональними групами в аніонах

В роботі [49] запропоновано теорію хемосорбції SO_2 карбоксилатами імідазолату на основі надлишкових функцій Гіббса та ентальпії, а також величини константи Генрі. Механізм взаємодії подібний до кислотно-основної реакції Льюїса між молекулярним CO_2 та карбоксилат аніонами; новий зв'язок -O- SO_2 утворюється в результаті поглинання SO_2 вказаними ІЛ. Лактат і пропіонат аніони є кон'югованими основами, які можуть хімічно реагувати з кислотою Льюїса SO_2 внаслідок переносу електронної пари. Лактат та пропіонат тетраетиламонію ($[\text{Et}_4\text{A}][\text{Lac}]$ та $[\text{Et}_4\text{A}][\text{Prop}]$, відповідно), мають високу сорбційну ємність щодо SO_2 , навіть більшу, ніж у відповідних солях тетраметилгуанідінію ($[\text{TMGH}][\text{Lac}]$ та $[\text{TMGH}][\text{Prop}]$), що пов'язано зі слабшою взаємодією катіон-аніон водневого зв'язку у тетраетиламонійних карбоксилатах [47]. Однак, на відміну від взаємодії $[\text{TMGH}][\text{Lac}] - \text{SO}_2$ [39], атом кисню групи COO^- пропіонатного аніону хімічно взаємодіє з SO_2 , і цей процес не призводить до утворення пропіонової кислоти, згідно з даними ІЧ, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопії $[\text{TMGH}][\text{Prop}]$ до та після поглинання SO_2 [36].

Порівняння сорбційної здатності щодо SO_2 ІЛ на основі дикарбоксилатів ($^-\text{OOCRCOO}^-$) диметилмоноетаноламонію (1:1) з різними аніонами показало [43], що аніон має сильний вплив на вказану характеристику. Ця величина зростає в ряду $[\text{DMEAH}][\text{diglutarate}] > [\text{DMEAH}][\text{dimalate}] > [\text{DMEAH}][\text{dimalonate}]$. Встановлена послідовність узгоджується зі значенням pK_{a1} відповідних кислот (4,31, 3,45 та 2,84 відповідно). Це зумовлює найвищу

розчинність SO_2 у [DMEA][diglutamate] (1:1), а найслабшу спорідненість SO_2 з [DMEA][dimalate] (1:1) [43].

Взаємодія SO_2 із водними розчинами амонієвих карбоксилатів

Використання в промислових масштабах індивідуальних ІЛ як хемосорбентів обмежене через їх відносно високу в'язкість. Це зумовлене уповільненням дифузії газів в них [32, 43, 45, 50]. Наявність води змінює міжмолекулярні взаємодії в таких ІЛ [45]. Тому буферний розчин на основі трикарбоксилат аніону (цитрат аніон) є високоефективним хемосорбентом SO_2 . Проте оцінку міжмолекулярних взаємодій (констант утворення іонних асоціатів) в літературі не знайдено.

Хемосорбція такими буферними розчинами супроводжується типовими реакціями SO_2 у водних розчинах: гідратація з наступною дисоціацією $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і утворенням гідросульфит, сульфит та піросульфит аніонів [45, 51], подібно до водних розчинів Am .

На сорбційну здатність буферних розчинів амонієвих карбоксилатів також впливають кислотно-основні властивості кислот та основ, з яких вони утворені [51]. Підвищення значень pK_a вказаних вихідних сполук спричинює зростання сорбційної ємності розчинів.

Авторами [51] встановлено, що розведення водного розчину моноамонієвого дигідроксидату N,N-диметилетилендіаміну (1,0:1,0; [DMEDA][H_2CA]) від 20 до 60 мас. % призводить до збільшення відносної сорбційної здатності (SO_2 : ІЛ) від 0,46 до 0,76 моль/л [51]. Проте, обґрунтованого пояснення цьому факту не приведено.

При визначенні впливу рН на сорбційну здатність водних розчинів ІЛ щодо SO_2 автори [43] змінювали молярне співвідношення [DMEA] : [OOCRCOO⁻] у буферних системах від (1,0 ÷ 1,6) : 1,0. При цьому зростання рН в інтервалі 4,93 ÷ 5,51 супроводжується збільшенням значень SO_2 : ІЛ. Оптимальне значення рН досліджених водних буферних розчинів становить ~ 5,0 [43]. Для оцінки зворотності поглинання SO_2 водними буферними

розчинами розраховано їх компонентний іон-молекулярний склад з врахуванням утворення $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- та SO_3^{2-} (внесок піросульфит-іонів не було оцінено, на відміну від [6]).

При низькому молярному співвідношенні $[\text{DMEA}^+ \text{H}^+] : [\text{OOCRCOO}^-]$, яке спричинює $\text{pH} < 1,6$, діоксид сірки перебуває переважно у гідратній формі, що сприяє його десорбції. При $\text{pH} > 7,0$ SO_2 переходить у сульфитну форму ($> 50\%$). Це в цілому узгоджується з даними робіт [6].

Значна абсорбційна-десорбційна продуктивність водних буферних розчинів щодо SO_2 може бути досягнута лише тоді, коли HSO_3^- є домінуючим компонентом, оскільки він є стабільним за кімнатної температури під час абсорбції та нестабільним за підвищених температур під час десорбції [43]. Оптимальне значення pH становить $4,5 \div 5,5$ для зберігання SO_2 переважно у гідросульфитній формі.

Для підвищення сорбційної здатності водних розчинів ІІ на основі дикарбоксилатів $\text{DMEA}^+ \text{H}^+$ автори [43] рекомендують збільшувати молярне співвідношення $[\text{DMEA}^+ \text{H}^+] : [\text{OOCRCOO}^-]$. Проте, це негативно відображається на десорбції SO_2 із поглинальних систем при їх термічній регенерації.

1.2 Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення при поглинанні SO_2

Серед «великого різномаїття адсорбентів, що використовуються в пристроях санітарного очищення повітря від АХНРІД, особливе місце посідають неткані сорбційно-фільтруючі матеріали (НСФМ), переваги яких висвітлено в роботі [25]. Одним з різновидів НСФМ є так звані ІFCS. Зосередження уваги дослідників до них викликане низкою політичних та економічних причин в нашій країні» [6, 19, 26].

Як «волокнисті носії (ВН) застосовуються неткані матеріали з штучних (віскозних (В), вугільних) і синтетичних (поліамідних, поліакрилонітрильних

(Н), поліестерних (Л) і поліпропіленових (ПП) тощо) волокон, санітарно-гігієнічні та фізико-механічні властивості яких відповідають вимогам, що висуваються до матеріалів респіраторного призначення» [19].

Основними «критеріями вибору імпрегнуючих реагентів були: нетоксичність і достатня розчинність у воді, відсутність запаху, виключення утворення шкідливих газоподібних продуктів реакцій, стійкість продуктів реакцій при кімнатній та близьких до неї температурах, доступність та відносна дешевизна [19]. Імпрегнуючими реагентами (табл. 1.2), залежно від природи АХНРІД, виступають водні розчини певних сполук, що забезпечують хімічне зв'язування токсикантів в результаті реакцій нейтралізації, окислення-відновлення і комплексоутворення»[19].

Монофункціональні хемосорбенти кислих газів

Для отримання «монофункціональних IFCS (табл. 1.2) використовувалися водні розчини сполук, які активно взаємодіяли із АХНРІД кислотної природи – карбонати натрію і калію, гексаметилентетрамін (НМТА), йодид калію тощо» [19].

Покращення «експлуатаційних властивостей розроблених IFCS, таких як достатня адгезія та рівномірний розподіл хемосорбенту на поверхні волокон було досягнуто шляхом введення у просочуючі водні розчини етанолу та багатоатомного спирту (маніту, гліцерину), а для попередження кислотного гідролізу НМТА під час зберігання ЗІЗОД і збільшення часу захисної дії в імпрегнуючий водний розчин додавали, крім НМТА та гліцерину, карбонат натрію (табл. 1.2)» [19].

Поряд з цим була «здійснена спроба використати для просочення ВН водні розчини Am (етаноламіни, зокрема МЕА та РЕРА), які характеризуються низькими показниками гострої та інгаляційної токсичності, а також тиску насиченої пари» [6, 19].

Таблиця 1.2

Характеристики та результати випробувань монофункціональних IFCS для уловлення кислих газів [19]

№ з/п	Хемосорбент	Добавки (Prom)	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %		Характеристики ВН		$\tau_{з.д.}^I$, хв	ДА ^I , мг(SO ₂)/г	Л-ра
			Хемо-сорбент	Prom	волокна	Товщина шару (мм)/ густина упаковки волокна, г/м ²			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тест-газ SO₂									
1.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃	20,0	5,0	В	3/?	200	?	[19]
2.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH	5,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	135-485	?	[52]
3.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaOH	12,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0 2,0-4,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	530-620	?	[53]
4.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaOH NaCl	12,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0 2,0-4,0 3,5-6,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	478-820	108,5-145,8	[54]
5.	Na ₂ CO ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₆ (OH) ₄	10,0	5,0	В	3/?	210	?	[19]
6.	HMТА	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5,0-20,0	0,5-2,5	В	3/500	105-450	?	[19]
7.	HMТА	<i>n</i> -C ₄ H ₆ (OH) ₄	20,0	2,5	В	3/?	450	?	[19]
8.	HMТА	<i>n</i> -C ₄ H ₆ (OH) ₄	5,0	0,5	В	3/?	105	?	[19]
9.	HMТА	C ₃ H ₅ (OH) ₃ Na ₂ CO ₃	10,0-35,0	0,5-5,0; 0,5-5,0	В, ПП, К	не вказано	260-810	?	[55]
10.	MEA	-	5,0-15,0	-	В	4/550	67-127	6,2-18,5	[56]
11.	MEA	NaCl	0,25-15,0	0,25-5,0	В	4/550	90-1010	30,2-114,3	[57]
12.	MEA	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-15,0	5,0-15,0	В	4/550	92-453	13,4-66,2	[58]
13.	MEA	CH ₂ O	5,0-15,0	2,5-7,5	В	4/550	101-250	9,64-24,6	[59]
14.	MEA	EDTA	5,0-15,0	1,9-9,3	В	4/550	274-1025	56,0-173,0	[60]

Продовження таблиці 1.2

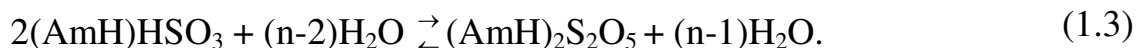
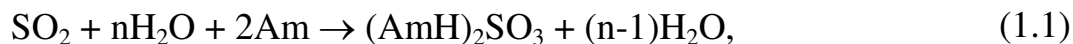
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15.	МЕА	H ₃ BO ₃	0,25-5,0	0,77-1,55	В	4/550	141-331	21,2-49,7	[61]
16.	МЕА	CH ₃ CHCHO	5,0-15,0	2,0-5,0	В	4/550	139-331	12,8-30,5	[62]
17.	МЕА	TauK	1,5-3,0	8,0-10,0	В	4/550	340-717	не вказано	[63]
18.	МЕА	-	3-15	-	Vion KN-1	4/550	не вказано	31,2-74,7	[64]
19.	МЕА	-	3-15	-	Vion AN-3	4/550	не вказано	20,2-51,9	[65]
20.	PEPA	-	1,0-10,0	-	В	4/550	75-595	25,5-86,6	[66]
21.	PEPA	LiCl	1,0	0,53	В	4/550	174	43,2	[19]
22.	PEPA	Li ₂ CO ₃	1,0	0,46	В	4/550	248	50,6	[19]
23.	PEPA	NaCl	1,0-4,3	0,86-3,45	В	4/550	256-437	87,3-130,5	[67]
24.	PEPA	KI	0,5-7,5	0,50-3,75	В	4/550	97-785	33,5-188,4	[68]
25.	PEPA	Na ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,33-2,65	В	4/550	190-401	65,8-130,5	[69]
26.	PEPA	Na ₂ CO ₃ NaCl	1,0-8,6	0,66-3,98 0,73-4,38	В	4/550	229-510	76,6-133,5	[70]
27.	PEPA	K ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,43-3,45	В	4/550	195-437	65,3-130,5	[71]
28.	PEPA	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-10,0	13,0-18,0	В	4/550	420-773	62,5-112,3	[72]
29.	PEPA	EDTA NaCl	5,0-10,0	2,5-5,0 1,0-5,0	В	4/550	850-980	161,7-206,5	[73]
30.	PEPA	EDTA	5,0-10,0	1,86-10,0	В	4/550	294-920	54,6-157,9	[74]
31.	PEPA	EDTA NaCl	5,0-10,0	2,5-5,0; 1,0-5,0	В	4/550	851-980	161,7-170,9	[75]
Тест-газ HF³									
1.	Na ₂ CO ₃	-	не вказано	-	ПМВП ⁴	не вказано	179-656	2,78-7,30	[76]
Тест-газ NO₂⁵									
2.	HMТА	Na ₂ CO ₃ C ₂ H ₅ OH PPD ⁶ C ₃ H ₅ (OH) ₃	10,0-20,0	0,5-5,0 5,0-20, 0,65-0,85 0,5-5,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	648-720	?	[77]
3.	KI	C ₃ H ₅ (OH) ₃	10-30	0,5-1,0	В	3-6	70-85		[19]

¹ наведено діапазон значень. ² випробування проведено при відносній вологості ГПС – 90-95%; концентрації SO₂ – 150 мг/м³ (15 ГДК); швидкості потоку ГПС – 2,0 см/с. ³ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 65%; концентрації HF – 25 мг/м³ (50 ГДК); швидкості потоку ГПС – 3 см/с. ⁴ ПМВП – поліметилвінілпіридин.

⁵ випробування проведені при відносній вологості ГПС - 90-95 %; концентрації NO₂ у ГПС – 65 мг/м³ (30 ГДК), швидкості потоку ГПС – 10 см/с.

⁶ PPD – *p*-phenylenediamine.

Отримані IFCS «характеризуються досить великою поглинальною ємністю щодо SO₂, при цьому вода є реакційним середовищем і неодмінним учасником консекутивних реакцій (1.1)–(1.3), внаслідок яких утворюються нелеткі амонієві сульфїти, гідросульфїти та піросульфїти» [19, 26].



Проте, «згідно з проведеними дослідженнями, при проходженні крізь матеріал, повітря збагачується парами Am і набуває специфічного неприємного запаху, що було головною перешкодою для їх застосування при виготовленні IFCS респіраторного призначення. Питання було вирішено шляхом використання у складі просочуючих розчинів не індивідуальних Am, а їх нелетких похідних з більшою молярною масою, що досягалось за рахунок одержання комплексів із 3d-металами та солей – продуктів взаємодії з багатоосновними кислотами» [19, 58, 60, 61].

Значного поліпшення «гідрофільності, захисних характеристик (динамічної та статичної активності) IFCS було досягнуто шляхом введення до їх складу різних модифікуючих добавок – промоутерів (**Prom**)» (табл. 1.2) [19, 78]. Висловлено припущення про «різний вплив Prom на характер взаємодії діоксиду сірки з активними групами іонообмінних волокнистих матеріалів (**IBM**) та хемосорбентами на поверхні IFCS. Це відбувається за рахунок зміни зовнішньої дифузії та процесів, котрі перебігають у рідкій плівці на поверхні IFCS» [19].

Авторами [19] запропоновано «три основні напрямки збільшення ефективності хемосорбційних матеріалів щодо SO₂:

- підвищення коефіцієнту дифузії речовини у водній плівці IFCS за рахунок зниження її в'язкості;
- збільшення кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці IFCS;
- збільшення стехіометричного співвідношення гідросульфїт/сульфїт у кінцевих продуктах процесу хемосорбції.

Перші два напрямки позитивно впливають на швидкість процесу, а третій – на збільшення стехіометричної ємності хемосорбційних матеріалів».

Введення до складу «добавок (буферних розчинів, органічних кислот та їхніх солей), що впливають на рН поверхневої водної плівки IFCS та IBM, сприяє переведенню механізму поглинання SO₂ на гідросульфідний (піросульфідний) маршрут» [78].

Біфункціональні IFCS

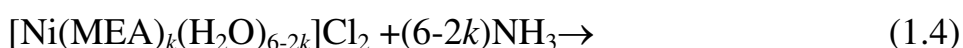
Для виготовлення «одношарових IFCS-амфолітів (IFCS-A), які в залежності від обставин здатні поглинати як кислоти, так і основні гази, використовуються такі водні розчини» [19]:

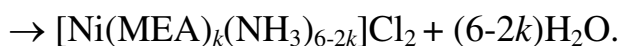
- комплексних сполук «3d-металів (Ni²⁺, Co²⁺ та Cu²⁺) із MEA, етилендіаміном (EDA), НМТА та РЕРА, одержані при різних мольних співвідношеннях компонентів» [79-83];

- буферних сумішей на основі: «гідрофталату калію, цитрату натрію, тетраборату натрію; динатрієвої солі N,N-діацетилглутамінової кислоти та ортофосфорної кислоти; гідро- та дигідрофосфатів калію, натрію та піперазинію, амонієвих катіонів MEA та РЕРА; цитратів, оксалатів, малатів, оксиетиліденфосфонатів, етилендіамінтетраацетатів амонієвих катіонів MEA та РЕРА» (табл. 1.3) [84-89].

При хемосорбції SO₂ вказаними IFCS-A на основі комплексних сполук NiCl₂ з MEA (IFCS-Ni-MEA) [19, 79], CuSO₄ з РЕРА (IFCS-Cu-РЕРА) [19, 81], NiCl₂ з EDA (IFCS-Ni-EDA) [19, 82, 83] та NiCl₂ із НМТА (IFCS-Ni-НМТА) [80] «відбувається руйнування донорно-акцепторних зв'язків в катіонних комплексах між іонами 3d-металів і внутрішньосферними Ам з подальшим утворенням більш стійких амонієвих сульфідів» [19].

При хемосорбції «NH₃ вказаними зразками IFCS-A відбувається витіснення внутрішньосферної води зі складу акваамінокомплексів та заміна її на еквівалентну кількість молекул аміаку з утворенням змішанолігандних комплексів за такою схемою» [19]:





Була зроблена спроба отримати зразки IFCS-A з використанням «класичних буферних розчинів: цитратного ($\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $\text{pH} = 4,96$), фосфатного ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 7,00$), боратного ($\text{NaHB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{pH} = 7,71$), фталатного ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; $\text{pH} = 6,20$), які були приготовлені згідно з [69]; а також аміоетанової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), α -амінопропанової ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), γ -аміногексанової $\text{H}_5\text{C}_2(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ та аміоетансульфонової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$) кислот з вмістом 200 мг/г» [19]. Однак, захисні властивості вказаних зразків IFCS-A характеризуються незначними показниками. Очевидно, це пов'язано із їхньою «відносно низькою буферною ємністю π за вказаними хемосорбтивами, яку можна підвищити за рахунок збільшення концентрацій компонентів буферних систем або введення додаткової буферної системи до складу IFCS-A. Перший спосіб підвищення π не привів до бажаних результатів. Збільшувати концентрацію компонентів в просочуючих розчинах можна лише до певних меж внаслідок обмеженої їх розчинності у воді; при підвищенні вмісту вказаних вище сполук у складі IFCS-A перші осипалися із поверхні носія внаслідок їхньої кристалічної будови» [19].

У зв'язку з цим були розроблені «IFCS-A, які отримані шляхом просочення нейтральних волокнистих носіїв водними розчинами солей багатоосновних органічних (лимонної, яблучної, оксиетилендифосфонової, етилендіамінтетраоцтової та ін.) і мінеральної (ортофосфорної) кислот (табл. 1.3) із слабкими основами – Am (MEA та PEPA)» [19, 84-88]. Характеристики використовуваних кислот наведено в [19].

IFCS, «отримані шляхом просочування ВН водними розчинами ди(моноетаноламоніум)гідрофосфату $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2(\text{HPO}_4)$ ($\text{pH} = 9,5 \div 10,0$) та ди(моноетаноламоніум)сукцинату $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ($\text{pH} = 10,0 \div 10,5$), поглинають лише SO_2 . В той же час використання ди(моноетаноламоніум)гідроксидату – $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2[(\text{OOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]$ дозволяє отримати IFCS-A. Оптимальні співвідношення компонентів у

просочуючих розчинах (їх рН) на основі амонієвих солей із аніонами багатоосновних кислот наведено» [19].

Таблиця 1.3

Характеристики та результати випробувань IFCS-A на основі амонієвих солей [19]

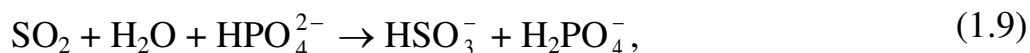
№	Ам	Кислота	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %		SO ₂		NH ₃		Л-ра
					τ _{з.д.} , хв	ДА, мг(SO ₂)/г	τ _{з.д.} , хв	ДА, мг(NH ₃)/г	
			Ам	Кислота					
1	МЕА	H ₃ PO ₄	1,50÷4,5	4,90÷7,35	58-116	18,5-27,5	75-95	31,5-72,1	[84]
2	РЕРА	H ₃ PO ₄	1,00÷3,5	0,80÷2,80	40-128	14,2-31,7	12-105	8,8-47,3	[88]
3	МЕА	НEDPA	1,50÷4,5	2,60÷7,75	75-146	24,4-61,1	29-110	24,3-85,3	[86]
4	МЕА	H ₃ Cit	1,50÷4,5	4,80÷9,60	70-148	15,8-26,7	74-136	26,3-47,1	[85]
5	РЕРА	H ₃ Cit	2,50÷5,0	2,00÷4,00	144-236	32,4-43,9	74-136	35,9-50,7	[88]

У разі IFCS-A на основі «H₃PO₄ та МЕА при оптимальному молярному співвідношенні компонентів ν(H₃PO₄) : ν(МЕА) = 1,85 : 2,00 (рН = 6,0 ÷ 6,5) перебігають такі реакції:



При цьому молярне співвідношення $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]:[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,70 : 0,15$ » [19].

Поглинання «діоксиду сірки перебігає відповідно до таких рівнянь:



Поглинання основного газу – аміаку перебігає відповідно до таких рівнянь:



Захисні властивості щодо SO₂ та NH₃ зразків IFCS-A, отриманих шляхом просочення ВН буферними розчинами сумішей амонієвих солей аніонів багатоосновних кислот зумовлені їхньою буферною ємністю. Остання спричинена не лише наявністю амонійних, дигідрофосфат/гідрофосфат, тригідрооксиетилендифосфонат/дигідрооксиетилендифосфонат, гідросукцин-

ат/сукцинат, дигідроцитрат/гідроцитрат, тригідроцитрат/дигідроцитрат систем, а й іонних асоціатів, подібно розчинам $\text{YNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ » [19].

Авторами [90] також розроблений IFCS (в залежності від обставин, здатний поглинати аміак, сірководень та діоксид сірки) з візуальним визначенням моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. Вказаний IFCS отримано шляхом просочування ВН розчинами сполук, які отримано при послідовному змішуванні у воді CuSO_4 , NH_4OH та $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ».

IFCS з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності

При використанні «відомих респіраторів момент їх “спрацьовування” встановлюється працівниками відділів охорони праці на основі даних щодо поглинальної ємності протигазових елементів (ПГЕ), важкості роботи, що виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря під час експлуатації користувачем респіратору або органолептично. При цьому в першому випадку для одержання необхідної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал, а в другому – момент “проскоку” встановлюється суб’єктивно і може привести до отруєння користувача. Тобто суттєвий недолік відомих фільтруючих респіраторів, призначених для захисту від токсичних кислих газів, – неможливість своєчасного визначення моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності ПГЕ – фіксації проскоку сорбтиву у підмасковий простір» [19].

Тому авторами [6, 91-94] «розроблені хемосорбенти кислих газів (IFCS-I), “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення ПГЕ з оберненої до обличчя сторони під час “проскоку” сорбтиву. Вони одержані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами Am , до складу яких додавались кислотно-основні індикатори з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH } 5,0 \div 9,2$ ». Поряд з цим існують аналогічні хемосорбенти IFCS-I для основних газів [95-97].

Розроблено індикаторний двошаровий IFCS-AI [6], «хемосорбційний шар якого виготовляється з волокнистого матеріалу, просоченого водними розчинами MEA і хлориду нікелю (II), а дублюючий – з віскозних волокон, на котрі нанесено змішаний кислотно-основний індикатор (суміш фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH} = 6,8 \div 7,4$ ». Розроблено одношарові IFCS-AI, «виготовлені з голкопробивного нетканого матеріалу, просочених водними розчинами, що містять буферні суміші і вказаний вище змішаний кислотно-основний індикатор» [98-100].

ПГЕ, виготовлені «із IFCS-A, використані при спорядженні респіраторів для поглинання кислих або/і основних газів (залежно від умов експлуатації); IFCS-I – респіраторів для уловлювання кислих та основних газів з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра. ПГЕ, виготовлені із IFCS-AI, можна рекомендувати для спорядження штатних ЗІЗОД робочих та інженерно-технічного персоналу багатопрофільних хімічних комбінатів, де повітря в різних цехах забруднене кислими і/або основними газами та парами, а також засоби індивідуального захисту цивільного населення, що використовується в умовах надзвичайних ситуацій, коли невідома природа газоподібних токсикантів» [6, 19].

Принципово важливими є «питання безпеки експлуатації хемосорбентів: усі Am є в більший чи меншій мірі токсичними сполуками, і в цьому зв'язку актуальна можливість попередньої оцінки ступеню токсичності (в тому числі екотоксичності та біорозкладності) тої чи іншої сполуки» [101-104]. «Арилами́ни та азотисті гетероцикли – високотоксичні органічні сполуки, які безпосередньо пов'язані з виникненням різних видів онкозахворювань»[104].

Так, на «основі аналізу літературних даних проведено порівняльна характеристика хіміко-токсикологічних властивостей (інгаляційної активності) алкіламінів – хемосорбентів кислих газів; показано, що введення гідроксильної групи в алкільний залишок алкіламінів значно знижує показники токсичності цих сполук [104]».

1.3. Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних джерел показав, що в хімії діоксиду сірки інтенсивно розвивається напрямок, пов'язаний з дослідженням кислотно-основних взаємодій даної сполуки із амонієвими карбоксилатами, зокрема цитратами, та водними буферними розчинами на їх основі. Відсутні дані про склад продуктів взаємодії в буферних розчинах діоксид сірки – амонієвий цитрат (гідроксид, дигідроксид) – вода, а також константи йон-молекулярних рівноваг у цих розчинах в широкому діапазоні температур.
2. Окрема увага приділяється амонієвим солям багатоосновних кислот як хемосорбентам кислих газів респіраторного призначення. Проте, теоретичного підґрунтя вибору складу хемосорбційної системи не приведено. Практично не досліджено зміни колориметричних функцій при уловлюванні SO_2 хемосорбентами з пасивною індикацією “спрацьовування”.
3. З вище вказаного випливає необхідність прослідкувати закономірності, що спостерігаються при хемосорбції діоксиду сірки цитратними буферними розчинами, в залежності від природи катіону, температури та співвідношення компонентів.
4. Отримані результати та набуті уявлення при вивченні взаємодій у модельних системах діоксид сірки – цитратний буферний розчин будуть використані при розробці теоретичного підґрунтя вибору хемосорбентів респіраторного призначення.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні речовини та матеріали

Для проведення «досліджень та синтезу сполук використовували діоксид сірки з балону, який очищували та висушували згідно» [105]. У дослідженнях використовували моногідрат лимонної кислоти ($\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$; кваліфікації “ч.д.а.”) та Na_3Cit (“ч.д.а.”), MEA (“for synthesis”) та PEPA (CAS 29320-38-5); а також кислотно-основні індикатори (**Ind**): азолітмін (**AZ**), алізарин (**AL**), бромкрезоловий зелений (**BCG**), бромксиленоловий синій (**BXB**), бромфеноловий синій (**BPB**), конго червоний (**CoR**), ксиленоловий оранжевий (**XO**), лакмоїд (**LA**), метиловий червоний (**MR**), тропеолін О (**TO**), тропеолін ОО (**TOO**), тропеолін ООО (**TOOO**) та феноловий червоний (**PR**) (кваліфікації “ч.д.а.”), без додаткового очищення. Методика приготування водних розчинів аналогічна [6, 106].

Для дослідження як ВН використовували зразки «нетканих сорбційно-фільтруючих волокнистих матеріалів, що випускаються українською промисловістю» [107-113]. Методики приготування розчинів для просочування та імпрегнування ними ВН детально наведені в [107-113].

2.2. Методики синтезу безводної лимонної кислоти, моноетаноламонійних цитратів та продуктів їх взаємодії з SO_2

Безводну лимонну кислоту отримували шляхом випаровування води із її моногідрату до сталої маси при температурі 78 – 100 °С [114]. Чистоту контролювали за $T_{\text{пл}} = 153$ °С.

Дигідроцитрат моноетаноламонію (1). В 15 мл дистильованої води послідовно розчиняли по 0,01 моль MEA та $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Потім здійснювали

ізотермічне випаровування води при 25 °С. Виділений кристалічний продукт **1** білого кольору (2,51 г, вихід 99,21 %) не піддавали додатковому очищенню.

Гідроцитрат моноетаноламонію (2). Синтезовано аналогічно **1** із розчину 0,02 моль МЕА та 0,01 моль $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у 15 мл води. Виділений олифоподібний продукт **2** солом'яного кольору (3,11 г, вихід 99,04 %) не піддавали додатковому очищенню.

Цитрат моноетаноламонію (3). Синтезовано аналогічно **1** із розчину 0,03 моль МЕА та 0,01 моль $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у 15 мл води. Виділений олифоподібний продукт **3** оранжевого кольору (3,70 г, вихід 98,67 %) не піддавали додатковому очищенню.

Діоксид сірки – лимонна кислота – гідросульфїт–дигідроцитрат моноетаноламонію – вода (2/1/1/2) (4). В термостатовану комірку (0 °С), заливали розчин МЕА (0,01 моль) та $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль) у 15 мл води і в режимі барботування пропускали крізь нього SO_2 зі швидкістю $50 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$ до рН > 1,0 ($t = 0$ °С). Отриманий розчин витримували при кімнатній температурі на повітрі до повного видалення води. Виділено медоподібний зразок **4** білого кольору (3,75 г).

Діоксид сірки – гідросульфїт–дигідроцитрат моноетаноламонію (2/1) (5). Синтезовано аналогічно **4** із розчину 0,02 моль МЕА та 0,01 моль $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у 15 мл води. Виділено олифоподібний зразок **5** солом'яного кольору (5,22 г).

Діоксид сірки – гідросульфїт–гідроцитрат моноетаноламонію (7/1) (6). Синтезовано аналогічно **4** із розчину 0,03 моль МЕА та 0,01 моль $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у 15 мл води. Виділено олифоподібний зразок **6** солом'яного кольору (9,01 г).

Склад сполук **1–6**, встановлений за даними елементного аналізу, представлений у табл. 2.1. Для визначення природи оксисірковмісного аніону було проведено дослідження дії водного розчину хлориду барію на водні розчини утворених продуктів **4-6**. Незалежно від сполуки отримано білий кристалічний осад, що зникав при дії водного розчину HCl . Це свідчить про

наявність сульфітних форм (сульфітів, гідросульфідів або піросульфідів) в утворених продуктах реакції.

Таблиця 2.1

Дані елементного аналізу для продуктів взаємодії

Сполука	Брутто формула	Знайдено/Розраховано			
		C	N	S	H
1	$C_8H_{15}NO_8$	36,48	5,62	–	5,73
		37,95	5,53	–	5,97
2	$C_{10}H_{22}N_2O_9$	38,56	8,72	–	7,23
		38,22	8,91	–	7,06
3	$C_{12}H_{29}N_3O_{10}$	38,23	11,08	–	7,65
		38,40	11,19	–	7,79
4	$C_{16}H_{36}N_2O_{25}S_3$	25,48	3,79	12,81	4,76
		25,53	3,72	12,78	4,82
5	$C_{10}H_{24}N_2O_{16}S_3$	22,81	5,41	18,53	4,53
		22,90	4,61	18,34	5,34
6	$C_{12}H_{31}N_3O_{27}S_8$	15,79	4,51	28,80	4,72
		15,91	4,64	28,31	3,45

2.3. Методи дослідження

Одним із доволі інформативних волюмометричних методів дослідження вказаних взаємодій є «газове хронометричне титрування діоксидом сірки водних розчинів Am» [6, 106, 115]. Методи **pH**, **редокс** та **кондуктометричного газового титрування** успішно застосовуються для «встановлення компонентного складу розчинів $SO_2 - Am - H_2O$ ($Am - R_2NCH_2CH_2OH$, $R_2NCH_2CH_2NR_2$, $NH(CH_2CH_2)_2O$, $NH(CH_2CH_2)_2NH$, $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH$ ($k = 2, 3, 6$), $H_2N(CH_2)_6NH_2$, $(CH_2)_6N_4$, $R_2NC(O)NR_2$,

$R_2NC(O)H$, $R_2NC(O)Alk$) і розрахунку констант утворення слабодисоційованих сполук (амонієвих сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів; молекулярних та йон-молекулярних комплексів)» [6]. Методика хронопотенціометричного та хронокондуктометричного титрування детально описана в роботах [115, 116] з використанням лабораторної установки. Потенціометричні «вимірювання проводили за допомогою іоніміру універсального ЭВ-74 та рН-метра рН-150М з точністю вимірювання $\pm 0,02$ (рН-150М) та редокс потенціалу ± 1 мВ (ЭВ-74)» [6]. Кондуктометричні вимірювання виконували на кондуктометрі SensION5, вимірювальним датчиком якого був електрод для вимірювання електропровідності Sension HACH 5197500. Для оцінки міжмолекулярних взаємодій у буферних розчинах $H_3Cit - Na_3Cit - H_2O$, $H_3Cit - MEA - H_2O$, $H_3Cit - PEPA - H_2O$ використовували денситометрію.

Для вивчення «хемосорбційних процесів досліди проводились до досягнення сталості рН системи, що була досліджена, оскільки подальше поглинання SO_2 зумовлене лише фізичною сорбцією» [6, 115].

Дослідження **сорбційних характеристик** «ВН та IFCS проводили в статичних і динамічних умовах сухими та зволженими зразками», аналогічно [6, 78, 81, 82, 107]. Концентрацію SO_2 в газоповітряної суміші (ГПС) «визначали за допомогою електрохімічного газоаналізатора марки 667ЭХ10 (“Украаналіт” м. Київ)» [6].

Визначення вмісту «всього SO_2 у буферних розчинах, що вивчалися, проводилось паралельно йодометрично та за Шенігером», подібно [6]. «Піросульфід-іони визначали за допомогою 1 % розчину нітрату срібла. Аналітичну реакцію в отриманих зразках на наявність сульфат-, дитіонат, і сульфід-іонів проводили аналогічно» [6]. «Синтезовані сполуки аналізували на вміст сірки за методом Шенігера; азоту, вуглецю та водню – на елементному аналізаторі Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106, подібно» [6].

ІЧ-спектри поглинання синтезованих безводної H_3Cit , цитратів моноетаноламонію та продуктів їх взаємодії із SO_2 у водних розчинах «реєстрували на спектрофотометрі Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (зразки

готували у вигляді таблеток з KBr та рідких плівок, оптика KRS-5; діапазон 4000 – 350 см⁻¹); **мас-спектри EI** – на приладі MX-1321 (пряме введення зразка у джерело, енергія іонізуючих електронів 70 eV). **Сpektри ¹H та ¹³C ЯМР** отриманих продуктів записані на приладах Bruker WM 400 та Mercury 400 (Varian) у розчиннику DMSO-d₆. Як внутрішній стандарт використовували ТМС», подібно [6].

«Центр ваги (gravitation center) міжмолекулярних водневих зв'язків розраховували за формулою $\nu_{gc}(\text{OH}) = \frac{\sum A_i \cdot \nu_i}{\sum A_i}$ (де A_i та ν_i – оптична густина та частота) в області 4000 – 3500 см⁻¹» [31].

При порівняльному «дослідженні **мікробіологічних властивостей** лимонної кислоти, дигідроцитрату, гідроцитрату та цитрату моноетаноламонію використовували десять штамів індикаторних мікроорганізмів із Колекції морських та корисних для біотехнології штамів мікроорганізмів ОНУ імені І. І. Мечникова. Серед використаних мікроорганізмів були штами грамозитивних (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus subtilis* ATCC 6633) та грамнегативних (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus vulgaris* ATCC 6896, *Salmonella enterica* NCTC 6017, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 10031, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) бактерій, а також дріжджоподібні гриби *Candida albicans* ATCC 18804. Антимікробну активність сполук визначали методом розведень у рідкому середовищі подібно» [117].

2.4. Висновки до розділу 2

1. Описано вихідні сполуки та матеріали, а також фізико-хімічні методи дослідження, які були використані в дисертаційній роботі. На основі реакцій взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами дигідроцитрату, гідроцитрату та цитрату моноетаноламонію запропоновано методики синтезу, що

дозволили отримати **три** нових Н-зв'язаних комплексів між гідросульфід–дигідроцитратом моноетаноламонію і молекулярними H_3Cit та гідратом SO_2 .

2. Для встановлення кислотно-основних та електрохімічних властивостей буферних розчинів використовувались методи рН, редокс та кондуктометрії у прямому варіанті та у вигляді газового хронометричного титрування. Структурні характеристики цих розчинів оцінювали методом денситометрії. Захисні властивості IFCS досліджували гравіметрично та за допомогою газового аналізу. Для встановлення складу та будови синтезованих сполук використовували ІЧ-, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопію та мас-спектрометрію.
3. Розроблено методики рН-, редокс- і кондуктометричного дослідження рідинної та газорідинної рівноваг у системах діоксид сірки – алкіламін – вода; методи дослідження сорбційних характеристик волокнистих носіїв, іонобмінних волокнистих матеріалів та імпрегнованих волокнистих хемосорбентів.

РОЗДІЛ 3

СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ З КОМПОНЕНТАМИ ЦИТРАТНИХ БУФЕРНИХ РОЗЧИНІВ

Обмеженість даних про характер взаємодії діоксиду сірки з компонентами цитратного, цитратно-моноетаноламонійного та цитратно-поліетиленполіамонійного буферних розчинів, склад і відносну стійкість відповідних продуктів взаємодії стимулювали проведення цього дослідження, мета якого полягала у вивченні хімічних аспектів процесу хемосорбції SO_2 водними розчинами цитратів натрію, моноетаноламонію $((\text{MEAN})_3\text{Cit})$ та поліетиленполіамонію $((\text{PEPAN})_3\text{Cit})$, а також буферними розчинами цитрат моноетаноламонію – моноетаноламін $((\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA})$ та цитрат поліетиленполіамонію – поліетиленполіамін $((\text{PEPAN})_3\text{Cit} - 3\text{PEPA})$ незалежними методами рН-, редокс- і кондуктометрії. Зазначені дані цікаві не лише з точки зору загальнотеоретичних уявлень про хімізм сорбційних процесів, але і у плані оцінки та прогнозування поглинальної ємності хемосорбентів на основі цитратних буферних систем.

3.1 Система лимонна кислота – цитрат натрію – вода

На першому етапі досліджень «для встановлення кислотно-основних та електрохімічних характеристик систем $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ було проведено рН- та кондуктометричне дослідження модельних буферних розчинів із різним співвідношенням $\text{H}_3\text{Cit} : \text{Na}_3\text{Cit}$ ($C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л; $C_{\text{Na}^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) через кожні п'ять градусів в температурному діапазоні $293 \div 313$ К» [118].

Згідно з отриманими даними (рис. Г.1), «рН досліджених розчинів при одному й тому ж співвідношенні $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ суттєво не залежить від температури, а концентраційні залежності рН і питомої електропровідності описуються рівняннями (3.1) та (3.2), відповідно, параметри яких наведено в табл. 3.1 і 3.2.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}) \quad (3.1)$$

$$\text{æ} = A_i + B_i \cdot C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \quad (3.2)$$

де $v_{\text{H}_3\text{Cit}}$ та $v_{\text{Na}_3\text{Cit}}$ – кількості лимонної кислоти та цитрату натрію, що були внесені в водні розчини» [118].

Перші концентраційні діапазони (табл. 3.1, 3.2), «при яких спостерігається лінійність функціональних залежностей $\text{pH} = f(\lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}))$ та $\text{æ} = f(C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}})$ відповідають $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ буферній системі; другі – $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$; треті – $\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ (де H_3Cit , H_2Cit^- , HCit^{2-} та Cit^{3-} – лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат іони, відповідно)» [118]. Відмічено [118] такі «температурні залежності коефіцієнтів A_i та B_i в рівняннях (3.1) та (3.2):

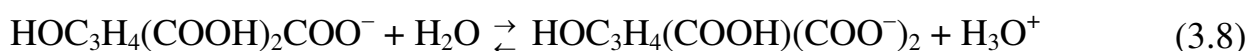
$$A_1 = 1,7247 + 268,5/T; \quad R^2 = 0,9984 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,30); \quad (3.3)$$

$$A_1 = 3,0327 + 275,2/T; \quad R^2 = 0,9774 \quad (0,30 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00); \quad (3.4)$$

$$A_2 = 1,9670 - 468,2/T; \quad R^2 = 0,9740 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,06); \quad (3.5)$$

$$A_2 = 1,5326 - 380,98/T; \quad R^2 = 0,9773 \quad (0,06 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00). \quad (3.6)$$

На основі «експериментальних даних, з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (3.7) – (3.10), матеріальний баланс за цитратами (3.11) і принцип електронейтральності (3.12), розраховано іон-молекулярний склад буферної системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ в області 293 – 313 К» [118] (наприклад, рис. Г.2), подібно [106, 119].



Таблиця 3.1

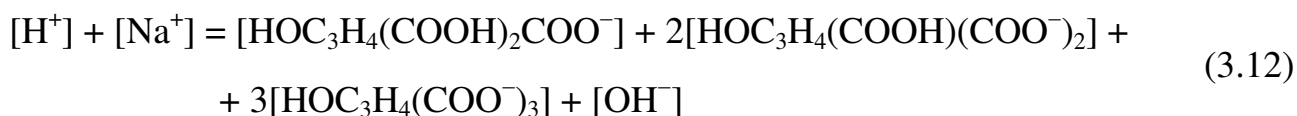
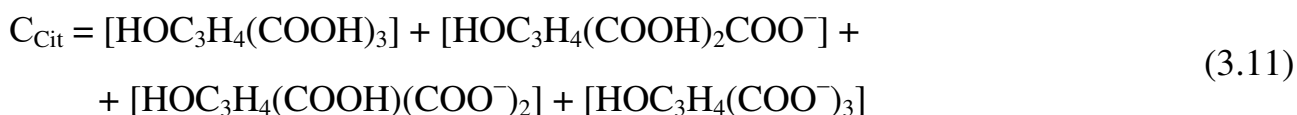
Значення параметрів у рівнянні (3.1) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{Cit} = 1,0$ М)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 0,30$				$0,30 \leq C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 2,00$				$2,00 \leq C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 3,00$			
	A_i	B_i	R^2	pH	A_i	B_i	R^2	pH	A_i	B_i	R^2	pH
293	2,641	-0,4548	0,8749	1,55÷2,35	3,969	-1,833	0,9945	2,35÷5,15	4,539	-1,113	0,9867	5,10÷7,35
298	2,626	-0,4678	0,8842	1,48÷2,30	3,962	-1,857	0,9945	2,30÷5,15	4,580	-1,089	0,9852	5,15÷7,35
303	2,611	-0,4719	0,8891	1,46÷2,30	3,939	-1,856	0,9943	2,30÷5,10	4,551	-1,094	0,9862	5,10÷7,30
308	2,595	-0,4733	0,8769	1,45÷2,30	3,927	-1,859	0,9952	2,25÷5,05	4,447	-1,180	0,9960	5,05÷7,65
313	2,584	-0,4636	0,8631	1,48÷2,30	3,911	-1,852	0,9935	2,30÷5,05	4,534	-1,090	0,9858	5,05÷7,30

Таблиця 3.2

Значення параметрів у рівнянні (3.2) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{Cit} = 1,0$ М)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 0,06$				$0,06 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 2,00$				$2,00 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 3,00$			
	A_i	B_i	R^2	$\kappa, \text{OM}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	A_i	B_i	R^2	$\kappa, \text{OM}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	A_i	B_i	R^2	$\kappa, \text{OM}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$
293	0,3765	-1,127	0,8695	0,31÷0,40	0,2350	0,8802	0,9987	0,31÷2,31	0,8840	0,5871	0,9976	2,30÷2,65
298	0,3916	-1,227	0,8833	0,33÷0,42	0,2470	0,9103	0,9984	0,32÷2,38	1,147	0,5129	0,9537	2,36÷2,71
303	0,4130	-1,074	0,8198	0,35÷0,42	0,2780	1,007	0,9975	0,35÷2,62	1,193	0,5947	0,9827	2,62÷3,00
308	0,4470	-1,209	0,8982	0,39÷0,45	0,3000	1,104	0,9978	0,37÷2,88	1,148	0,7165	0,9705	2,86÷3,31
313	0,4766	-1,227	0,8832	0,30÷0,50	0,3120	1,225	0,9984	0,42÷3,21	1,597	0,6751	0,9875	3,19÷3,61



Шляхом «зіставлення експериментальних даних та результатів розрахунку іон-молекулярного складу дослідженої системи виявлено концентраційні залежності (3.13) – (3.15), параметри яких наведено в табл. 3.3.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]} \text{ при } 0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,00 \quad (3.13)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]} \text{ при } 1,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00 \quad (3.14)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} \text{ при } 2,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 3,00 \quad (3.15)$$

Причому, коефіцієнти A_i у вказаних вище рівняннях (табл. 3.3) в залежності від температури відрізняються в третій значущій цифрі, а B_i – у другій, що зумовлює відмічене вище» [118, 120].

Таблиця 3.3

Значення параметрів у рівняннях (3.13) – (3.15)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Т, К	Рівняння (3.13)			Рівняння (3.14)			Рівняння (3.15)		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	2,660	0,8528	0,9995	3,953	0,5983	0,9991	5,2508	1,044	0,9931
298	2,639	0,8749	0,9990	3,939	0,6064	0,9993	5,2740	1,028	0,9935
303	2,616	0,8768	0,9992	3,919	0,6065	0,9993	5,2491	1,029	0,9992
308	2,600	0,8909	0,9976	3,906	0,6148	0,9997	5,2413	1,028	0,9992
313	2,594	0,8814	0,9983	3,916	0,6148	0,9996	5,2292	1,026	0,9991

Використовуючи «отримані дані щодо іон-молекулярного складу дослідженої системи, була розрахована йонна сила розчинів (наприклад, рис. 3.1), яка визначається виразом (3.16)» [118]:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2). \quad (3.16)$$

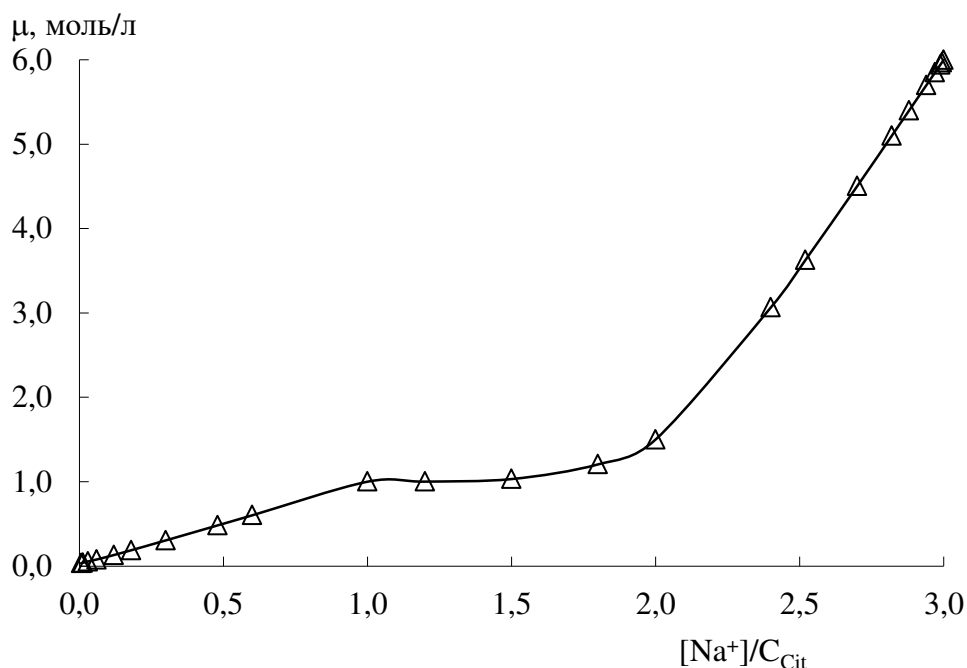


Рис. 3.1. Концентраційна залежність іонної сили системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л.

Внаслідок «відміченої вище багатокомпонентності іон-молекулярного складу досліджених розчинів, концентраційні залежності йонної сили мають складний характер. Залежності значень μ від співвідношення $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ (на проміжках $0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$ та $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$) мають прямолінійні характери і описуються рівнянням виду (3.17), параметри якого наведені у табл. 3.4.

$$\mu = A_i + B_i \cdot [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \quad (3.17)$$

У концентраційному діапазоні $1,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 2,0$ значення μ ($1,15 \pm 0,27$ моль/л) слабо залежать від вказаного співвідношення та практично не залежать від температури» [118].

«Температурна залежність коефіцієнтів A_{17} (при $293 \div 308$ К; $0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$) описується рівнянням (3.18); взаємозв'язок між A_{17} та B_{17} – рівнянням (3.19).

$$A_{3.7} = 0,8200 + 43,616/T; \quad R^2 = 0,9687 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (3.18)$$

$$B_{3.17} = 1,0012 - 1,4441 \cdot A_{3.17}; \quad R^2 = 0,9996 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (3.19)$$

В області $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$ значення коефіцієнтів $A_{3.17}$ та $B_{3.17}$ практично не залежать від температури (табл. 3.4)» [118].

Таблиця 3.4

Значення параметрів у рівнянні (3.17)

(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л)

Т, К	$0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$			$2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	0,0221	0,9693	0,9995	-7,869	4,608	0,997
298	0,0244	0,9659	0,9993	-7,869	4,608	0,997
303	0,0261	0,9634	0,9992	-7,869	4,608	0,997
308	0,0271	0,9621	0,9992	-7,869	4,608	0,997
313	0,0266	0,9628	0,9992	-7,869	4,608	0,997

Розраховані «концентраційні константи ступінчастої дисоціації H_3Cit :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]}; \quad (3.20)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}; \quad (3.21)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]}. \quad (3.22)$$

Згідно з отриманими даними, концентраційну залежність pK_1 від іонної сили для дослідженої системи можна представити у вигляді рівняння (3.23), параметри якого наведені у табл. 3.5» [118].

$$pK_1 = A_i + B_i \cdot \mu \quad (3.23)$$

У роботі [118] «встановлено, що параметри A_i рівнянь (3.13) та (3.23) близькі за значеннями при одних і тих же температурах (табл. 3.3, 3.5);

коефіцієнт $A_{3,23}$ є від'ємним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи K_{IT} . $A_{3,14}$ та $A_{3,15}$ чисельно дорівнюють pK_2 та pK_3 , відповідно.

Розраховані чисельні значення $\Delta G^1_{298} = 15,91$ кДж/моль, $\Delta H^1_{298} = 16,3$ кДж/моль, $\Delta S^1_{298} = 1,4$ Дж/(моль·К); $\Delta G^2_{298} = 22,47$ кДж/моль, $\Delta H^2_{298} = 13,2$ кДж/моль, $\Delta S^2_{298} = -30,7$ Дж/(моль·К); $\Delta G^3_{298} = 30,11$ кДж/моль, $\Delta H^3_{298} = 3,5$ кДж/моль, $\Delta S^3_{298} = -88,9$ Дж/(моль·К)».

Таблиця 3.5

Значення параметрів у рівнянні (3.23) для pK_1 та величини pK_2 та pK_3

(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{Cit} = 1,0$ моль/л)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 0,30$			$pK_2 \pm \Delta pK_2$	$pK_3 \pm \Delta pK_3$
	$A_{3,23}$	$B_{3,23}$	R^2		
293	2,8395	-0,3638	0,9623	$3,95 \pm 0,07$	$5,27 \pm 0,04$
298	2,7906	-0,3084	0,9409	$3,94 \pm 0,06$	$5,28 \pm 0,04$
303	2,7655	-0,3045	0,9604	$3,92 \pm 0,06$	$5,25 \pm 0,04$
308	2,7346	-0,2773	0,9266	$3,91 \pm 0,06$	$5,22 \pm 0,09$
313	2,7399	-0,3021	0,9866	$3,89 \pm 0,07$	$5,23 \pm 0,04$

Як зазначено [118], «із всього масиву експериментальних даних щодо чисельних характеристик дисоціації H_3Cit у водних розчинах, узагальнених в огляді [121] та монографії [122], отримані значення вищевказаних концентраційних та термодинамічних констант дисоціації H_3Cit (табл. 3.5) добре узгоджуються із літературними даними щодо дисоціації H_3Cit у 0,9 моль/л $CsCl$ та $RbCl$. Необхідно відмітити, що в даній роботі фонові електроліти не використовувались для створення іонної сили; дослідження проводились системи $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л)».

Отримані дані «щодо кислотно-основних та електрохімічних характеристик розчинів $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) рекомендується використовувати в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних досліджень, а також при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих (SO_2) або/і основних (NH_3) газів» [118].

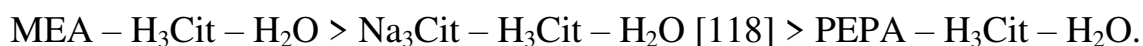
3.2. Системи лимонна кислота – моноетаноламін (поліетиленполіамін) – вода

Перспективним є «сумісне використання слабокислої H_3Cit та слабо-основного МЕА або поліетиленполіаміну (РЕРА) у складі буферних систем, що, очевидно, дозволить розширити межі рН їх буферної дії і збільшити буферну ємність» [123]. Зазначені характеристики визначаються «іон-молекулярним складом розчинів, константами процесів дисоціації і асоціації, що перебігають в них. Тому на наступному етапі досліджено особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки в системах $\text{H}_3\text{Cit} - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ (Am: МЕА і РЕРА) та їх структурних характеристик в області 293 – 313 К» [123, 124].

На рис. Г.3–Г.7 «подано дані щодо концентраційних залежностей кислотно-основних, електрохімічних та денситометричних властивостей досліджуваних систем. З першого погляду, згідно з даними рис. Г.3, хід рН-метричних кривих при співвідношеннях $0 < C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Cit}} < 0.5$ та $2.5 < C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Cit}} < 3,0$ за одним і тим же співвідношенням компонентів майже ідентичний. Однак, при розрахунку різниці рН отриманих розчинів (рис. Г.5) виявляється, що кислотність середовища суттєво залежить від послідовності додавання компонентів ($\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$ та $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ або $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H}$). Це, «вірогідно, зумовлено утворенням іонних асоціатів у випадку додавання розчину H_3Cit до розчину МЕА або естерів, коли змішування компонентів здійснюється навпаки, подібно системам МЕА із H_3BO_3 » [123]. Вказана послідовність також суттєво впливає на захисні властивості зразків IFCS щодо SO_2 та NH_3 , а також колориметричні зразків IFCS-I на основі моноетаноламонійно-цитратних та цитратно-моноетаноламонійних буферних систем [107, 125; розділ 5].

Необхідно «відмітити подібність ходу кривих $\Delta\text{pH} = f(C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Cit}})$ (рис. Г.5а, криві 2-5) в області 298 ÷ 313 К. Відмінність ходу вказаної залежності при 293 К (рис. Г.5а, крива 1) від інших, вірогідно, зумовлена додатковим внеском Н-зв'язування. Однак із РЕРА утворення естерів неможливо. Тому у випадку

PEPA (рис. Г.5б) послідовність додавання компонентів менше впливає на кислотність розчинів, ніж у випадку з MEA (рис. Г.5а). Хід кривих $\Delta pH = f(C_{PEPA}/C_{Cit})$ суттєво залежить від температури» [123]. У випадку «досліджуваної системи MEA – H₃Cit – H₂O із C_{Cit} = 0,1 моль/л порядок змішування компонентів не впливає на pH розчинів. Очевидно, у випадку концентрованих розчинів (C_{Cit} = 1,0 моль/л) порядок змішування компонентів впливає на процеси їх гідратації, а отже і на “активність води”» [123], подібно [126]. «При одному й тому ж сумарному вмісті цитратів за значеннями pH буферні системи в залежності від природи лужного компонента можна розташувати в такий ряд:



Концентраційні залежності $pH = f(C_{\text{MEA(PEPA)}})$ описуються рівнянням (3.24)» [123], параметри якого наведено в табл. 3.6.

$$pH = A_i + B_i/pC_{Am} \quad (3.24)$$

Згідно з даними «кондуктометричного дослідження (рис. Г.6, Г.7б) поведінки систем Am – H₃Cit – H₂O хімічна природа компонентів, їхнє співвідношення та температура суттєво впливають на питому електропровідність досліджених розчинів, що зумовлено компонентним складом та рухливістю іонів. Порядок додавання компонентів практично не впливає на значення питомої електропровідності та густини (рис. Г.7в) отриманих розчинів, на відміну від pH» [123].

При одному й тому ж «сумарному вмісті цитратів за значеннями питомої електропровідності досліджені системи можна розташувати в такий ряд: Na₃Cit – H₃Cit – H₂O [118] > MEA – H₃Cit – H₂O > PEPA – H₃Cit – H₂O. Це зумовлено, насамперед, розмірами катіонів (Na⁺, $\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH$ та $\overset{+}{N}H_3(CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2)_kH$), тобто їх рухливістю. Крім того, в системах з MEA і PEPA існує ймовірність утворення катіон-молекулярних комплексів та йонних асоціатів [106, 123] за рахунок Н-зв’язування» [123], подібно [6]. Катіон « $\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH$ більш мобільний, ніж $\overset{+}{N}H_3(CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2)_kH$ », тому електропровідність розчинів із

МЕА (рис. Г.6а) більш чутлива до впливу температури, ніж розчинів із РЕРА (рис. Г.6б). У випадку МЕА утворюється однозарядний катіон, а РЕРА – полізарядний, які відрізняються кількістю центрів Н-донорності та Н-акцепторності. Це суттєво впливає на міцність зв'язування вказаних асоціатів (підтверджено нижче наведеними розрахунками) та структурування розчинів (підтверджено даними денситометрії; див нижче), а отже і на їх електропровідність» [123].

Таблиця 3.6

Параметри у рівнянні (3.23)

T, K	A_i	B_i	R^2	$C_{МЕА}/C_{Cit}$	pH
МЕА – H ₃ Cit – H ₂ O					
293	0,395	3,348	0,9989	0,01÷2,88	1,61÷6,65
298	0,372	3,340	0,9886	0,01÷2,88	1,62÷6,61
303	0,386	3,303	0,9994	0,01÷2,88	1,59÷6,53
308	0,376	3,258	0,9973	0,01÷2,88	1,54÷6,52
313	0,382	3,299	0,9987	0,01÷2,94	1,58÷6,56
H ₃ Cit – МЕА – H ₂ O					
293	0,456	3,212	0,9831	0,01÷2,88	1,72÷7,04
298	0,573	3,215	0,9843	0,01÷2,88	1,65÷7,03
303	0,554	3,019	0,9900	0,01÷2,88	1,68÷6,37
308	0,640	2,977	0,9902	0,01÷2,88	1,75÷6,36
313	0,838	3,090	0,9824	0,01÷2,88	1,83÷7,05
РЕРА – H ₃ Cit – H ₂ O					
293	0,463	2,615	0,9969	0,01÷2,86	1,55÷5,25
298	0,521	2,552	0,9966	0,01÷2,88	1,58÷5,22
303	0,587	2,499	0,9944	0,01÷2,88	1,68÷5,19
308	0,679	2,443	0,9952	0,01÷2,88	1,76÷5,16
313	0,567	2,472	0,9961	0,01÷2,88	1,62÷5,12
H ₃ Cit – РЕРА – H ₂ O					
293	0,378	2,571	0,9798	0,01÷2,86	1,63÷5,10
298	0,541	2,528	0,9933	0,01÷2,88	1,65÷5,18
303	0,923	2,289	0,9918	0,01÷2,88	1,96÷5,13
308	0,596	2,454	0,9955	0,01÷2,88	1,60÷5,09
313	0,610	2,469	0,9956	0,01÷2,88	1,63÷5,11

Спостережувані «злами на кондуктометричних кривих (рис. Г.6, Г.7б) переважно відповідають стехіометричним співвідношенням NH₂CH₂CH₂OH :

$\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 = 1,0 : 1,0, 2,0 : 1,0$ та $3,0 : 1,0$, що вказує на утворення амонієвих цитратів. Подібне спостерігається і для розчинів з PEPA» [123]. До речі, $(\text{MEH})_3\text{Cit}$ у вигляді ІІ було виділено в індивідуальному стані та ідентифіковано авторами [14]. Щодо дигідроцитрату та гідроцитрату моноетаноламонію, їх спектральні характеристики детально описані у розділі 4.

Концентраційна залежність $\alpha = f(C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}})$ описується рівнянням (3.25), параметри якого наведені в табл. 3.7.

$$\alpha = A_i + B_i \cdot C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}} \quad (3.25)$$

Таблиця 3.7

Параметри у рівнянні (3.25) для системи MEA – H_3Cit – H_2O

T, K	A_i	B_i	R^2	$C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$	α , См/м
293	0,0521	0,1844	0,9888	$0,180 \div 2,94$	$0,105 \div 0,600$
298	0,0432	0,2181	0,9952	$0,180 \div 2,88$	$0,102 \div 0,650$
303	0,0424	0,2336	0,9925	$0,180 \div 2,88$	$0,105 \div 0,690$
308	0,0586	0,2470	0,9885	$0,180 \div 2,88$	$0,120 \div 0,745$
313	0,0429	0,2748	0,9921	$0,180 \div 2,88$	$0,129 \div 0,815$

Температурна залежність константи B_i рівняння (3.25) описується рівнянням (3.26).

$$B_i = -1,0392 + 0,0042 \cdot T; R^2 = 0,9734 \quad (3.26)$$

«Збільшення співвідношення $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ призводить до збільшення ступеню дисоціації лимонної кислоти за 1–3 стадіями [118], та зменшенню концентрації Н-донорних центрів (груп -COOH), що спричинює зменшення густини розчину (рис. Г.7в; крива 1), тобто до отримання менш структурованої системи. Причому, в області $0,3 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,7$ концентраційна залежність $\rho_{\text{rel.}} = f(C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}})$ має прямолінійний характер і описується рівнянням (3.27)» [123].

$$\rho_{\text{rel.}} = 1,0083 - 0,0157 \cdot C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}; R^2 = 0,9952; n = 11, \quad (3.27)$$

де $\rho_{\text{rel.}}$ – відношення густини дослідженого розчину до 1,0 моль/л розчину H_3Cit .

Введення «у водний розчин H_3Cit (із своєю просторовою сіткою водневих зв'язків) MEA із власними центрами Н-донорності та Н-акцепторності (три та два, відповідно, у нейтральній молекулі; чотири та один в амонієвому катіоні) призводить до структурування системи аж до співвідношення $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}} = 2,90$.

Введення у водний розчин H_3Cit полімерного $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH$ із $k+3$ центрами Н-донорності та $k+1$ – Н-акцепторності у нейтральній молекулі призводить до сильнішого структурування системи, ніж у випадку із МЕА (рис. Г.7а). Положення зламів на денситометричних кривих (рис. Г.7б) відповідають зламам на кондуктометричних кривих (рис. Г.7б). Причому, значення питомої електропровідності досліджених розчинів корелюють з їх густиною» [123]. Вказана залежність описується рівнянням (3.28), параметри якого наведено в табл. 3.8.

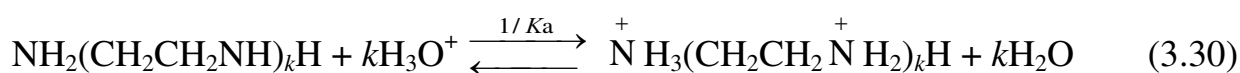
$$\alpha = A_i + B_i \cdot \rho_{rel.} \quad (3.28)$$

Таблиця 3.8

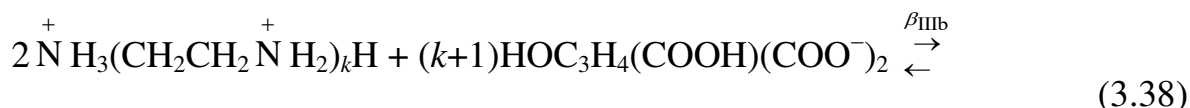
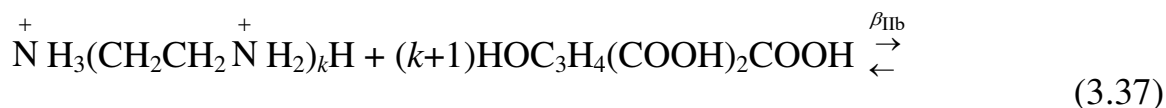
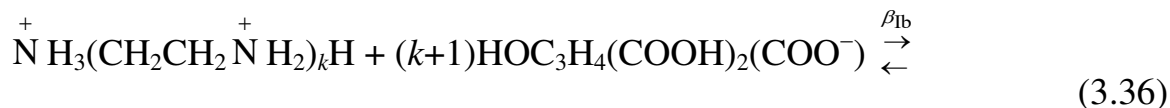
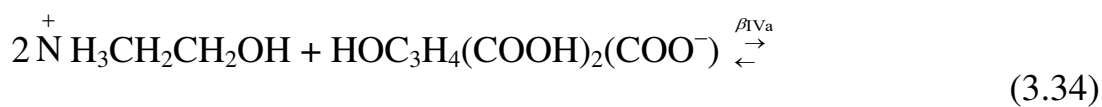
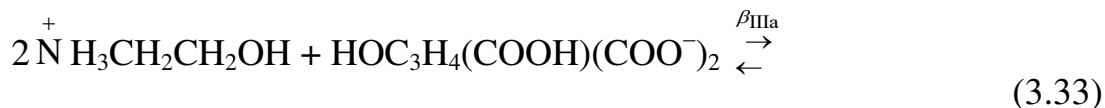
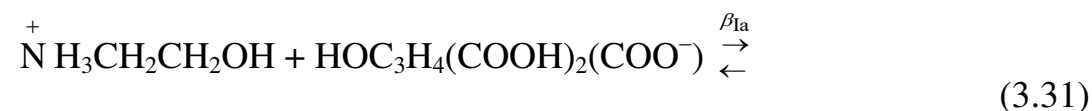
Параметри у рівнянні (3.28)

A_i	B_i	R^2	n	$C_{Na^+(Am)}/C_{Cit}$
Na ₃ Cit – H ₃ Cit – H ₂ O				
52,50	-51,81	0,9776	17	0,18 ÷ 0,29
МЕА – H ₃ Cit – H ₂ O				
-35,42	35,87	0,9550	19	0,18 ÷ 0,30
РЕРА – H ₃ Cit – H ₂ O				
-8,04	8,32	0,9412	17	0,18 ÷ 0,29

Фізико-хімічні моделі. «Йон-молекулярний склад розчинів Am – H₃Cit – H₂O визначається реакціями автопротолізу води (3.10), протонування МЕА (3.29) та РЕРА (3.30), дисоціацією H₃Cit (3.7) – (3.9). Існує ймовірність утворення іонних пар, катіон-молекулярних комплексів, іонних трійників та квартетів (рівняння 3.31–3.39) при перебіганні процесів кислотно-основної взаємодії та асоціації за рахунок електростатичної взаємодії та утворення Н-зв'язків» [123].



Реакції асоціації



Враховуючи «закон діючих мас (рівняння 3.7-3.10, 3.29-3.39), матеріальний баланс за Сіт ((3.40) – у випадку МЕА, (3.41) – у випадку РЕРА), азотом ((3.42) – у випадку МЕА, (3.43) – у випадку РЕРА) і умову

електронейтральності ((3.44) – у випадку МЕА, (3.45) – у випадку РЕРА), маємо дві системи математичних рівнянь (3.7, 3.9, 3.10, 3.18-3.24, 3.40, 3.42, 3.44) і (3.7–3.10, 3.29, 3.30, 3.36-3.39, 3.41, 3.43, 3.45)» [123].

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}} + \\ + C_{\text{Va}} \quad (3.40)$$

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + \\ + (k+1)(C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIb}} + C_{\text{IIIb}} + C_{\text{Vb}}) \quad (3.41)$$

$$C_{\text{N}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + 2C_{\text{IIIa}} + 2C_{\text{IVa}} + \\ + 3C_{\text{Va}} \quad (3.42)$$

$$C_{\text{N}} = [\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}] + \\ + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIb}} + 2C_{\text{IIIb}} + 3C_{\text{Vb}} \quad (3.43)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IVa}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ + 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + [\text{OH}^-] \quad (3.44)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + (k+1)[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}] + (k+1)C_{\text{IIb}} = \\ = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + \\ + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + [\text{OH}^-] \quad (3.45)$$

де $C_{\text{Ia}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}]$;

$$C_{\text{IIa}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}]$$
;

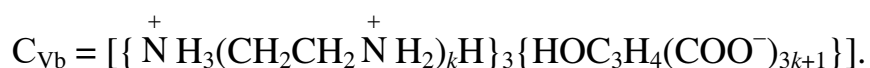
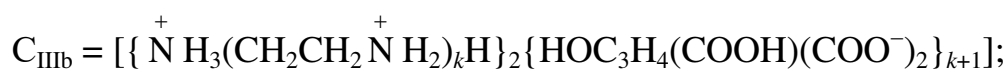
$$C_{\text{IIIa}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2\}]$$
;

$$C_{\text{IVa}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}]$$
;

$$C_{\text{Va}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}]$$
;

$$C_{\text{Ib}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}_{k+1}]$$
;

$$C_{\text{IIb}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}_{k+1}]$$
;



Рішення «вказаних систем рівнянь із використанням даних рН-метрії (рис. Г.3а та Г.4а) дозволило встановити компонентний (іонний та молекулярний) склад розчинів МЕА – Н₃Сіт – Н₂О та РЕРА – Н₃Сіт – Н₂О (рис. Г.8 та Г.9, відповідно).

Згідно з розрахунковими даними при співвідношенні МЕА : Н₃Сіт = (0,5 ÷ 1,0) : 1,0 у досліджених розчинах утворюється лише катіон-молекулярний комплекс **IIa**; математична модель, що враховує утворення іонного асоціату **Ia** не дає задовільних результатів розрахунку» [123].

Зі збільшенням «співвідношення $C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}}$ на рис. Г.8 спостерігається зростання мольних часток закомплексованих форм цитрату (у вигляді катіон-молекулярного комплексу **IIa** та іонних асоціатів **IIIa** та **Va**) щодо загального вмісту цитратів, (крива 5) та загального вмісту моноетаноламіну (крива 7). При цьому відбувається зменшення відносного вмісту $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (крива 6) внаслідок його зв'язування у сполуки **IIa–Va**» [123]. «У дослідженому концентрацій-ному інтервалі вміст вільної основи $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ зневажливо малий. Згідно з розрахунковими даними аніони H_2Cit^- , HCit^{2-} та Cit^{3-} (криві 3, 2, 1, відповідно) у відносних кількостях > 1,0 % знаходяться у концентраційних інтервалах $0,5 \leq C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}} < 1,8$, $0,6 < C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}} < 2,7$ та $2,0 < C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}} < 3,0$, відповідно; мольна частка вільної $\text{H}_3\text{Cit} > 1,0$ % при $C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}} < 1,0$. На користь того, що асоціати складу МЕА : Н₃Сіт = 2,0 : 1,0 та 3,0 : 1,0 мають йонний, а не молекулярний характер свідчить те, що в концентраційному діапазоні $C_{\text{МЕА}}/C_{\text{Сіт}}$ їх утворення переважають іонні форми» [123].

На відміну «від розчинів із МЕА, для систем РЕРА – Н₃Сіт – Н₂О (рис. Г.8) при співвідношенні РЕРА : Н₃Сіт = (0,1÷1,0) : 1,0 утворюється лише іонний асоціат **Ib**. Збільшення вмісту РЕРА у водному розчині Н₃Сіт призводить до накопичення дигідроцитрат іонів (крива 3) та зв'язування останніх в іонний асоціат **Ib** (криві 5 і 7) аж до $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} = 0,99$ (рН < 3,00) за рівнянням (3.35), що

супроводжується пониженням відносного вмісту амонієвого катіону РЕРА (крива 6)» [123]. Подальше «додавання поліаміну (до $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 2.00$) призводить до зміщення рівноваги (3.29), на що вказує накопичення гідроксидат іонів (крива 2) за рахунок дигідроксидатів (крива 3), а також зв'язування РЕРА в іонний асоціат **IIIb**. В концентраційному діапазоні $2,0 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 3,0$ спостерігається накопичення цитрат іонів (крива 1) та асоціату **Vb** за рахунок гідроксидат іонів (крива 2) та сполуки **IIIb**. Подібно водним розчинам із МЕА, дигідроксидат, гідроксидат та цитрат аніони (криві 3, 2, 1, відповідно) у відносних кількостях $> 1,0$ % знаходяться у концентраційних інтервалах $0,1 \leq C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 1,8$, $0,6 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 2,9$ та $2,0 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 3,0$, відповідно; мольна частка вільної $\text{H}_3\text{Cit} > 1,0$ % при $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Cit}} < 1,0$ » [123].

Іонна сила досліджуваних «розчинів із МЕА та РЕРА визначається виразами (3.46) і (3.47), відповідно.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + \quad (3.46)$$

$$+ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N}^+ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (+1)^2 + C_{\text{IIa}} \cdot (+1)^2 + C_{\text{IVa}} \cdot (+1)^2).$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + \quad (3.47)$$

$$+ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N}^+ \text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+ \text{H}_2)_k\text{H}] \cdot (+k)^2).$$

Внаслідок зазначеної вище багатоконпонентності іон-молекулярного складу досліджених систем концентраційні залежності іонної сили (наприклад, рис. 3.2) мають складний характер» [123].

Із «підвищенням співвідношення $C_{\text{Am}}/C_{\text{Cit}}$ в областях утворення катіон-молекулярного комплексу **IIa**, іонних асоціатів **Ib**, **IIIa** та **IIIb** значення μ зростають, а квартету **Va** і асоціату **Vb**, навпаки, спадають (рис. 3.2). Положення зламів на кривих $\mu = f(C_{\text{Am}}/C_{\text{Cit}})$ співпадають зі зламами на кондуктометричних кривих (рис. Г.6)» [123].

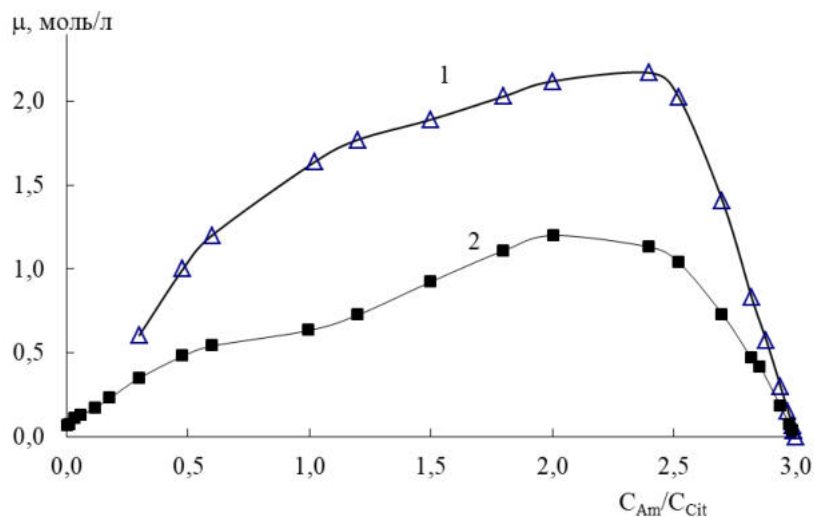


Рис. 3.2. Концентраційна залежність іонної сили розчинів Am – H₃Cit – H₂O при 293 К. Am: МЕА (1) і РЕРА (2); C_{Cit} = 1,0 моль/л.

Розраховано «концентраційні константи утворення катіон-молекулярного комплексу та іонних асоціатів. В умовах експерименту негативні десяткові логарифми зазначених констант утворення ($p\beta_i$) < -0,4. Залежності $p\beta_{III}$ від іонної сили розчинів (μ , моль/л) мають лінійний характер і описуються рівнянням (3.47), параметри якого представлені в табл. 3.9. Концентраційна залежність $p\beta_V = f(\mu)$ має складніший характер і описується рівнянням (3.48), параметри якого наведено в табл. 3.10» [123].

$$p\beta_{III} = A_i + B_i \cdot \mu \quad (3.47)$$

$$p\beta_V = A_i + B_i \cdot \mu^{0.5} + C_i \cdot \mu. \quad (3.48)$$

Аналогічно [6, 106, 118] «коефіцієнти A_i у рівняннях (3.47) та (3.48) є від'ємними десятковими логарифмами умовних термодинамічних констант β_{III} та β_V . Відносна стійкість сполук **IIa** (при 298 ÷ 313 К), **IIIa** та **Va** (при 293 ÷ 313 К) практично не залежить від температури (на відміну від **IIb**, **IIIb** та **Vb**), а катіон-молекулярних комплексів **IIa** та **IIb** (на відміну від асоціатів **IIIa**, **IIIb**, **Va** та **Vb**) ще й від співвідношення компонентів у розчинах. Константи утворення асоціатів **IIIa** та **IIIb** пов'язані із вмістом МЕА і РЕРА, відповідно, у водних розчинах H₃Cit антибатними залежностями, а сполук **Va** та **Vb** – симбатними. Підвищення температури в області 293 ÷ 308 К призводить до послаблення зв'язків у катіон-молекулярному комплексі **IIb**. Чітких темпера-

турних залежностей відносної стійкості асоціатів **IIIa**, **IIIb** та **Vb** не виявлено» [123].

Таблиця 3.9

Значення $p\beta$ для катіон-молекулярного комплексу **IIa і асоціату **Ib** та параметри рівняння (3.47)**

Т, К	$p\beta_{IIa}$ ($p\beta_{Ib}$)	C_{Am}/C_{Cit}	$p\beta_{III}$			C_{Am}/C_{Cit}
			A_i	B_i	R^2	
МЕА – H ₃ Cit – H ₂ O						
293	-0,51±0,23	0,48 ÷ 0,60	-3,82	1,46	0,9984	1,00 ÷ 1,80
298	-0,41±0,07	0,48 ÷ 0,60	-6,07	3,65	0,9991	1,00 ÷ 1,80
303	-0,56±0,08	0,30 ÷ 0,60	-6,02	3,61	0,9995	1,00 ÷ 1,80
308	-0,48±0,07	0,48 ÷ 0,60	-6,25	3,83	0,9982	1,00 ÷ 1,80
313	-0,55±0,13	0,48 ÷ 0,60	-6,02	3,60	0,9992	1,00 ÷ 1,80
РЕРА – H ₃ Cit – H ₂ O						
293	-7,20±0,08	0,06 ÷ 0,60	-8,24	6,54	0,9226	1,00 ÷ 1,80
298	-6,81±0,30	0,06 ÷ 0,60	-5,82	3,21	0,9801	1,00 ÷ 1,80
303	-6,67±0,23	0,06 ÷ 0,60	-8,07	6,30	0,9268	1,00 ÷ 1,80
308	-6,26±0,05	0,06 ÷ 0,60	-7,67	5,73	0,9465	1,00 ÷ 1,80
313	-6,55±0,07	0,06 ÷ 0,60	-8,37	6,77	0,9360	1,00 ÷ 1,80

Таблиця 3.10

Параметри рівняння (3.48)

Т, К	$-A_i$	B_i	$-C_i$	R^2	C_{Am}/C_{Cit}
МЕА – H ₃ Cit – H ₂ O					
293	12,46	16,13	8,02	0,9969	2,00 ÷ 3,00
298	12,44	16,08	7,99	0,9969	2,00 ÷ 3,00
303	12,51	16,30	8,17	0,9968	2,00 ÷ 3,00
308	12,48	16,23	8,11	0,9968	2,00 ÷ 3,00
313	12,44	16,05	7,95	0,9970	2,00 ÷ 3,00
РЕРА – H ₃ Cit – H ₂ O					
293	12,87	15,83	8,13	0,9957	2,00 ÷ 3,00
298	13,34	18,33	11,57	0,9613	2,00 ÷ 3,00
303	13,62	19,81	12,77	0,9985	2,00 ÷ 3,00
308	12,95	15,98	8,30	0,9975	2,00 ÷ 3,00
313	13,24	16,89	9,11	0,9966	2,00 ÷ 3,00

Таким чином, «визначено вплив природи аміну і температури на йон-молекулярний склад систем H₃Cit – Am – H₂O, їхні іонну силу, електрохімічну поведінку та структурні характеристики. Виявленні чинники (співвідношення

компонентів та температура), які впливають на константи утворення катіон-молекулярних комплексів та іонних асоціатів в указаних розчинах» [123].

Заміна Na_3Cit на МЕА призводить до появи додаткових буферних пар:

- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}$,
- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2\}$,
- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$;

а на РЕРА:

- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}_{k+1}$,
- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)\}_{k+1}$,
- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_k\text{H}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_{3k+1}\}$.

Отримані результати використано при подальшій оцінці хемосорбційних характеристик досліджених буферних розчинів щодо діоксиду сірки (розділи 3.3 та 5).

3.3. Системи діоксид сірки – цитрат натрію (моноетаноламонію, поліетиленполіамонію) – вода

На рис. Г.10–Г.19 наведено криві рН-, редокс- та кондуктометричного титрування водних розчинів Na_3Cit , $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$, $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$ ($C_{\text{Na}} = 0,1$ моль/л; $C_{\text{МЕА}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{РЕРА}} = 0,1$ моль/л), а також цитратно-моноетаноламонійного $(\text{МЕАН})_3\text{Cit} - 3\text{МЕА}$ ($C_{\text{МЕА}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{МЕА}} : C_{\text{Cit}} = 6,0 : 1,0$) та цитратно-поліетиленполіамонійного $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit} - 3\text{РЕРА}$ ($C_{\text{РЕРА}} = 0,1$ моль/л; $C_{\text{РЕРА}} : C_{\text{Cit}} = 6,0 : 1,0$) буферних розчинів газоподібним SO_2 [21, 127-129].

На «інтегральних рН-метричних кривих титрування (рис. Г.10, Г.11) водних розчинів вказаних цитратних солей спостерігається по одному стрибку при мольних співвідношеннях $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{Na}} = (0,80 \div 0,98) : 2,00$, $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{МЕА}} = (0,92$

$\div 0,98) : 2,00$ та $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{PEPA}} = (0,64 \div 1,14) : 2,00$, яким відповідають максимуми на диференційних кривих (див., наприклад, рис. Г.13а), на відміну від розчинів МЕА та РЕРА [6], для яких характерно по два ефекти» [123]. Це зумовлено «тим, що вихідні розчини досліджених цитратів мають слабо лужну реакцію (рис. Г.10, Г.11; рН 7,61 \div 8,82 розчину Na_3Cit , 6,32 \div 6,50 $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$ та 4,80 \div 5,42 $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$, а відмічені ефекти на диференційних кривих спостерігаються в кислому середовищі (табл. 3.11; рН 3,60 \div 3,95 Na_3Cit , 3,30 \div 3,95 $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$ та 2,80 \div 3,75 $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$) та пов'язані з утворенням гідросульфідів відповідних катіонів. Відхилення співвідношень $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{Na}}$, $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{МЕА}}$ та $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{РЕРА}}$ від стехіометрії (1,00 : 2,00) зумовлено додатковими взаємодіями, пов'язаними зі ступінчастим протонуванням цитрат-іонів в указаній області рН» [21, 118, 123].

У випадку «цитратно-моноетаноламонійної буферної системи спостерігається по два стрибки на інтегральних (рис. Г.12а; табл. 3.11) та по два максимуми на диференційних (наприклад, рис. Г.13б) рН-метричних кривих при співвідношеннях $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{МЕА}} = (0,32 \div 0,68) : 2,00$ і $(0,49 \div 0,63) : 1,00$, на відміну від цитратно-поліетиленполіамонійної (рис. Г.12б; табл. 3.11), для якої характерно лише по одному ефекту на вказаних кривих при $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{РЕРА}} = (0,64 \div 0,98) : 2,00$. Це зумовлено тим, що вихідні буферні розчини $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$ – 3МЕА мають більш лужне середовище (рН 9,55 \div 9,75), ніж $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$ – 3РЕРА (рН 7,75 \div 8,65)» [21].

Аналізуючи дані, наведені на рис. Г.9-Г.12, «за значенням рН хемосорбційні системи при 293 К можна розташувати в такі послідовності:

- при $C_{\text{SO}_2} < 0,02$ моль/л $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$ – 3МЕА > $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$ – 3РЕРА > $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$ > Na_3Cit > $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$ » [21];

Таблиця 3.11

**Характеристики інтегральних та диференційних рН-метричних кривих
титрування водних розчинів Na_3Cit , $(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$, $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$,
 $(\text{МЕАН})_3\text{Cit} - 3\text{МЕА}$ та $(\text{РЕРАН})_3\text{Cit} - 3\text{РЕРА}$ газоподібним SO_2**

Т, К	1-ий максимум			2-ий максимум		
	$C_{\text{SO}_2} : C_{\text{Na/Am}}$	pH	$\text{dpH}/\text{dp}C_{\text{SO}_2}$	$C_{\text{SO}_2} : C_{\text{Na/Am}}$	pH	$\text{dpH}/\text{dp}C_{\text{SO}_2}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Na_3Cit						
273	0,43	3,90	8,22	–	–	–
283	0,43	3,60	7,32	–	–	–
293	0,48	3,90	8,57	–	–	–
298	0,40	3,60	7,15	–	–	–
303	0,49	3,80	7,60	–	–	–
313	0,48	3,95	7,50	–	–	–
$(\text{МЕАН})_3\text{Cit}$						
273	0,47	3,80	13,5	–	–	–
278	0,47	3,80	18,7	–	–	–
283	0,46	3,95	14,5	–	–	–
288	0,47	3,55	14,8	–	–	–
293	0,49	3,30	18,5	–	–	–
298	0,46	3,60	13,3	–	–	–
303	0,47	3,45	10,5	–	–	–
308	0,49	3,30	15,4	–	–	–
313	0,46	3,65	10,2	–	–	–
$(\text{РЕРАН})_3\text{Cit}$						
273	0,40	3,30	3,73	0,54	2,80	4,27
278	0,32	3,65	3,61	0,52	2,95	4,42
283	0,32	3,75	3,62	0,52	2,95	4,04
288	0,57	3,05	4,49	–	–	–
293	0,46	3,05	3,58	–	–	–
298	0,57	2,80	4,49	–	–	–
303	0,54	2,80	3,42	–	–	–
308	0,52	2,90	4,03	–	–	–
313	0,34	3,15	2,91	–	–	–
$(\text{МЕАН})_3\text{Cit} - 3\text{МЕА}$						
273	0,17	7,75	16,9	0,57	3,65	16,6
278	0,20	8,65	8,96	0,60	3,90	14,2
283	0,17	7,75	10,7	0,57	3,50	21,1
288	0,26	7,65	15,1	0,63	4,30	19,8
293	0,20	8,25	19,0	0,54	3,95	15,3
298	0,20	7,75	14,8	0,49	4,60	13,7
303	0,20	7,90	10,9	0,57	3,95	13,0
308	0,13	8,00	8,41	0,49	3,90	12,9
313	0,23	7,60	10,1	0,60	4,15	14,2
313	0,34	3,15	2,92	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7
(PEPAH)₃Cit – ЗРЕРА						
273	0,37	3,40	7,48	–	–	–
278	0,49	3,50	8,37	–	–	–
283	0,37	3,70	8,35	–	–	–
288	0,32	4,20	7,24	–	–	–
293	0,37	3,95	7,49	–	–	–
298	0,37	3,60	7,18	–	–	–
303	0,43	3,30	6,00	–	–	–
308	0,40	3,65	6,85	–	–	–
313	0,34	3,75	6,34	–	–	–

- при $0,02 < C_{SO_2} < 0,05$ моль/л $(MEAH)_3Cit - 3MEA > (MEAH)_3Cit > Na_3Cit > (PEPAH)_3Cit - 3PEPA > (PEPAH)_3Cit$;
- при $0,05 < C_{SO_2} < 0,10$ моль/л $(MEAH)_3Cit > (MEAH)_3Cit - 3MEA \geq Na_3Cit > (PEPAH)_3Cit - 3PEPA \geq (PEPAH)_3Cit$.

Це свідчить про те, що «при вмісті $SO_2 > 0,05$ моль/л у досліджуваних розчинах найбільш ефективно зв'язують цей токсикант розчини на основі цитрату моноетаноламонію» [21].

Від'ємні значення $\Delta\epsilon$ вказують на «утворення слабодисоційованих сполук в системах $SO_2 - Na_3Cit - H_2O$, $SO_2 - (MEAH)_3Cit - H_2O$ та $SO_2 - (MEAH)_3Cit - 3MEA - H_2O$ (рис. Г.16 – Г.19; табл. 3.12). У розчинах із РЕРА позитивні значення $\Delta\epsilon$ ($C_{SO_2} > 0,05$ моль/л; $T = 273 - 283$ К) свідчать про підвищення ступеня дисоціації існуючих в системі сполук (H_2O , $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^-) або про утворення нових сильнодисоційованих сполук із підвищеною рухливістю новоутворених іонів» [6, 21].

У розчинах « $SO_2 - (MEAH)_3Cit - H_2O$ (рис. Г.17а; табл. 3.12) відносне зменшення $\Delta\epsilon$ з ростом вмісту діоксиду сірки до 0,040 моль/л (при 303, 283 К) та 0,050 моль/л (при 273, 278, 293 та 313 К) спричинено утворенням сульфїту моноетаноламонію, подїбно [6], а подальше зростання C_{SO_2} супроводжується відносним збільшенням питомої електропровідності, що спричинено утворенням гїдросульфїту та піросульфїту моноетаноламонію» [21].

Таблиця 3.12

**Характеристики кондуктометричних кривих титрування водних розчинів
(МЕАН)₃Cit, (РЕРАН)₃Cit, (МЕАН)₃Cit – ЗМЕА та (РЕРАН)₃Cit – ЗРЕРА газоподібним SO₂**

Т, К	I-й ефект		II-й ефект		III-й ефект		IV ефект	
	$C_{SO_2} : C_{Am}$ (вигляд)	$\Delta\alpha$, СМ/М	$C_{SO_2} : C_{Am}$ (вигляд)	$\Delta\alpha$, СМ/М	$C_{SO_2} : C_{Am}$ (вигляд)	$\Delta\alpha$, СМ/М	$C_{SO_2} : C_{Am}$ (вигляд)	$\Delta\alpha$, СМ/М
(МЕАН)₃Cit								
273	0,202 (злам)	-0,351	0,511 (злам)	-0,609	0,739 (злам)	-0,275	–	–
278	0,478 (злам)	-1,05	0,539 (злам)	-1,061	0,711 (злам)	-0,759	–	–
283	0,073 (злам)	-0,061	0,401 (мін)	-0,511	0,710 (злам)	0,021	–	–
293	0,042 (злам)	-0,115	0,458 (мін)	-0,639	0,571 (злам)	-0,565	–	–
298	0,429 (мін)	-0,834	0,571 (злам)	-0,728	0,713 (злам)	-0,502	–	–
303	0,401 (злам)	-0,896	0,511 (злам)	-0,884	0,739 (злам)	-0,509	–	–
313	0,172 (злам)	-0,157	0,458 (мін)	-0,414	0,685 (макс)	-0,131	–	–
(РЕРАН)₃Cit								
273	0,142 (злам)	-0,191	0,405 (мін)	-0,259	0,714 (злам)	0,333	–	–
278	0,071 (макс)	0,003	0,430 (мін)	-0,260	0,716 (злам)	0,222	–	–
283	0,056 (злам)	-0,016	0,144 (злам)	-0,079	0,401 (злам)	-0,095	0,745 (злам)	0,735
293	0,571 (злам)	-0,718	–	–	–	–	–	–
298	0,572 (злам)	-0,221	0,430 (мін)	-0,521	0,487 (злам)	-0,499	0,630 (злам)	-0,505
303	0,399 (мін)	-0,730	0,487 (злам)	-0,700	0,687 (злам)	-0,701	–	–
313	0,085 (мін)	-0,091	0,130 (макс)	-0,071	0,285 (злам)	-0,109	0,401 (злам)	-0,121
(МЕАН)₃Cit – ЗМЕА								
273	0,111 (макс)	0,025	0,485 (мін)	-0,381	0,713 (злам)	0,139	–	–
278	0,109 (макс)	0,087	0,467 (злам)	-0,379	0,515 (мін)	-0,519	0,713 (злам)	-0,031
283	0,101 (макс)	0,221	0,488 (мін)	-0,211	0,713 (злам)	0,161	–	–

Продовження табл. 3.12

293	0,169 (макс)	0,041	0,515 (мін)	-0,289	0,715 (злам)	0,139	–	–
298	0,427 (мін)	-0,216	0,201 (макс)	-0,074	0,485 (мін)	-0,481	0,715 (злам)	-0,042
303	0,042 (мін)	-0,269	0,709 (макс)	-0,241	0,150 (злам)	-0,279	0,539 (злам)	-0,779
313	0,070 (мін)	-0,071	0,021 (макс)	0,039	0,542 (мін)	-0,199	0,627 (злам)	-0,201
(PEPAH) ₃ Cit – ЗPEPA								
273	0,142 (злам)	-0,247	0,467 (мін)	-0,433	0,742 (злам)	-0,183	–	–
278	0,070 (злам)	-0,012	0,309 (злам)	-0,237	0,401 (злам)	-0,235	0,742 (злам)	0,433
283	0,101 (злам)	-0,067	0,142 (злам)	-0,016	0,399 (мін)	-0,230	0,709 (злам)	0,259
293	0,199 (злам)	-0,312	0,313 (злам)	-0,327	0,427 (мін)	-0,380	0,742 (злам)	-0,158
298	0,142 (злам)	-0,363	0,427 (мін)	-0,541	0,630 (макс)	-0,397	–	–
303	0,399 (злам)	-0,702	0,715 (макс)	-0,662	–	–	–	–
313	0,016 (мін)	-0,122	0,130 (злам)	-0,130	0,428 (злам)	-0,149	0,572 (злам)	-0,037

Зі «збільшенням температури в діапазоні 283 – 303 К спостерігається відносне зменшення $\Delta\epsilon$ при одних і тих же значеннях C_{SO_2} в області $0,01 \div 0,05$ моль/л» [21].

При «одних і тих же значеннях C_{SO_2} для розчинів $\text{SO}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ спостерігається збільшення значень ϵ з підвищенням температури в області 273 – 313 К; значення $\Delta\epsilon$ зменшуються в системах $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - (\text{PERAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{PERAN})_3\text{Cit} - 3\text{PERA} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. Г.17, Г.18) під час нагрівання в області 283 – 303 К. Це зумовлено йон-молекулярним складом досліджених систем» [21].

При «поглинанні діоксиду сірки розчином $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA}$ $\Delta\epsilon$ набуває позитивних значень (рис. Г.18а) лише на окремих ділянках кривих $\Delta\epsilon = f(C_{\text{SO}_2})$ при 273 К ($0,005 < C_{\text{SO}_2} < 0,020$ моль/л), 278 К ($0,002 < C_{\text{SO}_2} < 0,020$ моль/л), 283 К ($0,002 < C_{\text{SO}_2} < 0,030$ моль/л), 293 К ($0,012 < C_{\text{SO}_2} < 0,025$ моль/л) та 313 К ($0,013 < C_{\text{SO}_2} < 0,025$ моль/л); за інших умов експерименту $\Delta\epsilon \leq 0$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. Для розчинів з $(\text{PERAN})_3\text{Cit} - 3\text{PERA}$ при хемосорбції SO_2 значення $\Delta\epsilon$ від'ємні (рис. Г.18б), окрім $T = 278$ та 283 К (криві 2 та 3) при $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{N}} \geq 0,55$ » [21].

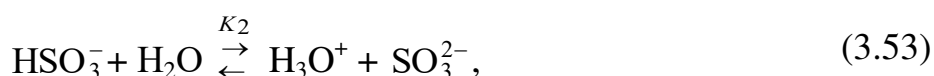
Кондуктометричні криві (рис. Г.18б; табл. 3.12), «на відміну від рН-метричних (рис. Г.12), характеризуються трьома або чотирма ефектами. Це пов'язано зі специфічними перегрупуваннями в системах водневих зв'язків при хемосорбції SO_2 досліджуваними буферними розчинами, до яких більш чутлива кондуктометрія. При введенні в розчин $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA}$ діоксиду сірки спостерігається зменшення значень $\Delta\epsilon$ на ділянках $0,020 < C_{\text{SO}_2} < 0,050$ моль/л у дослідженому температурному діапазоні (рис. Г.18а). Подальше додавання сорбтиву супроводжується зростанням значень $\Delta\epsilon$ аж до $C_{\text{SO}_2} \approx 0,070$ моль/л (окрім $T = 293$ К); далі залежності $\Delta\epsilon = f(C_{\text{SO}_2})$ виходять на стаціонарні ділянки» [21].

Додавання SO_2 до розчину $(\text{PEAN})_3\text{Cit}$ – ЗРЕРА «спричинює зменшення значень $\Delta\epsilon$ при $0,010 < C_{\text{SO}_2} < 0,040$ моль/л в дослідженому температурному діапазоні (рис. Г.18б). При $C_{\text{SO}_2} > (0,040 \div 0,045$ моль/л) відбувається зростання значень $\Delta\epsilon$ аж до $C_{\text{SO}_2} 0,063$ моль/л (при 298 К) і вище (при інших температурах). Кожна окрема крива $\Delta\epsilon = f(C_{\text{SO}_2})$ під час хемосорбції SO_2 вказаними розчинами при певній температурі характеризується своїми ефектами (рис. Г.18; табл. 3.12). Про однотипність зміни кислотно-основних та електрохімічних характеристик розчинів із цитратами натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію свідчить збіг початкових ділянок на кривих $\text{dpH}/\text{dp}C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}$ та $\Delta\epsilon - C_{\text{SO}_2}$, відповідно (рис. Г.13, Г.19)» [21].

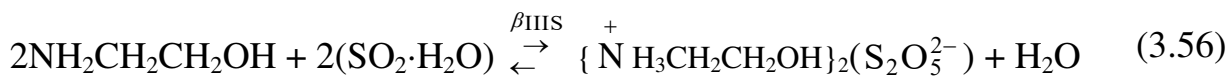
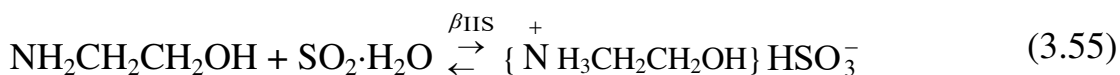
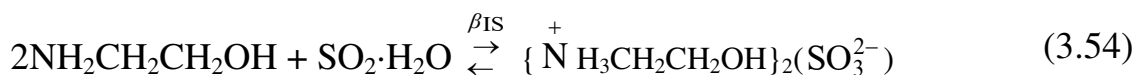
Фізико-хімічні моделі

Згідно з даними [14; розділ 3.2] у «водних розчинах $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ перебігають реакції автопротолізу води (3.10), протонування MEA (3.29), та ступінчатої дисоціації H_3Cit (3.7)–(3.9). Крім того утворюються іонні пара **Ia**, трійники **IIa**, **IIb** і кватет **IIIa**, а також іон-молекулярний комплекс **Ib** (реакції 3.31–3.35)» [21].

При взаємодії SO_2 із розчинами $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ перебігають реакції (3.49)–(3.56) з «утворенням гідрату діоксиду сірки, сульфїт, гідросульфїт і піросульфїт аніонів, а також моноетаноламонійних сульфїту (**IS**), гідросульфїту (**IIS**) та піросульфїту (**IIIS**):

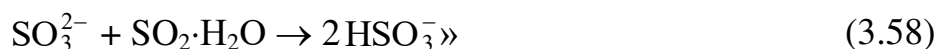
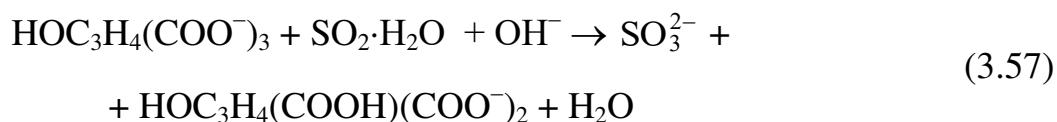


де SO_2^{r} , SO_2^{p} – діоксид сірки у газовій фазі та розчинений у воді відповідно» [6].



Розчини $\text{SO}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$

З врахуванням даних [6, 106], у роботі [21] відмічено, що в результаті «взаємодії цитрат іонів із гідратом SO_2 утворюються сульфит та гідроцитрат іони (реакція 3.57), а продуктами реакції сульфит іонів із SO_2 у воді – гідросульфит-іони (реакція 3.58). Вказані процеси спричинюють перші стрибки на рН-метричних кривих титрування водного розчину цитрату натрію (рис. Г.10).



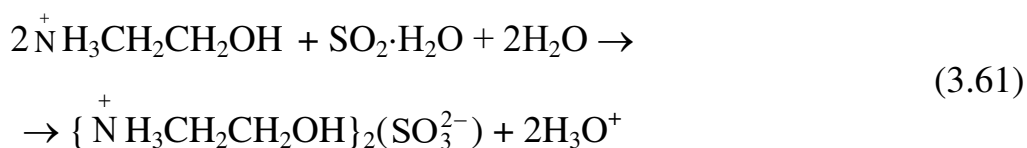
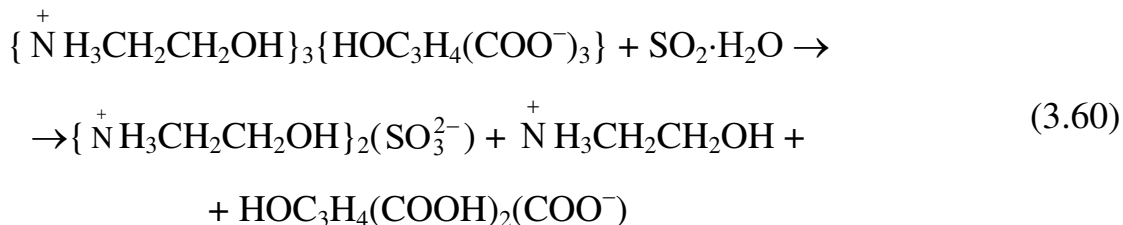
При «взаємодії гідроцитрат-іонів із SO_2 утворюються гідросульфит та ди-гідроцитрат іони (реакція 3.59). Гідросульфит-іони також утворюються в результаті дисоціації (3.51) «сірчистої» кислоти. Реакції (3.51) та (3.59) зумовлюють другі стрибки на рН-метричних кривих, а також мінімуми на кондуктометричних. Димеризація (3.52) гідросульфит-іонів з утворенням піросульфит-іонів перебігає при рН 4,5–6,0 та спричинює перші стрибки на редокс-метричних кривих (рис. Г.14а)» [21].



Розчини $\text{SO}_2 - (\text{MEAH})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$

Заміна «цитрату натрію на цитрат моноетаноламонію в хемосорбційних розчинах ускладнена також реакціями (3.60) – (3.61). Окрім реакцій, які охарактеризовані при описанні розчинів із Na_3Cit , також можлива взаємодія іонного квартету (цитрату моноетаноламонію) із SO_2 , що спричинює перші

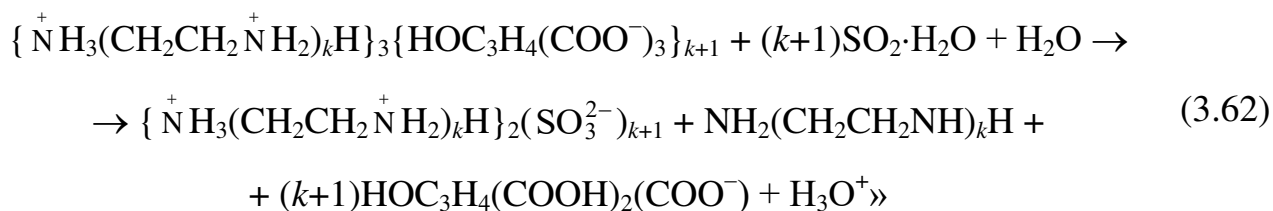
стрибки на рН-метричних кривих (рис. Г.11а). При рН 4,0-6,0 продуктом реакції SO₂ із моноетаноламонійними катіонами у воді є іонний трійник – амонієвий сульфїт (реакція 3.61). Це зумовлює мінімуми на кондуктометричних кривих (рис. Г.17а)» [21].



Очевидно, «багатокомпонентність розчинів SO₂ – (МЕАН)₃Cit – H₂O за рахунок утворення Н-зв'язаних іонних асоціатів спричинює відмінні форми редокс-метричних кривих за різних температур» [21].

Розчини SO₂ – (PEPAH)₃Cit – H₂O

Згідно з [21], утворення «сульфїту поліетиленполіамонію, поліетиленполіаміну та дигідроцитрат іонів в результаті реакції (3.62) SO₂ із цитратом поліетиленполіамонію спричинює стрибки на рН-метричних кривих (рис. Г.11б) та злами або мінімуми на кондуктометричних (рис. Г.17б).



Компонентний склад розчинів SO₂ – (МЕАН)₃Cit – H₂O

З врахуванням «закону діючих мас (рівняння 3.7 – 3.10, 3.29, 3.31-3.35, 3.49-3.56), матеріального балансу за азотом (3.63), цитратами (3.64) та сіркою (3.65), умови електронейтральності (3.66) маємо систему математичних рівнянь (3.7–3.10, 3.29, 3.31-3.35, 3.49-3.56, 3.63-3.66).

$$C_N = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + 2C_{\text{IIIa}} + 2C_{\text{IVa}} + \quad (3.63)$$

$$+ 3C_{\text{Va}} + 2C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}}$$

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \quad (3.64)$$

$$+ [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] +$$

$$+ C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{Va}}$$

$$C_S = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}} \quad (3.65)$$

$$[\text{H}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIb}} = \quad (3.66)$$

$$= [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$\text{де } C_{\text{IS}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2(\text{SO}_3^{2-})],$$

$$C_{\text{IIS}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\text{HSO}_3^-],$$

$$C_{\text{IIIS}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2(\text{S}_2\text{O}_5^{2-})] \gg [21].$$

Рішення вказаної «системи рівнянь з використанням даних рН-метрії (рис. Г.10а) дозволило розрахувати компонентний (іон-молекулярний) склад розчинів $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. Г.20)» [21].

Згідно з отриманими даними (рис. Г.20), «зі збільшенням C_{SO_2} від $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л спостерігається збільшення відносного вмісту моноетанол-амонійного катіону (крива 6) за рахунок дисоціації іонного квартету **IIIa** (криві 4, 7). В області утворення іонного квартету **IIIa** та йон-молекулярного комплексу **IVa** (табл. 2) зростання загального вмісту SO_2 супроводжується частковим зв'язуванням вказаного катіону в амонієвий сульфід **IS**» (крива 8) [21]. Перехід «іонного триплету **IVa** в сполуку **IIa** $C_{\text{SO}_2} > 0,26$ моль/л супроводжується зменшенням відносного вмісту асоціату **IS** (крива 8) та різким збільшенням ступеню зв'язування моноетаноламіну та цитрату в триплет **IIa** (криві 4 і 7). На всій розрахованій ділянці кривої $\text{pH} = f(C_{\text{SO}_2})$ спостерігається зростання мольної частки гідросульфід-іонів (крива 9; $C_{\text{SO}_2} > 0,01$ моль/л) та зменшення частки амонієвого сульфідіу (крива 10) відносно загального вмісту

SO₂. Відносний вміст гідрату SO₂, сульфїт і піросульфїт іонів, а також вільного MEA не перевищує 0,7 %» [21].

Розраховані «концентраційні макроконстанти утворення іонних асоціатів β_{III} , $\beta_{Ia} - \beta_{Va}$. В умовах експерименту від'ємні десяткові логарифми зазначених констант утворення ($p\beta_i$) < -1,0. Значення концентраційних та термодинамічних констант β_{III} утворення амонієвих сульфїтів у розчинах SO₂-(MEAN)₃Cit-H₂O практично не відрізняються від таких же в розчинах SO₂ - MEA [6]. Залежності $p\beta_i$ (для сполук **IIa**, **IIIa** та **Va**) від іонної сили розчинів (μ , M) мають лінійний характер (рівняння 3.67), а **IVa** залежності $p\beta_{IVa} = f(\mu)$ складніші (рівняння 3.68). Параметри вказаних рівнянь наведено в табл. 4» [21].

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (3.67)$$

$$p\beta_{IVa} = A_i + B_i \cdot \mu^{0.5} + C_i \cdot \mu \quad (3.68)$$

За визначенням [130] «коефіцієнти A_i у рівняннях (3.67) та (3.68) є від'ємними десятковими логарифмами умовних термодинамічних констант $\beta_{Ia} - \beta_{Va}$. З підвищенням температури відбувається перегрупування зв'язків у іонних асоціатах **IIIa**, **Va** та сполуки **IIa**, на що вказує відсутність чіткої залежності $p\beta_{Va}^T = f(T)$; а також спостережуване зміцнення сполук **IIIa** та **IIa** (значення A_i в рівнянні (3.67); табл. 3.13)» [21].

З ростом температури «абсолютні значення $p\beta_{IVa}^T$ зменшуються. Вказана залежність описується рівнянням виду (3.69) в області температур 283 - 303 К

$$p\beta_{IVa}^T = 264,2 - 88312/T, \quad (3.69)$$

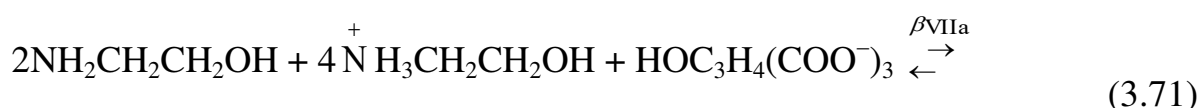
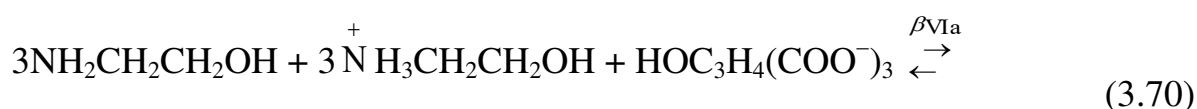
де T - абсолютна температура, K» [21].

**Параметри рівнянь (3.67) для сполук Іа, ІІа та ІІІа та (3.68)
для асоціату ІІІа в розчинах SO₂ – (МЕАН)₃Cit – Н₂О**

T, K	A _i	B _i	R ²	C _{SO₂} :C _{Am}	
ІІІа					
288	-12,5	28,5	0,9143	0,0715÷0,175	
293	-16,2	41,9	0,9385	0,0715÷0,130	
303	-9,08	16,8	0,9737	0,0572÷0,260	
313	-15,1	38,3	0,9493	0,0572÷0,490	
ІІа					
283	-5,56	9,18	0,9870	0,075÷0,145	
293	-8,11	21,6	0,9691	0,290÷0,515	
Іа					
283	-17,4	69,8	0,9841	0,400÷0,520	
288	-20,2	87,9	0,9655	0,345÷0,460	
303	0,05	0	–	0,315	
ІІІа					
	A _i	B _i	C _i	R ²	C _{SO₂} :C _{Am}
283	-21,1	115,7	-191	0,9903	0,170÷0,375
288	-13,3	63,6	-88,6	0,9995	0,200÷0,320
293	-9,08	0	24,0	0,7960	0,175÷0,255
303	-1,73	0	0	–	0,285

Компонентний склад розчинів SO₂ – (МЕАН)₃Cit-3МЕА – Н₂О

У випадку «буферних розчинів (МЕАН)₃Cit-3МЕА, окрім реакцій (3.7)-(3.10), (3.29), (3.31)-(3.35), (3.49-3.61), існує ймовірність утворення йон-молекулярних комплексів згідно таких рівнянь:



На основі експериментальних даних (рис. Г.12а), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (рівняння 3.7-3.10, 3.29,

3.31-3.35, 3.49-3.56, 3.70, 3.71), матеріальний баланс за азотом (3.72), цитратами (3.73) та сіркою (3.65), а також умову електронейтральності (3.74), розраховано іон-молекулярний склад розчинів $\text{SO}_2\text{-(MEAN)}_3\text{Cit-3MEA-H}_2\text{O}$ (наприклад, рис. Г.21)» [21].

$$C_{\text{MEA}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + 2C_{\text{IIIa}} + 2C_{\text{IVa}} + 3C_{\text{Va}} + 2C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}} + 6C_{\text{VIa}} + 6C_{\text{VIIa}} \quad (3.72)$$

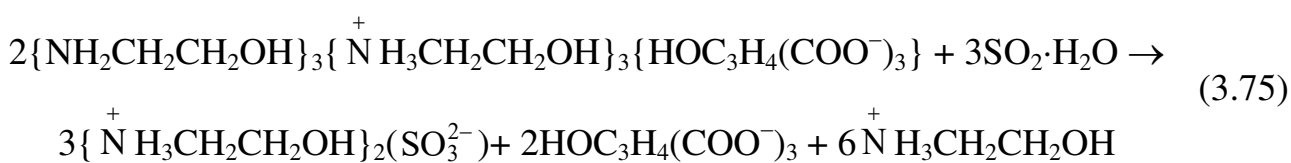
$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{Va}} + C_{\text{VIa}} + 6C_{\text{VIIa}} \quad (3.73)$$

$$[\text{H}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{VIIa}} = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2\cdot[\text{SO}_3^{2-}] \quad (3.74)$$

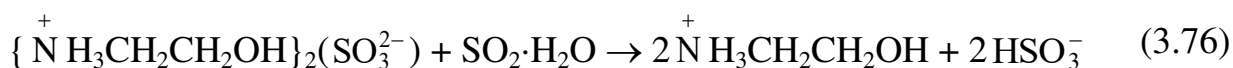
де $C_{\text{VIa}} = \{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$,

$C_{\text{VIIa}} = \{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_4\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$.

Згідно з розрахунками [21], «хемосорбція діоксиду сірки буферним розчином $(\text{MEAN})_3\text{Cit-3MEA}$ відбувається за рахунок його зв'язування у сульфит моноетаноламонію **IS** (рис. Г.21; крива 10) при $C_{\text{SO}_2} < 0,0572$ моль/л в результаті реакції (3.75).



Це супроводжується збільшенням мольної частки цитрат аніонів (крива 1) та моноетаноламонійних катіонів (крива 6), а також зменшенням відносного вмісту сполуки **IVa** (криві 4, 7)» [21]. Подальше «додавання SO_2 супроводжується збільшенням відносного вмісту гідросульфит аніонів (крива 9) та моноетаноламонійних катіонів (крива 6) в результаті реакції (3.76).



При цьому мольна частка сполуки **IS** відносно загального вмісту N (крива 8) проходить через максимум при $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{MEA}} = 1,0 : 4,0$; мольна частка цитрат-аніонів (крива 1) проходить через максимум при $C_{\text{SO}_2} : C_{\text{MEA}} = 1,0 : 10,0$. Це супроводжується частковим протонуванням цитрат-аніонів з утворенням гідроксидів цитрат (крива 2) та дигідроксидів цитрат (крива 3) аніонів. Відносний вміст $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2$ (крива 2) проходить через максимум при $C_{\text{SO}_2} = 0,0286$ моль/л, а $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-$ (крива 3) зростає на всій розрахованій ділянці» [21].

Вміст «незв'язаного MEA (у вигляді вільної основи), недисоційованої H_3Cit , сульфід та піросульфід аніонів, а також $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не перевищує 0,02 відн. од. Потрібно відмітити, що іонні триплети **IIIa** та **IVa** під час хемосорбції SO_2 даним буферним розчином в досліджених концентраційному (C_{SO_2}) та температурному діапазонах не реалізуються, на відміну від розчину $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ » [21].

Концентраційні «залежності виду $\mu = f(C_{\text{SO}_2})$ мають складний характер у зв'язку з багатокомпонентністю хемосорбційної системи під час поглинання SO_2 (при 283-288 та 298-313 К) в силу вище сказаного. Оскільки при 293 К між MEA та H_3Cit реалізується лише йон-молекулярний комплекс **VIa**, то спостерігається така лінійна залежність:

$$\mu = 0,0178 + 1,026 \cdot f(C_{\text{SO}_2}); n = 14; R^2 = 0,9941. \quad (3.77)$$

Використовуючи отримані дані щодо компонентного складу розчинів $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$, розраховано концентраційні константи утворення сполук **Ia**, **IIa**, **Va**, **VIa** та **VIIa**. Залежності $p\beta_{\text{IVa}} = f(\mu)$ описуються рівнянням (3.67), параметри якого наведено в табл. 3.14» [21].

**Параметри рівняння (3.67) для сполук Ia, IIa, Va, VIa та VIIa у розчинах
SO₂–(МЕАН)₃Cit–3МЕА–Н₂О**

T, K	A _i	B _i	R ²	C _{SO₂} :C _N
Ia				
303	-5,45	79,3	0,9955	0,310÷0,465
313	19,1	-275	0,9891	0,285÷0,402
Ib				
283	-3,95	6,65	0,9896	0,315÷0,950
288	-5,09	-9,80	0,9742	0,256÷0,485
IIa				
288	-17,3	-102	0,9979	0,0714÷0,200
313	-6,87	41,1	0,9996	0,0285÷0,142
IVa				
293	-12,2	-45,3	0,9884	0,014÷0,530
313	22,8	-382	0,8302	0,171÷0,256
IVb				
283	-18,1	15,3	0,9921	0,071÷0,285
303	18,2	-377	0,9934	0,176÷0,262

З ростом «температури спостерігається послаблення зв'язків у сполуках **Ia**, **Va**, **VIa** та **VIIa**, на що вказує збільшення значень $p\beta_i$, чисельно рівних коефіцієнтам A_i в рівнянні (3.67) (табл. 3.14); та зміцнення комплексу **IIa**» [21].

3.4. Висновки до розділу 3

1. За даними прямих рН- та кондуктометрії оцінено протеолітичні рівноваги у буферних розчинах H₃Cit – Na₃Cit – H₂O при сумарному вмісті цитратних форм (лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат аніонів) 1,0 моль/л в області температур 293 ÷ 313 К. Визначено області лінійності функцій рН – $\lg(v_{H_3Cit}/v_{Na_3Cit})$ та $\alpha - C_{Na^+}/C_{Cit}$, що відповідають H₃Cit/H₂Cit⁻ H₂Cit⁻/HCit²⁻ та HCit²⁻/Cit³⁻ буферним системам.

2. За даними рН- та кондуктометрії встановлено особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки у буферних розчинах $\text{H}_3\text{Cit} - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_3\text{Cit} - \text{PEPA} - \text{H}_2\text{O}$. Порядок додавання компонентів суттєво впливає на значення рН отриманих розчинів, на відміну від питомої електропровідності та густини.
3. За даними денситометрії введення у водний розчин H_3Cit амінів (MEA та PEPA), на відміну від Na_3Cit , призводить до структурування системи. Положення зламів на денситометричних кривих відповідають зламам на кондуктометричних; значення питомої електропровідності досліджених розчинів корелюють з їх густиною.
4. Розраховані іон-молекулярний склад та йонна сила досліджених розчинів $\text{MEA} - \text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{PEPA} - \text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$. Проведено оцінку концентраційних та термодинамічних констант утворення іон-молекулярних комплексів і йонних асоціатів. Відносні стійкості іон-молекулярного комплексу $\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}$ та іонних асоціатів (гідроксидату моноетаноламонію та цитрату моноетаноламонію) практично не залежать від температури.
5. На основі даних рН-, редокс- та кондуктометричного дослідження проведена оцінка кислотно-основної взаємодії при хемосорбції діоксиду сірки буферними розчинами на основі цитратів моноетаноламонію та поліетиленполамонію у порівнянні із цитратом натрію. Встановлено склад сполук, що утворюються при поглинанні SO_2 .
6. Введення SO_2 у буферні цитратно-моноетаноламонійні розчини призводить до утворення моноетаноламонієвих сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів. Присутність цитраних форм практично не впливає на відносну стійкість вказаних оксисірко(IV)вмісних солей у буферних розчинах.

РОЗДІЛ 4

ЦИТРАТИ МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ТА ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ЇХ ІЗ ДІОКСИДОМ СІРКИ

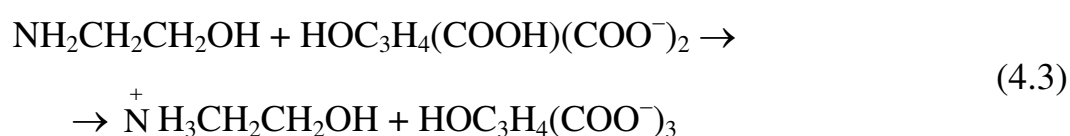
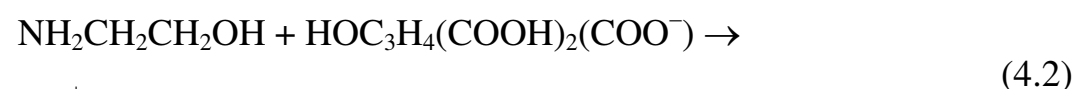
Цитрати моноетаноламонію ((МЕАН)H₂Cit, (МЕАН)₂HCit, (МЕАН)₃Cit) утворюються при нейтралізації етанольного (або метанольного) розчину моноетаноламіну (МЕА) відповідними кількостями лимонної кислоти (H₃Cit) в етанолі (або в метанолі) [12, 14, 16]. Авторами [131] в отриманій політермічній діаграмі розчинності в потрійній системі NH₂CONH₂ – (МЕАН)₂HCit – H₂O в області температур -38,6 (повного замерзання) ÷ 60 °С виділено поле розчинності моногідрату діамонієвого цитрату (МЕАН)₂HCit·H₂O. Проте, в літературі описані лише спектральні характеристики (ІЧ та ¹Н ЯМР) для триамонієвого цитрату [11, 12, 16]. У базі даних CAS Registry зареєстровані лише продукти 1 : 1 (CAS No 17863-38-6 та 859923-38-9) і 3 : 1 (CAS No 21829-50-5), а також продукт взаємодії МЕА із H₃Cit невизначеної стехіометрії (CAS No 85117-66-4).

Поряд з цим будь-які дані про склад та властивості виділених у індивідуальному стані продуктів взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами цитратів моноетаноламонію в літературі відсутні. Тому у даному розділі наведено результати досліджень щодо встановлення закономірностей, що визначають склад та спектральні характеристики продуктів взаємодії SO₂ з водними розчинами вказаних солей.

4.1 Системи діоксид сірки – моноетаноламонійні цитрати – вода

Питання стосовно чи синтезовані солі **2** та **3** є протонними ІЛ або молекулярними комплексами, а кристалічний продукт **1** – сіллю можна вирішити шляхом оцінки ступеню іонності зв'язку в амонієвих карбоксилатах, тобто переносу протону із карбоксильних груп на амінін N МЕА [132].

Поставлені питання можна оцінити з точки зору позиції різниці pK_a аміної основи та карбонової кислоти ($\Delta pK_a = pK_a(\text{amine}) - pK_a(\text{acid})$) [133]. Згідно з даними [133] для первинних амінів $\Delta pK_a > 2$ є достатньою умовою для переважного переносу протонів (~90 %); $\Delta pK_a > 4$ забезпечує ступінь іонності > 99 %. $pK_a(\text{MEA}) = 9,20$ [6]; при дисоціації H_3Cit її pK_a складають 3,13, 4,76, 6,39 [122]. При утворенні амонієвого дигідроцитрату $\Delta pK_{a1} = pK_a(\text{MEA}) - pK_{a1}(\text{H}_3\text{Cit}) = 6,07$; перенесення другого протону з утворенням амонієвого гідроцитрату $\Delta pK_{a2} = 4,44$; а третього – амонієвого цитрату $\Delta pK_{a3} = 2,81$. Отже, постадійне протонування MEA за рахунок відщеплення протонів від молекули H_3Cit у випадку моноетаноламонійних дигідроцитрату та гідроцитрату (реакції 1, 2, відповідно) спричинює ступінь іонності зв'язків > 99 %, а для цитрату (реакція 3) – ступінь іонності 90 – 99 %.



У мас-спектрах солей **1–3** та зразків **4–6** фіксуються піки $[\text{M}_{\text{MEA}} + \text{M}_{\text{H}_3\text{Cit}} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}]^+$ і $[\text{M}_{\text{H}_3\text{Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ – продукти фрагментації $(\text{MEAH})\text{H}_2\text{Cit}$ (табл. 4.1). Характеристики продуктів фрагментації H_3Cit у мас-спектрах **1 – 4** і табульованому мас-спектрі H_3Cit [134-136] знаходяться у гарній відповідності, як і у разі MEA [137, 138]. У мас-спектрах **1 – 6** фіксується пік $[\text{M}_{\text{MEA}} - \text{H}]^+$ та спостерігається характерна для MEA фрагментація [137] з утворенням іону $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ (для сполук **1–4, 6** з максимальною інтенсивністю). У мас-спектрах зразків **4–6** також фіксуються піки, що відповідають фрагментам $[\text{SO}_2]^+$ або $[\text{S}_2]^+$ (m/z 64) та $[\text{SO}]^+$ (m/z 48), для яких інтенсивність менше 10 %.

**Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії
у розчинах H₃Cit – MEA – H₂O та SO₂ – (MEA)_kH_{3-k}Cit – H₂O**

Сполука	Спектр
1	<p>[M_{MEA} + M_{H3Cit} – CO₂ – H₂O – OH]⁺ (<i>m/z</i> 174, <i>I</i>, 18 %); [M_{H3Cit} – H₂O – CO₂ – H]⁺ (<i>m/z</i> 156, <i>I</i>, 18 %); <i>m/z</i> 138, <i>I</i>, 10 %; [M_{H3Cit} – H₂O – CO₂ – H]⁺ (<i>m/z</i> 129, <i>I</i>, 10 %); [C₄H₆O₃]⁺ (<i>m/z</i> 102, <i>I</i>, 26 %); [C₃H₃O₃]⁺ (<i>m/z</i> 87, <i>I</i>, 17 %); <i>m/z</i> 84, <i>I</i>, 48 %; <i>m/z</i> 69, <i>I</i>, 17 %; [M_{MEA} – H]⁺ (<i>m/z</i> 60, <i>I</i>, 39 %); <i>m/z</i> 56, <i>I</i>, 57 %; <i>m/z</i> 45, <i>I</i>, 25 %; <i>m/z</i> 44, <i>I</i>, 33 %; <i>m/z</i> 43, <i>I</i>, 80 %; <i>m/z</i> 42, <i>I</i>, 80 %; <i>m/z</i> 41, <i>I</i>, 11 %; <i>m/z</i> 40, <i>I</i>, 13 %; <i>m/z</i> 39, <i>I</i>, 20 %; <i>m/z</i> 32, <i>I</i>, 25 %; [CH₃O]⁺ або [CH₂NH₃]⁺ (<i>m/z</i> 31, <i>I</i>, 33 %); [CH₂NH₂]⁺ (<i>m/z</i> 30, <i>I</i>, 100 %).</p>
2	<p>[M_{MEA} + M_{H3Cit} – CO₂ – H₂O – OH]⁺ (<i>m/z</i> 174, <i>I</i>, 2,3 %); [M_{H3Cit} – H₂O – CO₂ – H]⁺ (<i>m/z</i> 156, <i>I</i>, 2,8 %); <i>m/z</i> 138, <i>I</i>, 1,8 %; [C₄H₆O₃]⁺ (<i>m/z</i> 102, <i>I</i>, 4,5 %); [C₃H₃O₃]⁺ (<i>m/z</i> 87, <i>I</i>, 3,1 %); <i>m/z</i> 84, <i>I</i>, 10,4 %; <i>m/z</i> 69, <i>I</i>, 6,2 %; [M_{MEA} – H]⁺ (<i>m/z</i> 60, <i>I</i>, 12,7 %); <i>m/z</i> 56, <i>I</i>, 23,0 %; <i>m/z</i> 45, <i>I</i>, 10,5 %; <i>m/z</i> 44, <i>I</i>, 12,3 %; <i>m/z</i> 43, <i>I</i>, 39,6 %; <i>m/z</i> 42, <i>I</i>, 40,7 %; <i>m/z</i> 41, <i>I</i>, 6,1 %; <i>m/z</i> 40, <i>I</i>, 5,4 %; <i>m/z</i> 39, <i>I</i>, 7,3 %; <i>m/z</i> 32, <i>I</i>, 5,2 %; [CH₃O]⁺ або [CH₂NH₃]⁺ (<i>m/z</i> 31, <i>I</i>, 28,9 %); [CH₂NH₂]⁺ (<i>m/z</i> 30, <i>I</i>, 100 %).</p>
3	<p>[M_{MEA} + M_{H3Cit} – CO₂ – H₂O – OH]⁺ (<i>m/z</i> 174, <i>I</i>, 9,4 %); [M_{H3Cit} – H₂O – CO₂ – H]⁺ (<i>m/z</i> 156, <i>I</i>, 9,5 %); <i>m/z</i> 138, <i>I</i>, 5,6 %; [C₄H₆O₃]⁺ (<i>m/z</i> 102, <i>I</i>, 12,9 %); [C₃H₃O₃]⁺ (<i>m/z</i> 87, <i>I</i>, 6,8 %); <i>m/z</i> 84, <i>I</i>, 24,9 %; <i>m/z</i> 69, <i>I</i>, 11,5 %; [M_{MEA} – H]⁺ (<i>m/z</i> 60, <i>I</i>, 21,2 %); <i>m/z</i> 56, <i>I</i>, 40,4 %; <i>m/z</i> 45, <i>I</i>, 15,8 %; <i>m/z</i> 44, <i>I</i>, 16,4 %; <i>m/z</i> 43, <i>I</i>, 58,0 %; <i>m/z</i> 42, <i>I</i>, 55,3 %; <i>m/z</i> 41, <i>I</i>, 7,1 %; <i>m/z</i> 40, <i>I</i>, 7,5 %; <i>m/z</i> 39, <i>I</i>, 11,0 %; <i>m/z</i> 32, <i>I</i>, 11,1 %; [CH₃O]⁺ або [CH₂NH₃]⁺ (<i>m/z</i> 31, <i>I</i>, 32,3 %); [CH₂NH₂]⁺ (<i>m/z</i> 30, <i>I</i>, 100 %).</p>

Продовження таблиці 4.1

4	$[M_{\text{MEA}} + M_{\text{H3Cit}} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}]^+$ (m/z 174, I , 29 %); m/z 169, I , 11 %; $[M_{\text{H3Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ (m/z 156, I , 26 %); m/z 138, I , 15 %; $[M_{\text{H3Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ (m/z 129, I , 11 %); m/z 123, I , 11 %; $[\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3]^+$ (m/z 111, I , 13 %); $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]^+$ (m/z 102, I , 48 %); $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3]^+$ (m/z 87, I , 20 %); m/z 84, I , 73 %; m/z 70, I , 12 %; m/z 69, I , 26 %; m/z 68, I , 18 %; $[M_{\text{MEA}} - \text{H}]^+$ (m/z 60, I , 58 %); m/z 57, I , 13 %; m/z 56, I , 86 %; m/z 45, I , 43 %; m/z 44, I , 57 %; m/z 43, I , 89 %; m/z 42, I , 100 %; m/z 41, I , 21 %; m/z 40, I , 33 %; m/z 39, I , 58 %; m/z 38, I , 15 %; $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ або $[\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ (m/z 31, I , 45 %); $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ (m/z 30, I , 53 %).
5	$[M_{\text{MEA}} + M_{\text{H3Cit}} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}]^+$ (m/z 174, I , 22 %); $[M_{\text{H3Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ (m/z 156, I , 19 %); m/z 138, I , 10 %; $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]^-$ (m/z 102, I , 23 %); $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3]^+$ (m/z 87, I , 10 %); m/z 84, I , 37 %; m/z 70, I , 11 %; m/z 69, I , 15 %; $[M_{\text{MEA}}]^+$ (m/z 61, I , 12 %); $[M_{\text{MEA}} - \text{H}]^+$ (m/z 60, I , 28 %); m/z 56, I , 48 %; m/z 45, I , 20 %; m/z 44, I , 34 %; m/z 43, I , 63 %; m/z 42, I , 74 %; m/z 41, I , 17 %; m/z 40, I , 15 %; m/z 39, I , 24 %; $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ або $[\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ (m/z 31, I , 55 %); $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ (m/z 30, I , 100 %).
6	$[M_{\text{MEA}} + M_{\text{H3Cit}} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}]^+$ (m/z 174, I , 20 %); $[M_{\text{H3Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ (m/z 156, I , 19 %); m/z 138, I , 10 %; $[M_{\text{H3Cit}} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}]^+$ (m/z 129, I , 11 %); $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]^+$ (m/z 102, I , 22 %); $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3]^+$ (m/z 87, I , 10 %); m/z 84, I , 35 %; m/z 70, I , 11 %; m/z 69, I , 16 %; $[M_{\text{MEA}}]^+$ (m/z 61, I , 25 %); $[M_{\text{MEA}} - \text{H}]^+$ (m/z 60, I , 30 %); m/z 56, I , 52 %; m/z 45, I , 20 %; m/z 44, I , 31 %; m/z 43, I , 65 %; m/z 42, I , 82 %; m/z 41, I , 25 %; m/z 40, I , 20 %; m/z 39, I , 24 %; $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ або $[\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ (m/z 31, I , 70 %); $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ (m/z 30, I , 100 %).

Наявність характерних низькомасових іонів моноетаноламонію в мас-спектрах солей **1–3** пояснюється фрагментацією $[M_{\text{MEA}}]^+$ в умовах іонізації електронами.

В ІЧ спектрах цитратів моноетаноламонію **1–3**, а також зразків **4–6** (табл. 4.2) спостерігаються широкі смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$ в області $3500 - 3050 \text{ cm}^{-1}$, зумовлені коливаннями ОН груп амонієвого катіону [137, 139, 140], цитрат аніону [141, 142] зразків **1–6** та карбоксильних груп солей **1, 2** і сумішей **4–6**. В даній області також проявляються смуги валентних коливань катіонів $\nu_{\text{as,s}}(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3)$ [137]. Оскільки всі групи ОН та NH повністю залучені в утворення розширеної сітки водневих зв'язків, то диференціювати внесок кожного із вказаних валентних коливань неможливо, окрім солі **2**. В ІЧ спектрі **2** сильні смуги при 3252 cm^{-1} та 3193 cm^{-1} віднесено до асиметричних та симетричних валентних коливань групи $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, так як для них виконується умова $\nu_s = 345,53 + 0,876 \cdot \nu_{\text{as}}$ [143].

Згідно з розрахунками [141], валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ центральної COOH групи проявляються при 1980 cm^{-1} , а термінальних – $1944 - 1932 \text{ cm}^{-1}$. В ІЧ спектрах кристалічної безводної H_3Cit [142] коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ також проявляються в області $1756 - 1698 \text{ cm}^{-1}$. Так, в ІЧ спектрах синтезованої в даній роботі H_3Cit $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляються у вигляді смуги середньої інтенсивності та плеча при $1987, 1919 \text{ cm}^{-1}$, відповідно, а також дуже сильної широкої смуги при $1755 - 1699 \text{ cm}^{-1}$. У гідраті H_3Cit $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляються у вигляді двох смуг середньої інтенсивності при 1963 та 1938 cm^{-1} , а також трьох смуг слабкої та дуже сильної інтенсивності при $1752, 1729$ і 1690 cm^{-1} . Це спричинено тим, що гідратація H_3Cit призводить до зменшення різниці між центральною та термінальними карбонільними групами. Вказані коливання проявляються лише в спектрах солей **1** (у вигляді плеча при 1951 cm^{-1} та сильних смуг при 1726 і 1700 cm^{-1}) і **2** (сильні смуги при 1710 та 1705 cm^{-1}) та зразків **4** (смуги слабкої та середньої інтенсивності при 1948 і 1712 cm^{-1}), **5** (слабкої та сильної смуг при 1980 і 1712 cm^{-1}) і **6** (лише однієї смуги середньої інтенсивності 1711 cm^{-1}). Потрібно відзначити відсутність $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$ у спектрі солі **3**.

Таблиця 4.2

**Основні смуги поглинання (см^{-1}) в коливальних спектрах сполук H_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$,
цитратів моноетаноламонію (1-3) та продуктів (4-6) їх взаємодії із SO_2**

Віднесення			H_3Cit	$\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	4	5	6
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
H_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [141, 142, 144]	MEAH^+	SO_2 , $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, HSO_3^-								
$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$		3916 сл.							
$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$		3883 сл.							
$\nu(\text{OH})$ спирт.груп.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$		3497 д.с. 3450 д.с. 3300 д.с.ш.	3379 д.с.ш.	3371 д.с. ш.	3380 д.с.	3498-2815 д.с.ш.	3195 д.с.ш. (3500- 2980)	3392 д.с.ш. (3600-2900)	3256 д.с.ш. (3620- 2800)
$\nu(\text{OH})_{\text{COOH}} +$ $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$			3224 сл. ш.		3252 д.с.			3244 д.с.ш.	
$\nu(\text{OH})_{\text{COOH}^+}$ $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$			3100 пл.	3201 д.с. ш.	3193 д.с.				
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$				2961 пл.						
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$				2940 пл.	2972 д.с.				
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$				2911 пл.				2895 пл.	2890 пл.	
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$			2836 пл.						
		Обертон SO_2	2566 с.	2561 сл.ш.	2477 пл.				2511 пл.	2550 пл.
					2340 пл.					

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$			1987 сер.	1963 сер.	1951 пл.			1948 сл.	1980 сл.	
			1919 пл.	1938 сер.						
			1755-1699 д.с.ш	1752 сл.						
				1729 д.с.	1726 д.с.	1710 д.с.				
			1690 сл.	1700 д.с.	1705 с.		1712 сер.	1712 с.	1711 сер.	
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) \text{COO}^-$	$\delta_{\text{as}}^+(\text{N H}_3)$ [145]	$\delta(\text{HOH})$			1606 пл.	1624 пл.	1621 пл.	1624 с.	1630 пл.	1624 пл.
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) \text{COO}^-$	$\delta_{\text{as}}^+(\text{N H}_3)$ [145]				1570 д.с.	1575 д.с.	1568 д.с.	1574 д.с.ш	1575 д.с.ш	1575 с.
	$\delta_{\text{as}}^+(\text{N H}_3)$		1546 сл.	1558 сл.		1553 пл.	1557 д.с.	1539 пл.		1530 пл.
	$\delta_{\text{as}}^+(\text{N H}_3)$		1505 сл.		1505 с.	1523 пл.	1523 пл.		1526 пл.	
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}) \text{COO}^-$	$\delta(\text{CH}_2)$ [146]				1439 с.	1436 пл.	1438 пл.	1434 пл.	1450 пл.	1447 пл.
$\nu(\text{C}-\text{O}), \delta(\text{CH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}) \text{COO}^-$	$\delta_{\text{s}}^+(\text{N H}_3)$ [145]		1426-1409 пл.	1420 сер.	1413 с.					
$\delta(\text{COH})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}) \text{COO}^-$	$\delta_{\text{s}}^+(\text{N H}_3)$ [145]		1394 с.	1395 сер.	1378 с.	1394 д.с.	1392 д.с.	1395 с.	1396 с.	1394 с.
$\tau(\text{CH}_2)$		$\nu_3(\text{SO}_2)$	1360 с.					1359 пл.	1345 пл.	1352 пл.
$\tau(\text{CH}_2), \text{wag}$ (CH_2)			1321 с. 1309 с.	1320 сер.	1309 с.					
$\rho(\text{CH}_2)$				1292 сер.						
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{NH}_2-\text{CH}_2)$ [147] $\tau(\text{CH}_2)$ [146]			1257 сер.		1274 с.	1276 с.	1277 сл.	1275 с.	1274 пл.

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\nu_s(\text{C-O})$				1230 пл.	1259 пл.	1236 с.		1235 сл.	1234 с.	1236 с.
$\tau(\text{CH}_2)$			1217 д.с.ш.	1214 д.с.	1210 сер.		1203 сл.			
		$\nu_1(\text{SO}_2)$			1186 с.			1192 пл.		
$\nu(\text{C-O})$			1141 с.	1171 пл.						
	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ [148]				1147 пл.	1140 пл.	1140 сл.			
	$\delta(\text{CNH})$				1128 сер.	1121 сл.	1121 сл.			
$\delta(\text{COH})$				1110 с.	1110 сер.			1109 сл.	1115 сер.	1101 пл.
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CO}),$ $\delta(\text{OH})$ [146, 148]		1081 сер.	1076 пл.	1063 сер.	1072 д.с.	1073 с.	1070 с.	1071 д.с.	1072 с.
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-O})$		1053 сер.	1054 сер.	1050 сер.					
$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{NH}),$ $\delta(\text{CH})$ [148]			1016 сер.	1003 сер.	1018 д.с.	1020 с.	1016 пл.	1016 с.	1016 сер.
	$\omega(\text{NH}_2)$ [146]		969 сл.		955 пл.				988 пл.	
$\nu(\text{C-O})$		$\nu_{\text{SO}}(\text{HSO}_3^-)$	941 сер. 938 сер.		945 сер.	940 сл.	943 сл.	942 сл.	940 сл.	
$\rho(\text{CH}_2)$				936 сл.						918 пл.
$\nu(\text{C-C})$			904 сер.	898 сер.	886 сер.	896 сер.	903 сл.			
$\tau(\text{CH}_2)$			882 сер.						895 сл.	896 сл.
	$\gamma(\text{NH})$					867 сл.	863 пл.	867 сл.	867 сл.	855 сл.
$\gamma(\text{OH}\cdots\text{H})$				821 сер.	831 сер.	835 сер.	838 сер.	834 ср.	835 сер.	835 сл.
					810 сер.					
$\nu(\text{C-C})$			784 с.							
$\tau(\text{CO})$				782 с.	767 пл.	795 сер.	795 сер.	792 пл.	795 сер.	782 пл.
$\delta(\text{COO})$				718 ср.	725 сл.			725 сл.		
$\gamma(\text{COO})$			686 сер.			712 пл.	712 пл.		712 пл.	
$\delta(\text{COO})$		$\gamma(\text{H}_2\text{O})$		682 сл.				675 пл.		
$\gamma(\text{COO})$				666 сл.	666 сл.	661 с.	667 с.	667 с.	661 ср.	656 пл.

Продовження таблиці 4.2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
$\tau(\text{O-H})$		$\delta_s(\text{HSO}_3^-)$	640 сер.	637 пл.	636 сл.	621 с.	630 с.	621 пл.	620 с.	619 с.
$\tau(\text{O-H}), \delta(\text{COO}), \delta(\text{CCC}), \rho(\text{COO})$			598 сер.	597 сер.	608 пл.	610 с.				
					596 с.	590 пл.				
$\rho(\text{COO})$				580 сер.						
		$\nu_2(\text{SO}_2)$							562 пл.	
$\tau(\text{O-H})$		$\delta_{\text{as}}(\text{HSO}_3^-)$	547 сер.		523 сер.	520 пл.	522 пл.	519 пл.	517 пл.	526 пл.
$\gamma(\text{COO})$			506 сер.	503 сер.	506 сер.					
$\tau(\text{O-H})$		$\delta_{\text{as}}(\text{HSO}_3^-)$	495 сер.		456 сер.	487 пл.	485 пл.		475 пл.	478 пл.
								463 пл.	453 пл.	454 пл.
$\delta(\text{COO})$			428 сл.	438 сер.						
					417 сер.			419 сл.		
$\nu_{\text{gc}}(\text{OH})$			3721	3732	3735	3662	3632	3639	3584	3573

В ІЧ спектрах цитрату натрію, дигідроцитрату калію, моногідрату цитрату калію та дигідроцитрату меламінію смуги в області 1624–1572 cm^{-1} віднесено [141, 144, 149, 150] до $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ карбоксилат аніону. Дані коливання в ІЧ спектрі CH_3COONa проявляються при 1580 cm^{-1} . Смуги при 1333, 1325 та 1309 cm^{-1} віднесено до коливань $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ в ІЧ спектрі цитрату натрію [141]. Хоча, для KH_2Cit , $\text{K}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}]\text{H}_2\text{Cit}$ до даних коливань віднесено смуги при 1465–1394 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрах солей **1-3** $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ проявляються у вигляді дублетів (плеча та смуги дуже сильної інтенсивності) при 1624-1606 cm^{-1} та 1575-1568 cm^{-1} . При переході від спектрів **1-3** до спектрів продуктів їх взаємодії з SO_2 (**4-6**) спостерігаються високочастотні зсуви вказаних смуг на 3-18 cm^{-1} та 4-7 cm^{-1} , відповідно. Причому, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ у спектрі **4** проявляється у вигляді сильної смуги (при 1624 cm^{-1} ; зсув 18 cm^{-1}), а спектрах **5** та **6** – плеч (1630 та 1624 cm^{-1} ; зсуви 6 та 3 cm^{-1}). Це зумовлено наявністю у складі зразка **6** води клатратного гідрату SO_2 , деформаційні коливання якої $\delta(\text{HOH})$ проявляються у даній області [6].

Валентні коливання $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ карбоксилат іонів в ІЧ-спектрі солі **1** спостерігаються у вигляді триплету при 1439, 1413 та 1378 cm^{-1} (сильні смуги) із розщепленням 61 cm^{-1} , який при переході до зразку **4** перетворюється в дублет при 1434 cm^{-1} (плече) та 1395 cm^{-1} (сильна смуга) із розщепленням 39 cm^{-1} . У спектрах солей **2** та **3** дані коливання проявляються у вигляді дублетів при 1436 та 1438 cm^{-1} (плечі) і 1394 та 1392 cm^{-1} (сильні смуги) і розщепленнями 42 і 46 cm^{-1} , відповідно. При переході до ІЧ-спектрів **5** та **6** вказані розщеплення складають 54 та 53 cm^{-1} , відповідно.

В області 1630 – 1505 та 1450-1378 cm^{-1} проявляються також деформаційні коливання моноетаноламонійних катіонів $\delta_{\text{as,s}}(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3)$, [6, 146, 148, 151, 152]. Смуги при 1450-1434 cm^{-1} також можуть відповідати ножичним коливанням $\delta(\text{CH}_2)$ [146] катіонів.

В спектрах солей **1-3** смуги різної інтенсивності в області 636–621 cm^{-1} і 523 – 520 cm^{-1} зумовлені крутильними коливаннями $\tau(\text{O-H})$ гідроксогрупи

цитратів та моноетаноламонійних катіонів, які зазнають гіпсохромного зсуву на $1-15 \text{ см}^{-1}$ при переході до зразків **4–6**; в цих областях є внесок коливань $\delta_s(\text{HSO}_3^-)$ аніону. Дані коливання також проявляються у вигляді пліч при $478 - 453 \text{ см}^{-1}$.

Ізольована молекула SO_2 має три основних коливальних частоти: ν_1 ($\nu_s(\text{S=O})$), ν_2 ($\delta(\text{O=S=O})$) та ν_3 ($\nu_{as}(\text{S=O})$); $\delta(\text{O=S=O})$ проявляються при $596-553 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{S=O}) - 1190-1153 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{S=O}) - 1356-1280 \text{ см}^{-1}$ і обертон/комбінаційне – $2513-2467 \text{ см}^{-1}$ [6].

Синглетні смуги поглинання з максимумами 1359 , 1345 та 1352 см^{-1} (плечі) у спектрах зразків **4**, **5** та **6**, віднесено до валентних коливань $\nu_3(\text{SO}_2)$. Валентні коливання ν_1 проявляються лише у спектрі продукту **4** при 1192 см^{-1} (плече). Деформаційні коливання ν_2 проявляються лише у спектрі продукту **5** при 562 см^{-1} (плече).

Через наявність води у спектрі гідрату **4** також спостерігаються позаплощинні коливання $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ при 675 см^{-1} [6]. Про відносну міцність міжмолекулярних Н-зв'язків у вихідних та синтезованих сполуках можна судити по положенню $\nu_{gc}(\text{OH})$, аналогічно [31, 153, 154]. Зв'язування H_3Cit в моногідрат або в сіль **1** призводить до ослаблення водневих зв'язків, на що вказує зміщення $\nu_{gc}(\text{OH})$ у високочастотну область (табл. 4.2). Перехід дигідроцитрату **1** в гідроцитрат **2** і далі в цитрат **3** спричинює посилення Н-зв'язків (значення $\nu_{gc}(\text{OH})$ зменшуються). Дія SO_2 на солі **1–3** викликає зміцнення вказаних зв'язків у відповідних зразках **4–6**.

В спектрах ^1H ЯМР (табл. 4.3) цитратів моноетаноламонію **1–3**, а також зразків **4–6** сигнали CH_2 груп моноетаноламонійного катіону спостерігаються в вигляді двох триплетів при $2,88-2,89$ м.д. та при $3,56-3,58$ м.д, та зсунуті в область слабких полів на $0,35-0,37$ м.д. в порівнянні з відповідними сигналами в ^1H ЯМР спектрі моноетаноламіну. Протони CH_2 груп цитратного аніону проявляються в вигляді квадруплету при $2,45-2,53$ м.д та зсунуті на $0,15-0,25$ м.д. в область сильних полів у порівнянні з відповідними сигналами в ^1H ЯМР

**Дані ЯМР-спектрометрії продуктів взаємодії
у розчинах $\text{H}_3\text{Cit} - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{MEA})_k\text{H}_{3-k}\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$**

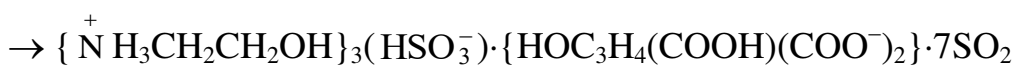
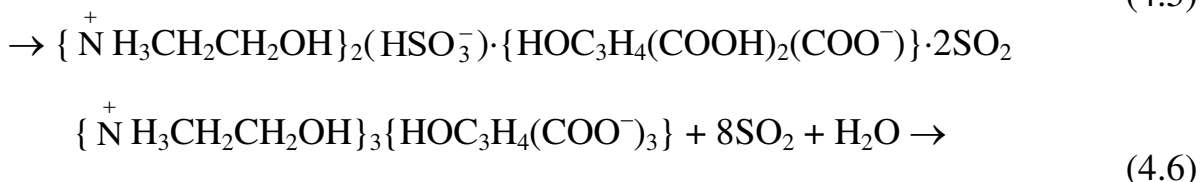
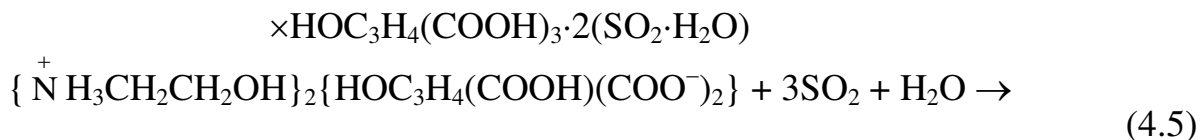
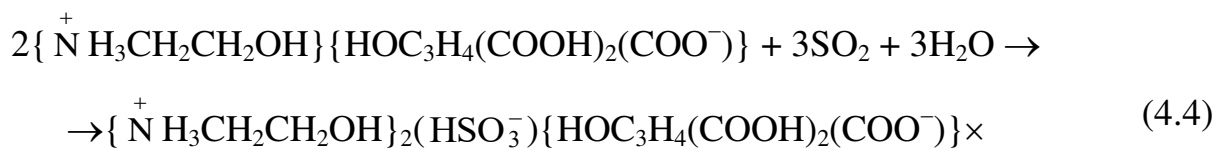
Сполука	Спектр	
	^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6 , м.д.)	^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6 , м.д.)
1	2,53 (4H, q, CH_2 в Cit), 2,89 (2H, t, CH_2 в MEA), 3,56 (2H, t, CH_2 в MEA), 8,06 (9H, br s, COOH, NH_3^+)	
2	2,45 (4H, q, CH_2 в Cit), 2,88 (4H, t, CH_2 в MEA), 3,58 (4H, t, CH_2 в MEA), 5,94 (18H, br s, COOH, NH_3^+)	42,35 (CH_2 в MEA), 46,28 (CH_2 в Cit), 58,65 (CH_2 в MEA), 75,06 (C в Cit), 177,00 (COO^- в Cit); 180,60 (COOH в Cit)
3	2,41 (4H, q, CH_2 (H_3Cit)), 2,82 (6H, t, CH_2 (MEA)), 3,55 (6H, t, CH_2 (MEA)), 5,02 (40H, br s, NH_3^+)	
4	2,48 (4H, q, CH_2 (H_3Cit)), 2,85 (2H, t, CH_2 (MEA)), 3,56 (2H, t, CH_2 (MEA)), 6,06 (15H, br s, COOH, NH_3^+)	41,64 (CH_2 в MEA), 57,91 (CH_2 в MEA); 45,26 (CH_2 в Cit); 72,80 (C в Cit); 173,89 (COO^- в Cit); 178,32 (COOH в Cit)
5	2,45 (4H, q, CH_2 (H_3Cit)), 2,84 (4H, t, CH_2 (MEA)), 3,57 (4H, t, CH_2 (MEA)), 5,99 (24H, br s, COOH, NH_3^+)	41,85 (CH_2 в MEA), 45,59 (CH_2 в Cit), 58,12 (CH_2 в MEA), 73,56 (C в Cit), 174,93 (COO^- в Cit); 179,04 (COOH в Cit)
6	2,35 (4H, q, CH_2 (H_3Cit)), 2,85 (6H, t, CH_2 (MEA)), 3,57 (6H, t, CH_2 (MEA)), 5,68 (28H, br s, COOH, NH_3^+)	

спектрі H_3Cit . Співвідношення інтенсивностей сигналів протонів CH_2 груп етаноламонійного катіону та цитратного аніону отриманих солей підтверджують будову отриманих сполук. Про те, що до складу отриманих сполук входять MEA та H_3Cit , свідчать також дані ^{13}C ЯМР спектроскопії.

Таким чином, зразки **4–6** є Н-зв'язаними комплексами між подвійними сольовими ІІ і молекулярними компонентами:

- гідросульфит–дигідроцитратом моноетаноламонію і молекулярними лимонною кислотою та гідратом діоксиду сірки – **4**;
- гідросульфит–дигідроцитрат моноетаноламонію і молекулярним діоксидом сірки – **5**;
- гідросульфит–гідроцитратом моноетаноламонію і молекулярним діоксидом сірки – **6**,

утворення яких можна описати рівняннями (4.4) – (4.6).



Необхідно відмітити, що при взаємодії SO_2 із водним розчином МЕА раніше було виділено відповідний амонієвий гідросульфід (стехіометричне співвідношення $\text{N} : \text{S} = 1,0 : 1,0$) [6]. В результаті реакцій (4.4) – (4.6) вказане співвідношення становить $3,0 : 8,0$ у випадку цитрату моноетаноламонію та $2,0 : 3,0$ – дигідроцитрату та гідроцитрату. Очевидно, вказане зв'язування спричинюватиме підвищення захисних властивостей IFCS щодо SO_2 . Дані, що підтверджують дане припущення, наведено у розділі 5.

4.2. Висновки до розділу 4

1. Взаємодія у розчинах $\text{H}_3\text{Cit} - \text{МЕА} - \text{H}_2\text{O}$ супроводжується утворенням моно-, ді- та тризаміщених цитратів моноетаноламонію. Останні дві сполуки є протонними ІЛ, а перша – сіллю за рахунок переносу H із $-\text{COOH}$ груп на амінні азоти МЕА.
2. Продуктами взаємодії водних розчинів вказаних цитратів з діоксидом сірки є H -зв'язані комплекси між ІЛ і молекулярними компонентами: гідросульфід–дигідроцитратом моноетаноламонію і молекулярними H_3Cit та $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гідросульфід–дигідроцитратом моноетаноламонію і молекулярним SO_2 , гідросульфід–гідроцитратом моноетаноламонію і молекулярним SO_2 .

3. У складі продуктів хемосорбції SO_2 моноетаноламонійними цитратами фіксуються як молекулярна, так і гідролізовані форми діоксиду сірки – гідросульфід-аніон.
4. Зв'язування МЕА у амонієві дигідроцитрат та гідроцитрат підвищує стехіометричне співвідношення N : S у продуктах реакції у 1,5 рази, а в амонієвий цитрат – 2,7 разів.

РОЗДІЛ 5

ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ

Амонієві карбоксилати, «в тому числі цитрати, є перспективними сорбентами діоксиду сірки завдяки цінним властивостям: порівняно високої термічної стійкості, низькому тиску насиченої пари та хімічній “гнучкості”» [1]. Відносно високі значення поглинальної здатності вказаних солей щодо SO_2 зумовлені фізичною та хімічною адсорбцією [34, 155, 156; розділи 1, 3]. Для спорядження протигазових респіраторів «виробниками використовуються ПГЕ, виготовлені із IFCS, які мають переваги перед IFM та активованими вугільними матеріалами» [19, 21, 157, 158]. Окреме місце займають «хемосорбенти з пасивною індикацією “спрацьовування”»; для теоретичного підґрунтя розробки таких хемосорбентів нами вперше було запропоновано використовувати цифрову колориметрію» [97, 107, 159-161].

При виборі реагентів для приготування розчинів для просочування ВН при виготовленні IFCS опиралися на їх токсичність, екотоксичність та біодоступність. З цієї точки зору хемосорбенти респіраторного призначення на основі MEA мають ряд переваг перед такими ж на основі PEPA. Зразки IFCS та IFCS-A на основі PEPA мають вищі захисні властивості щодо SO_2 , ніж на основі MEA (розділ 1). Проте, перші проявляють порівняно високу екотоксичність [162] та низьку біорозкладність (як синтетичний полімер), на відміну від других [163]. IFCS на основі Na_3Cit показали низьку адсорбційну здатність щодо SO_2 .

У даному розділі приведено результати досліджень:

- сорбційної здатності IFCS на основі цитрат-моноетаноламонійних буферних систем (IFCS-MEA- H_3Cit) щодо пари H_2O , SO_2 та NH_3 в статичних і динамічних умовах, присвячені вивченню гідратаційних властивостей вказаних IFCS, впливу води на фізичну та хімічну сорбцію ними SO_2 і NH_3 ;
- колориметричної поведінки IFCS-(MEA) $_3$ Cit-I порівняно із IFCS- Na_3Cit -I та IFCS-(PEPA) $_3$ Cit-I.

5.1. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти діоксиду сірки на основі цитратних буферних систем [20]

Характеристики отриманих зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit наведено у табл. 5.1. Як відомо [6, 19, 20, 26, 164], при «поглинанні кислих газів різними хемосорбентами на основі органічних амінів вода є не лише реакційним середовищем, в якому здійснюються масообмінні і хемосорбційні процеси, але й неодмінним учасником останніх. У зв'язку з цим спочатку була досліджена гідратація зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit, отриманих шляхом імпрегнування ВН цитратно-моноетаноламонійними буферними розчинами. Згідно з отриманими даними (табл. 5.1), вміст води у складі повітряно-сухих зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit нижче, ніж у IFCS-Н₃Cit-МЕА, і антибатно залежить від вмісту в них МЕА, відповідно:

$$C_{H_2O} = 54,2 - 9,35 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9946; n = 7, \quad (5.1)$$

$$C_{H_2O} = 40,6 - 6,46 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9939; n = 7. \quad (5.2)$$

Таблиця 5.1

Характеристики просочуючих розчинів та IFCS-МЕА-Н₃Cit на їх основі

№ з/п	Мольне співвідношення МЕА : Н ₃ Cit (<i>k</i>)	рН просочуючого розчину		Вміст у складі IFCS, моль/г			
		МЕА-Н ₃ Cit	Н ₃ Cit-МЕА	Н ₃ Cit	МЕА	Н ₂ O*	
						МЕА-Н ₃ Cit	Н ₃ Cit-МЕА
1°	2,83	6,48	6,74	1,80	5,10	6,57	7,74
2°	2,87	6,57	6,98	1,80	5,16	5,88	7,34
3°	2,90	6,80	7,28	1,80	5,23	5,43	6,95
4°	2,94	7,14	7,74	1,80	5,29	4,66	6,51
5°	2,95	7,68	7,90	1,80	5,31	4,64	6,26
6°	2,98	8,71	8,35	1,80	5,36	4,11	6,07
7°	2,99	8,80	8,80	1,80	5,38	3,91	5,90

* вміст води в складі повітряно-сухих зразків IFCS визначали гравіметрично.

Згідно з [20], «при вакуумуванні зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit (до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-3}$ кПа) вода в їх складі залишається за рахунок Н-зв'язування. Вміст Н₂O та аміноспирту пов'язані такою залежністю:

$$C_{H_2O} = 34,5 - 6,39 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9988; n = 7. \quad (5.3)$$

На рис. 5.1 «представлені ізотерми сорбції пари води $\alpha(H_2O) = f(P/P_s)$ зразками IFCS-МЕА-Н₃Cit при різному стехіометричному співвідношенні

компонентів в інтервалі $P/P_s = 0 \div 0,98$. Згідно з отриманими даними (рис. 5.1), збільшення вмісту N-вмісної органічної основи (окрім $k = 2,90$ та $2,95$) в просочуючих розчинах призводить до зростання гідрофільності отриманих зразків IFCS, подібно до комплексних сполук NiCl_2 з MEA [165] та CuSO_4 з поліетиленполіаміном [81], але на відміну від сполук NiCl_2 з етилендіаміном (EDA) [82]» [20].

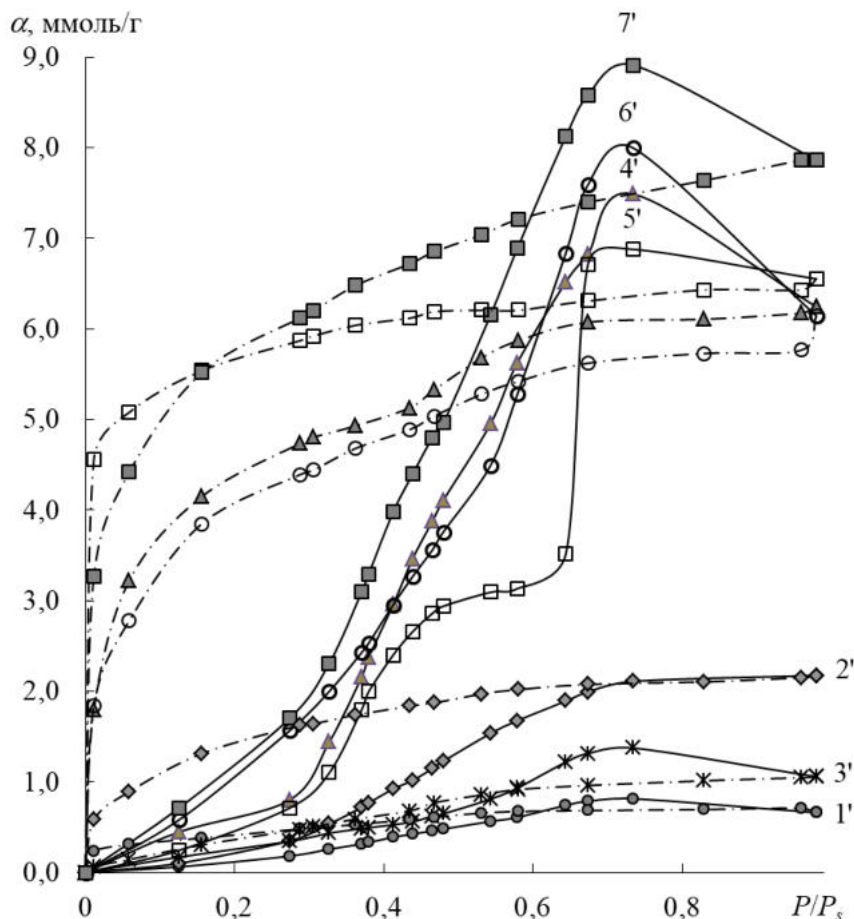


Рис. 5.1. Ізотерми адсорбції (суцільна лінія) та десорбції (пунктирна лінія) пари води зразками IFCS-MEA- H_3Cit . [20]
 k : 2,83 – 1'; 2,87 – 2'; 2,90 – 3'; 2,94 – 4'; 2,95 – 5'; 2,98 – 6'; 2,99 – 7'.

За «класифікацією IUPAC ізотерми адсорбції води зразками 1' – 4' та 6' відносяться до V типу, що описує сильну міжмолекулярну взаємодію адсорбент – адсорбат, а 5' – VI типу [166]. Адсорбція води починається з перших значень P/P_s для всіх зразків IFCS; при цьому ізотерми мають помітні увігнуті частини. На зразках активованого вугілля [167] такі ділянки зумовлені існуванням ультрамікропористості або/та значною кількістю поверхневих активних центрів

(кисневмісних функціональних груп) та переважною адсорбцією H_2O на них. При $0,25 \leq P/P_s \leq 0,65$ адсорбція зростає майже лінійно зі збільшенням P/P_s згідно з рівнянням (5.4), параметри якого наведено в табл. 5.2.

$$\alpha(H_2O) = A_i + B_i \cdot P/P_s \quad (5.4)$$

При $P/P_s \approx 0,75$ величина $\alpha(H_2O)$ набуває максимального значення для всіх досліджених зразків IFCS» [20].

Таблиця 5.2

Параметри рівняння (5.4) (n=12) [20]

Параметр	Номер зразку					
	1'	2'	3'	4'	6'	7'
A_i	-0,236	-0,84	-0,424	-3,49	-3,55	-3,58
B_i	1,5	4,27	2,41	15,6	15,8	18,1
R^2	0,9967	0,9970	0,9382	0,9969	0,9701	0,999

Очевидно, «наявність максимумів на адсорбційних кривих зумовлена тим, що вода за рахунок Н-зв'язування вклинюється між іонами (молекулами) і утворює гідрати. При $P/P_s > 0,75$ відбувається переструктуризація Н-зв'язків і «вільна» вода витісняється із поверхні зразків IFCS-МЕА- H_3Cit .

Згідно з отриманими даними (табл. 5.2), для зразків 1'-4' та 6', 7' константи рівняння (5.4) зв'язані між собою прямо пропорційною залежністю (5.5)» [20].

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869 \quad (5.5)$$

«Параметр B_i рівняння (5.4) змінюється симбатно з мольним співвідношенням МЕА : H_3Cit :

$$B_i = -299,1 + 106,2 \cdot k; R^2 = 0,9539. \quad (5.6)$$

Згідно з даними розділу 3.2, при $k \geq 2,83$ вміст цитрат (Cit^{3-}) та гідроксидат аніонів ($HCit^{2-}$) відносно загального вмісту цитратів (Cit) складає менше 9,00 та 0,50 %, відповідно, а вміст моностаноламонійних катіонів відносно загального вмісту МЕА – менше 3,30 %; H_3Cit (>91,0 %) та МЕА (>97,0 %) зв'язані у вигляді іонного квартету $\{N^+H_3CH_2CH_2-OH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_3\}$. Збільшення k призводить до зростання вмісту вказаного асоціату» [20].

Отримані «ізотерми адсорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ [166]:

$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\alpha_m \cdot C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]} \quad (5.7)$$

де $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ – величина адсорбції, ммоль/г; α_m – ємність моношару, ммоль/г; P/P_s – відносний тиск адсорбату; C – константа, що характеризує енергію взаємодії сорбату з сорбентом у першому шарі адсорбованих молекул» [20].

У табл. 5.3 «подані параметри рівняння БЕТ, а також розраховані згідно з рекомендаціями [166] значення теплот сорбції молекул води в першому шарі:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (5.8)$$

де Q_1 – теплота сорбції у першому шарі; Q_L – теплота конденсації води (135,9 Дж/моль). Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою [166, 168]:

$$S_{\text{пит.}} = \alpha_m \cdot N_A \cdot \omega, \text{ м}^2/\text{Г} \quad (5.9)$$

де N_A – число Авогадро; ω – площа, яку займає молекула адсорбату в моношарі, м^2 . Для молекул води в глинистих мінералах $\omega = 10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [19].

Для всіх отриманих ізотерм адсорбції рівняння БЕТ (5.7) з $R^2 > 0,96$ (табл. 5.3). Величини адсорбції симбатно змінюються із вмістом МЕА на поверхні зразків IFCS (1', 2', 4', 6' та 7')» [20].

Таблиця 5.3

Структурно-адсорбційні характеристики зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit [20]

Параметр	Номер зразку						
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
α_m , ммоль/Г	0,225	0,540	0,382	2,179	1,031	2,233	2,329
C	0,893	0,925	1,152	1,086	0,761	1,165	0,947
R^2	0,9625	0,9879	0,9670	0,9658	0,9988	0,9577	0,9936
Інтервал P/P_s	0,33÷0,73	0,44÷0,73	0,33÷0,73	0,46÷0,73	0,47÷0,73	0,37÷0,55	0,41÷0,73
Q_1 , кДж/моль	-0,139	-0,053	0,481	0,338	-0,528	0,508	0,140
α_{max}^* , ммоль/Г	0,814	2,110	1,375	7,490	6,879	7,999	8,913
$S_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{Г}$	14,6	35,2	24,8	141,7	67,0	145,2	151,5
Координати точок перетину десорбційної кривої із адсорбційною							
P/P_s	0,615	0,705	0,576	0,601	0,667	0,587	0,596
α_n , ммоль/Г	0,676	2,07	0,916	5,96	6,31	5,44	7,43

* α_{max} – максимальна величина адсорбції, ммоль/г

$$\alpha_{max} = -150,0 + 53,2 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9730; n = 6; \quad (5.10)$$

$$\alpha_m = -41,0 + 14,6 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9450; n = 6. \quad (5.11)$$

Для зразків **1'**, **2'**, **5'** та **7'**, на відміну від зразків **3'**, **4'** та **6'**, згідно з [20] «константа адсорбції (утворення моношару) менше константи конденсації, так як константа $C < 1,0$. У випадку зразків **1'**, **2'**, **4'** та **6'** константа C в рівнянні BET (5.7) прямо пропорційно змінюється із вмістом МЕА на лавсанових волокнах:

$$C = -4,66 + 1,96 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,98410; n = 4. \quad (5.12)$$

Враховуючи дані щодо гідрофільності лавсанових волокон [12] та табл. 5.3, зв'язок між α_m та α_{max} (окрім **5'** зразку) описується рівнянням:

$$\alpha_{max} = 0,012 + 3,623 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9950; n = 8. \quad (5.13)$$

Зразки IFCS-МЕА-Н₃Сit мають характерну особливість гістерезису (рис. 5.1): деякі ділянки кривих десорбції розташовані нижче кривих прямого процесу. Це явище, яке автори [20] назвали «негативним гістерезисом», не може бути описане, виходячи із існуючих уявлень та природи гістерезису».

Явище «негативного гістерезису можна вважати результатом зміни нежорсткої мікроструктури поверхні адсорбенту поглинутою парою води за рахунок перегрупування Н-зв'язків. Зріджена водяна пара, ймовірно спричинює збільшення маси крапель цитратно-моноетаноламонійного буферного розчину безпосередньо біля стінок капілярів, зменшуючи тим самим діаметр останніх, а може і зовсім ліквідуєчи найменші з них» [20]. При цьому «частина рідини може виступати назовні IFCS та швидко випаровуватись при пониженні тиску пари води. Тому в процесі десорбції кожній даній величині рівноважного тиску буде відповідати менша величина сорбції, ніж при прямому процесі. Віддавання води проходить легко, але розширення капілярів до їх початкового діаметру запізнюється і сорбент виходить начебто з меншою сумарною пористістю. Стиснення пор може спричинювати деформацію скелета у випадку еластичного гелю і одночасно видавлювати рідину на зовнішню поверхню адсорбенту, де вона в той же час випаровується» [20].

При цьому «значення адсорбції в точках перетину десорбційних кривих (α_n ; табл. 5.3) із адсорбційними корелюють із α_m :

$$\alpha_n = 0,139 + 2,746 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9567; n = 8. \quad (5.14)$$

Ділянки позитивного гістерезису (рис. 5.1) спричинені класичною капілярною конденсацією [166]» [20].

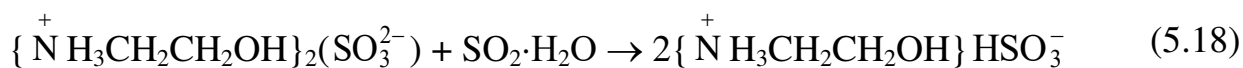
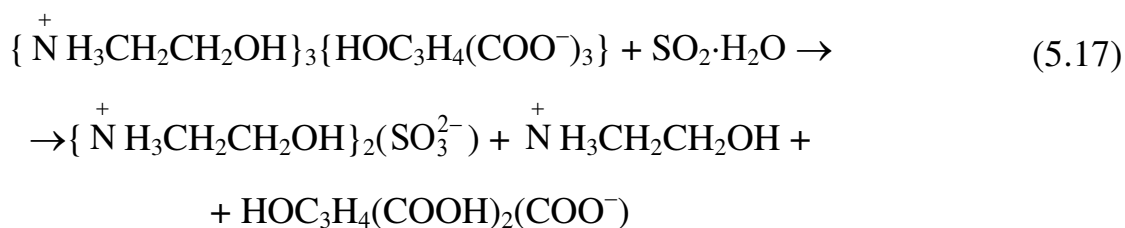
Адсорбція діоксиду сірки в статичних умовах

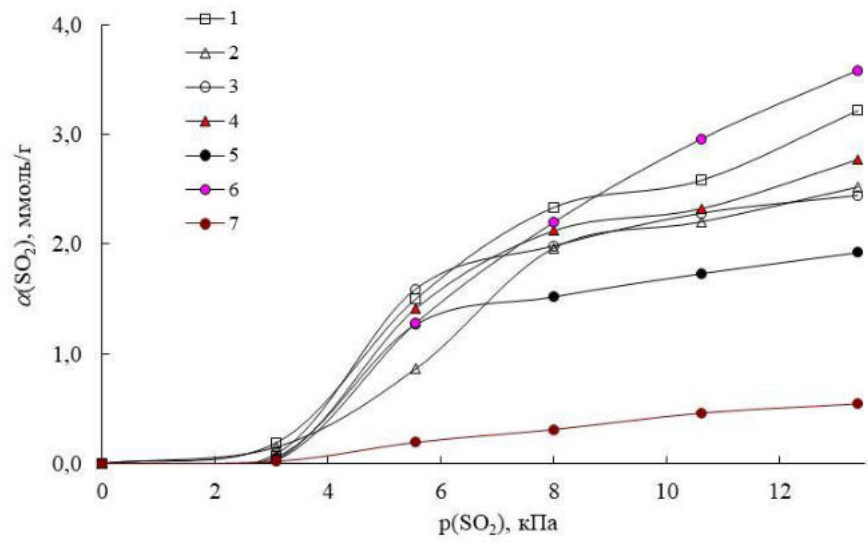
Згідно з отриманими даними (рис. 5.2), «вид ізотерм адсорбції SO₂ зразками IFCS-МЕА-Н₃Сіт суттєво залежить як від відносної вологості, так і від співвідношення компонентів на поверхні ВН. За класифікацією Ч. Джайлса [167] ізотерми при $P/P_s = 0,13$ для зразків IFCS 1'-6' однотипні і мають форму близьку до форми ізотерм S₂ типу; при $P/P_s = 0,23$ та 0,50 для всіх зразків, при $P/P_s = 0,70$ для 1' та 4' зразків, а також $P/P_s = 0,90$ для 2' зразку форму ізотерм можна віднести до Ленгмюрівського L₂ типу. При $P/P_s = 0,70$ (для 2', 3' та 5'-7' зразків), та 0,90 (для 1', 5' та 7' зразків) просліджуються лінійні ізотерми Генрі С₁ типу, а при P/P_s для 4' зразку – Генрі С₂ типу» [20].

Дослідження «адсорбції діоксиду сірки зразками IFCS-МЕА-Н₃Сіт (рис. 5.3) показали, що абсолютно «сухі» зразки поглинають діоксид сірки, на відміну від [12, 14-16, 22]. Присутність «вільної» води у складі абсолютно «сухих» зразків 1'-3' зумовлює перебігання реакцій (5.15) та (5.16)» [20].

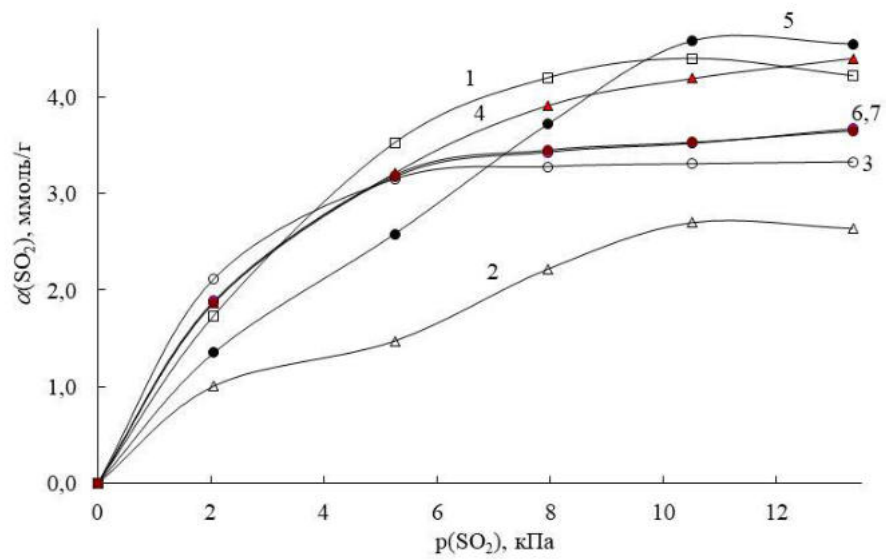


Наявність згаданого вище іонного квартету (цитрату моноетаноламонію) на поверхні ВН спричинює перебігання реакцій (5.17) та (5.18) [розділі 3.4].

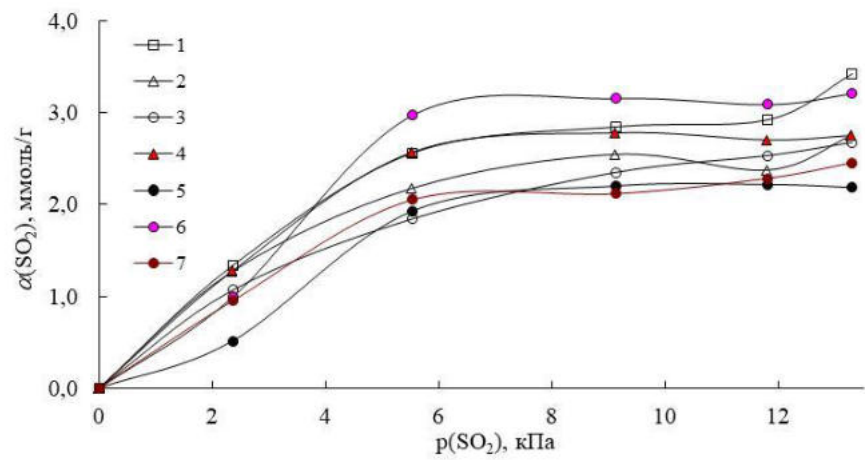




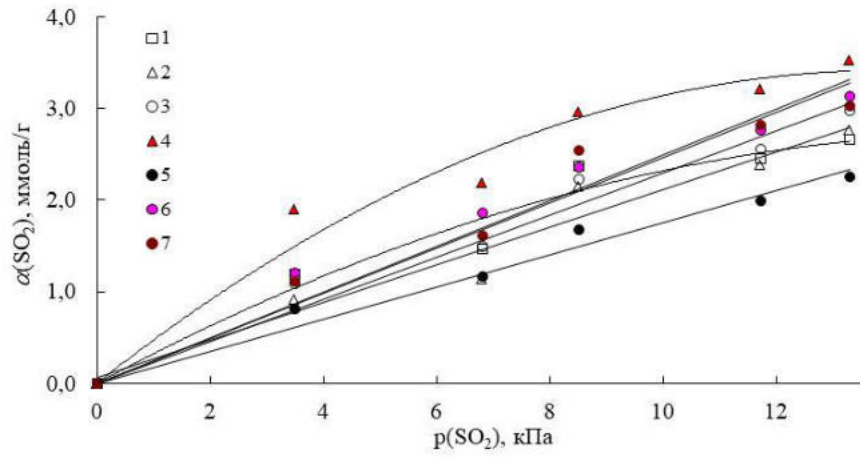
a



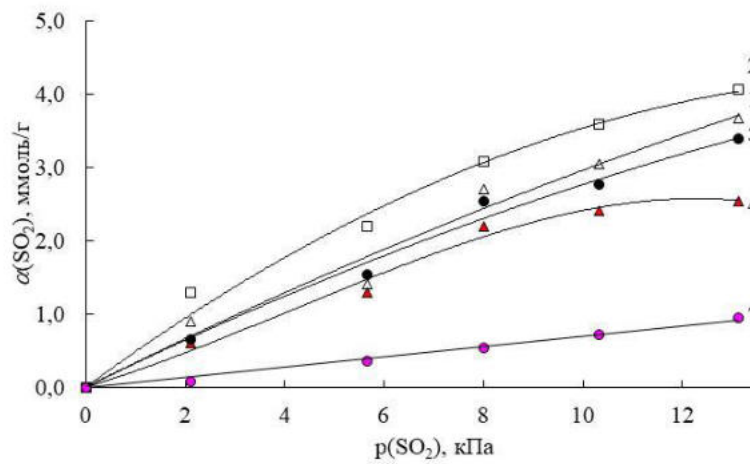
б



б



а



б

Рис. 5.2. Ізотерми адсорбції SO₂ зразками IFCS-МЕА-Н₃Cit [20].
k: 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.
P/P_s: 0,13 (а); 0,23 (б); 0,50 (в); 0,70 (з); 0,90 (д)

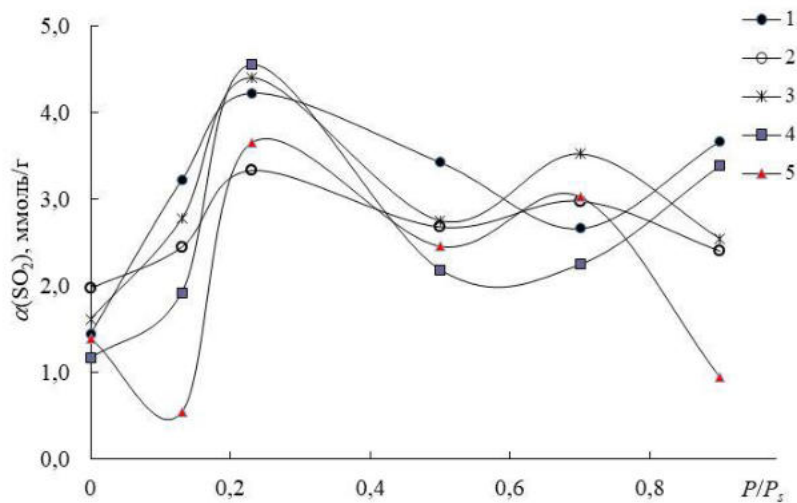
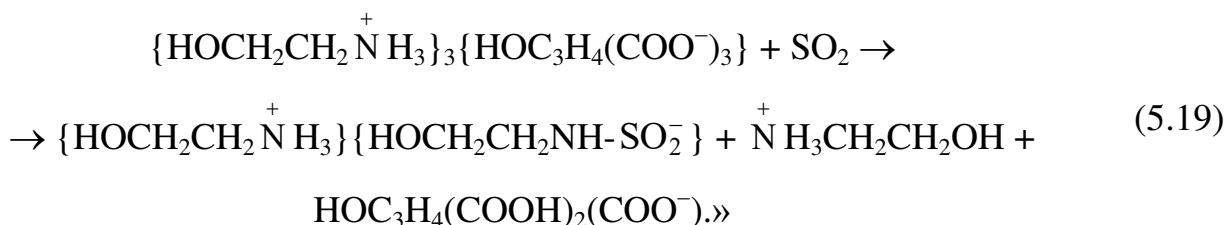
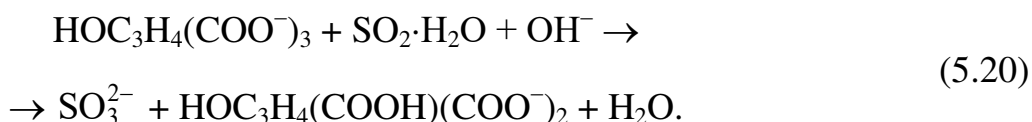


Рис. 5.3. Залежність поглинальної ємності SO₂ зразків IFCS-МЕА-Н₃Cit від вологовмісту при *P/P_s* = 0 ÷ 0,90. *p*(SO₂) = 13,3 кПа [20].
k: 2,83 – 1; 2,90 – 2; 2,94 – 3; 2,95 – 4; 2,99 – 5.

Аналогічно амонієвим карбоксилатам [35, 36, 38-44, 156], «хемосорбція SO₂ у відсутності “вільної” води у складі абсолютно “сухих” зразків 4’-7’ зумовлена реакцією (5.19), що супроводжується утворенням сульфамідного N-S зв’язку:



Так як розчини 4’-7’ «МЕА-Н₃Cit для просочування мають рН > 7,0, то при хемосорбції SO₂ зразками IFCS на їх основі при наявності “вільної” води можливе перебігання реакції:



Хемосорбція SO₂ α_{xc}(SO₂) поєднується із фізичною сорбцією α_{фс}(SO₂) зразками IFCS-МЕА-Н₃Cit, про що свідчить часткова десорбція (33,0 ÷ 74,4 %) SO₂ при вакуумуванні зразків.

Для абсолютно “сухих” зразків 3’-7’ при р(SO₂) = 13,3 кПа підвищення вмісту МЕА у складі IFCS призводить до пропорційного зменшення фізично сорбованого SO₂ (рівняння 5.21; параметри див. табл. 5.4), аналогічно вмісту в них води (рівняння 5.3)» [20].

$$\alpha_{\text{фс}}(\text{SO}_2) = A_i - B_i \cdot C_{\text{МЕА}} \quad (5.21)$$

Таблиця 5.4

Параметри рівняння (21) при р(SO₂) = 13,3 кПа [20]

P/P_s	A_i	B_i	R^2	n	Примітка
0	34,7	6,42	0,9499	5	окрім 1’, 2’
0,13	33,3	6,13	0,9648	5	окрім 4’, 6’
0,50	20,9	3,65	0,9175	4	окрім 1’, 5’, 6’
0,70	-14,8	-3,07	0,9532	5	окрім 5’, 7’
0,90	23,7	4,25	0,9049	5	окрім 5’, 6’

Підвищення P/P_s аж до 0,70 «призводить до зменшення значень A_i та B_i (табл. 5.4). При $P/P_s = 0,70$, де зразки IFCS набувають максимальної

гідрофільності, параметри рівняння (5.21) набувають від'ємних значень; причому збільшення вмісту МЕА в складі IFCS сприяє фізичній сорбції SO₂. Подальше збільшення P/P_s до 0,90 призводить до того, що A_i та B_i набувають позитивних значень внаслідок витіснення “вільної” води із поверхні зразків IFCS-МЕА-Н₃Сіт» [20]. Обговорювані параметри A_i та B_i зв'язані між собою пропорційною залежністю:

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869; n = 5. \quad (5.22)$$

Лише при «відносній вологості $P/P_s = 0,90$ спостерігається антибатна залежність між хімічно сорбованим діоксидом сірки зразками IFCS (окрім 1', 3' та 5') і вмістом МЕА на їх поверхні:

$$\alpha_{xc}(SO_2) = 48,0 - 8,87 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9982; n = 4. \quad (5.23)$$

При інших P/P_s кореляцій для $\alpha_{xc}(SO_2)$ не виявлено, що зумовлено специфічною гідрофільністю окремих зразків (рис. 5.1; табл. 5.3)» [20] та різноманітням хімічних реакцій (5.16) – (5.20), що перебігають за цих умов [розділи 3, 4].

У зв'язку з вище вказаним при $P/P_s = 0,90$ «виявлена залежність між загальною кількістю адсорбованого SO₂ ($\alpha(SO_2) = \alpha_{fc}(SO_2) + \alpha_{xc}(SO_2)$) зразками IFCS (1', 2', 4' та 7') та вмістом МЕА у їх складі:

$$\alpha(SO_2) = 56,9 - 10,3 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9628; n = 4 \quad (5.24)$$

Складні та відмінні одна від одної залежності $\alpha(SO_2) = f(P/P_s)$ при різних k (рис. 5.3) свідчать про конкуруючу сорбцію H₂O та SO₂» [20].

Адсорбція аміаку в статичних умовах

Згідно з отриманими даними (рис. 5.4), «поглинальна здатність щодо аміаку досліджених зразків IFCS-МЕА-Н₃Сіт суттєво залежить як від вмісту аміну в їх складі, так і від відносної вологості. У випадку адсорбції NH₃ також можна говорити про конкуруючу адсорбцію води досліджуваними зразками IFCS, на що вказує хід кривих $\alpha(NH_3) = f(P/P_s)$.

При вакуумуванні насичених NH₃ (P/P_s 0,50÷0,90) зразків IFCS-МЕА-Н₃Сіт десорбція аміаку відбувається на 92,0÷99,5 %; для абсолютно сухих

зразків IFCS аміак фізично сорбується на 30,0 ÷ 64,4 % від величини загальної адсорбції аміаку $\alpha(\text{NH}_3)$ » [20].

Внаслідок «специфіки сорбційних процесів величина $\alpha(\text{NH}_3)$ при $P/P_s = 0$ (рис. 5.4) в 1,5÷3,3 рази більша, ніж $\alpha(\text{SO}_2)$ за тих же умов (рис. 5.3). При P/P_s 0,13 та 0,23 обговорювані величини співрозмірні. При P/P_s 0,50÷0,90 величина $\alpha(\text{NH}_3)$ в 2,5÷11,0 разів більша, ніж $\alpha(\text{SO}_2)$ » [20].

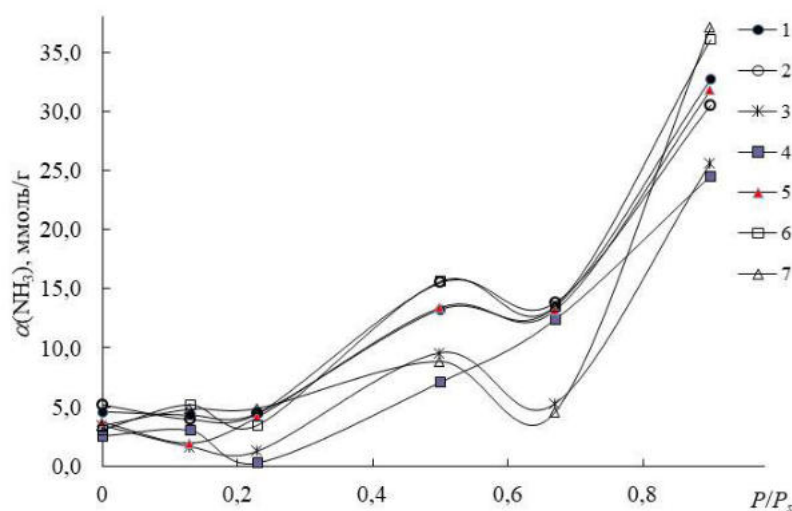


Рис. 5.4. Залежність поглинальної ємності NH_3 зразків IFCS-МЕА- H_3Cit від вологовмісту при $P/P_s = 0 \div 0,90$. $p(\text{SO}_2) = 13,3$ кПа [20].
 k : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.

Адсорбція діоксиду сірки та аміаку в динамічних умовах

Результати досліджень «адсорбційних характеристик зразків IFCS-МЕА- H_3Cit та IFCS- H_3Cit -МЕА при поглинанні діоксиду сірки та аміаку у динамічних умовах наведено у табл. 5.5.

Судячи з наведених у табл. 5.5 даних, захисні властивості зразків IFCS щодо SO_2 та NH_3 залежать від порядку змішування компонентів та їх співвідношення при отриманні розчинів для просочування.

Відсутність кореляцій між результатами досліджень адсорбційних властивостей IFCS- H_3Cit -МЕА в статичних та динамічних умовах зумовлена зміною активності води при кондиціюванні досліджуваних зразків (переводі із повітряно-сухих в абсолютно сухі)» [20].

IFCS-H₃Cit-MEA «практично не поглинають аміак в динамічних умовах. IFCS-2,94MEA-H₃Cit має найбільшу адсорбційну здатність щодо SO₂ та > 18 разів вищу за зразки IFCS-MEA (розділ 1.2; [106]), що підтверджує зроблене у розділі 4 припущення. Згідно з даними [106] ступінь “спрацьовування” останніх зразків за реакцією (5.18) $\leq 43,6 \%$ та антибатно змінюється із вмістом MEA на їх поверхні згідно з емпіричним рівнянням (5.25).

$$\eta(\text{SO}_2) = 47,9 - 36,0 \cdot C_{\text{MEA}}; \quad R^2 = 0,9737; \quad n = 5 \quad (5.25)$$

Для зразка IFCS-2,94MEA-H₃Cit $\eta(\text{SO}_2)$ сягає 75,7 %» [20].

Таблиця 5.5

**Адсорбційні характеристики зразків IFCS-MEA-H₃Cit та
IFCS-H₃Cit-MEA в динамічних умовах**

№ зразку	Мольне співвідношення MEA : H ₃ Cit (<i>k</i>)	IFCS-MEA-H ₃ Cit		IFCS-H ₃ Cit-MEA	
		$\tau_{3,d}, \text{XB}$			
		SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃
1'	2,83	0	360	42	0
2'	2,87	0	505	67	0
3'	2,90	840	126	100	0
4'	2,94	1200	67	120	0
5'	2,95	220	41	85	0
6'	2,98	200	25	110	0
7'	2,99	140	20	140	0

Це зумовлено кількома чинниками [164, 19; розділ 1]:

- «зв’язуванням MEA в цитратні солі, що перешкоджає його винесенню з поверхні IFCS потоком ГПС, подібно [106];
- збільшенням кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці на поверхні IFCS за рахунок утворення додаткових міжмолекулярних (міжйонних) Н-зв’язків [розділи 3 та 4];
- збільшенням стехіометричного співвідношення гідросульфід/сульфід у кінцевих продуктах процесу хемосорбції;
- введення до складу добавок (буферних розчинів, органічних кислот, їхніх солей та ін.), що впливають на рН поверхневої водної плівки IFCS, сприяє

переведенню механізму поглинання SO_2 на гідросульфідний (піросульфідний) маршрут».

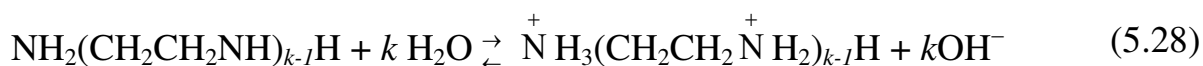
Таким чином, «волокнисті хемосорбенти на основі цитратмоноетанол-амонійних буферних систем здатні поглинати SO_2 та NH_3 навіть в абсолютно “сухих” умовах, на відміну від комплексних сполук NiCl_2 з MEA [165], EDA [82] та CuSO_4 із PEPA [81]. Даний матеріал (IFCS-2,94MEA- H_3Cit) може знайти застосування при виготовленні ППЕ для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання – полегшених газопилезахисних респіраторів» [20].

5.2. Індикаторні імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO_2

Забарвлення та колориметричні *RGB*-характеристики для вихідних та “спрацьованих” по SO_2 зразків IFCS-I наведені в табл. 5.5-5.8. Згідно з отриманими даними (табл. 5.5-5.8) [113], «забарвлення вихідних зразків IFCS-I суттєво залежить не лише від будови кислотно-основного індикатору (**Ind**), а й природи реагентів, що входять до їх складу. Присутність цитратів натрію та моноетаноламонію у складі вихідних зразків IFCS-I зумовлює слабо лужне середовище (рН просочуючих розчинів 8,10) їхньої поверхні», подібно [118, 123]:



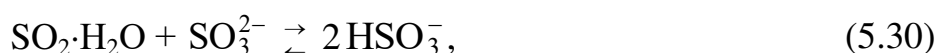
Проте, «поверхня IFCS-I на основі цитрату поліетиленполіамонію має слабо кисле середовище. Детальне пояснення кислотно-основної поведінки цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію у водних розчинах надано у розділі 3. У випадку IFCS-I на основі буферних систем $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ -3MEA та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ -3PEPA – поверхня дає більш лужну реакцію (рН 10,13 та 8,35, відповідно), спричинену рівновагами (5.26)–(5.27)» [113].



Вказане спричинює «забарвлення IFCS-I. Проте, забарвлення зразків на основі лише TrOO (Na₃Cit, (MEAN)₃Cit, (MEAN)₃Cit-3МЕА, (PEPAH)₃Cit-3PEPA), MR ((MEAN)₃Cit-3МЕА, (PEPAH)₃Cit-3PEPA), ВХВ ((MEAN)₃Cit-3МЕА, (PEPAH)₃Cit-3PEPA) подібне забарвленню водних розчинів бренстедівських основ (табл. 5.6) [107, 113, 159, 160]. Відмінність забарвлення решти зразків від забарвлення водних розчинів бренстедівських основ з одними й тими ж Ind, очевидно, спричинена специфічними взаємодіями між цитрат аніонами, амонійними катіонами та аніонними формами барвників» [113].

IFCS-Na₃Cit-I

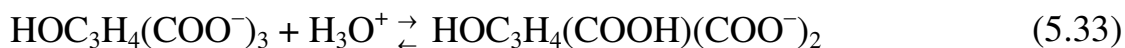
«Хемосорбція діоксиду сірки зразками IFCS-I на основі цитрату натрію зумовлена перебіганням реакцій (5.15), (5.16), (5.29)-(5.31) при наявності “вільної” води» [20], подібно [26, 107, 113]:



Для вихідних «зразків IFCS-Na₃Cit-I із трифенілметиновими індикаторами колориметричні функції (**КФ**) x_0 та Gp_0 симбатно змінюються зі значеннями однієї із кислотно-основних характеристик (**КОХ**) – pH_2 переходу забарвлення Ind, а Z_0 – антибатно згідно з рівнянням (5.32), параметри якого наведено в табл. 4. При цьому ΔK_u та ΔW симбатно змінюються зі значеннями pK_{4-OH} , а ΔL , Δb , A_G , A_T та C_R – антибатно (табл. 5.8)» [113].

$$\text{КФ}_i = A_i + B_i \cdot \text{КОХ}_x \quad (5.32)$$

При «візуальній оцінці практично всі зразки IFCS-Na₃Cit-I не змінюють своє забарвлення при спрацьовуванні по SO₂ (табл. 5.6). Це зумовлено тим, що цитрат-аніони є більш сильними акцепторами H⁺ (реакція 5.33) ніж аніонні форми індикаторів і заважають перебіганням реакції (5.34)» [113].



Таблиця 5.6

Колориметричні характеристики зразків IFCS-I [113]

Реагент	Na ₃ Cit		(МЕАН) ₃ Cit		(МЕАН) ₃ Cit-3МЕА		(РЕРАН) ₃ Cit		(РЕРАН) ₃ Cit-3РЕРА	
	Вихідний	“Спрацьований”	Вихідний	“Спрацьований”	Вихідний	“Спрацьований”	Вихідний	“Спрацьований”	Вихідний	“Спрацьований”
Az										
LA	-	-								
MR										
TrO										
TrOO										
TrOOO										
CoR										
BCG	-	-								
BXB										
BPB										
XO	-	-								
PR										

Таблиця 5.7

Колориметричні функції R , G , B вихідних зразків IFCS-I [113]

Реагент	Na ₃ Cit			(МЕАН) ₃ Cit			(МЕАН) ₃ Cit-3МЕА			(РЕРАН) ₃ Cit			(РЕРАН) ₃ Cit-3РЕРА		
	R_0	G_0	B_0	R_0	G_0	B_0	R_0	G_0	B_0	R_0	G_0	B_0	R_0	G_0	B_0
Az	251	184	188	241	199	193	149	214	244	221	157	151	220	157	151
LA	–	–	–	42	96	148	146	162	169	143	183	190	143	183	189
MR	253	157	143	253	167	87	254	209	48	251	226	176	252	225	177
TrO	253	164	121	163	114	44	251	225	120	253	179	62	253	177	33
TrOO	253	251	112	254	160	22	253	224	53	248	192	116	247	192	118
TrOOO	253	201	170	254	76	15	254	233	191	245	72	49	246	73	49
CoR	253	94	110	229	113	131	254	83	104	246	49	62	245	49	62
BCG	–	–	–	6	86	193	5	58	163	48	113	148	47	114	148
BXB	253	239	85	168	167	59	68	150	221	237	117	25	237	117	25
BPB	86	175	180	28	73	166	188	159	199	51	102	170	51	104	172
XO	–	–	–	208	143	109	224	184	219	230	181	131	228	180	130
PR	253	176	102	254	75	9	161	149	210	127	119	135	128	121	135

Таблиця 5.8

Колориметричні функції R , G , B “спрацьованих” по SO₂ зразків IFCS-I [113]

Реагент	Na ₃ Cit			(МЕАН) ₃ Cit			(МЕАН) ₃ Cit-3МЕА			(РЕРАН) ₃ Cit			(РЕРАН) ₃ Cit-3РЕРА		
	R_r	G_r	B_r	R_r	G_r	B_r	R_r	G_r	B_r	R_r	G_r	B_r	R_r	G_r	B_r
Az	250	184	191	249	213	202	251	217	208	223	165	157	223	164	157
LA	–	–	–	67	117	158	179	171	170	152	181	188	150	199	202
MR	254	156	144	253	165	109	253	173	84	254	242	192	254	241	191
TrO	253	169	111	166	110	38	250	222	117	254	192	93	253	230	115
TrOO	254	253	140	253	160	17	254	229	61	250	198	118	250	198	118
TrOOO	253	204	167	254	116	48	253	246	210	245	105	77	247	106	79
CoR	254	91	106	221	114	133	254	79	90	244	40	53	242	39	52
BCG	–	–	–	10	97	191	14	85	157	72	141	159	49	113	145
BXB	253	240	89	212	174	46	241	234	131	245	116	19	245	116	19
BPB	75	165	186	21	74	183	207	183	199	69	133	177	52	108	172
XO	–	–	–	218	147	103	250	230	197	239	186	128	240	186	127
PR	253	186	105	254	110	34	147	212	223	130	180	188	131	181	187

Параметри рівняння (5.32) для IFCS-Na₃Cit-I [113]

№ з/п	КФ	КОХ _x	A _i	B _i	R ²	n	ВИНЯТОК
Трифенілметинові індикатори							
1	x_0	pH ₂	0,0066	0,0542	0,9963	3	–
2	Gp_0	pH ₂	-232,8	40,59	0,9872	3	–
3	Z_0	pH ₂	72,65	-8,098	0,9712	3	–
4	x_r	pH ₁	0,0659	0,0557	0,9962	3	–
5	Gp_r	pH ₁	-203,7	45,80	0,9850	3	–
6	ΔKy	pK _{4-OH}	-22,15	2,836	0,9946	3	–
7	ΔW	pK _{4-OH}	-5,267	0,8433	0,9926	3	–
8	ΔL	pK _{4-OH}	9,441	-1,371	0,9988	3	–
9	Δb	pK _{4-OH}	17,04	-2,298	0,9950	3	–
10	A_G	pK _{4-OH}	-0,0709	-0,0111	0,9908	3	–
11	A_T	pK _{4-OH}	0,1665	-0,0254	0,9436	3	–
12	C_R	pK _{4-OH}	2,636	-0,0562	0,9477	3	–
Азоіндикатори тропеолінового ряду							
13	G_0	pH ₂	273,8	8,593	0,9995	3	–
14	X_0	pH ₂	84,23	2,027	0,9642	3	–
15	Y_0	pH ₂	101,8	- 4,159	0,9999	3	–
16	L_0	pH ₂	101,8	- 2,061	0,9999	3	–
17	a_0	pH ₂	-26,02	- 4,312	0,9866	3	–
18	G_r	pH ₁	266,0	- 8,691	0,9978	3	–
19	X_r	pH ₁	84,88	- 2,355	0,9861	3	–
20	Y_r	pH ₁	99,46	- 4,464	0,9995	3	–
20	L_r	pH ₁	100,5	- 2,151	0,9866	3	–
21	a_r	pH ₁	-19,90	4,277	0,9999	3	–
22	T_r	pH ₁	-0,341	0,0906	0,9479	3	–
23	ΔS	pH ₁	-1648	193,1	0,9431	3	–
24	ΔKy	pH ₁	-20,48	2,783	0,9662	3	–
25	A_B	pH ₁	-0,1119	0,0143	0,9720	3	–
26	A_T	pH ₁	-0,1151	0,0136	0,9575	3	–
27	C_R	pH ₁	3,293	- 0,0339	0,9465	3	–
Весь ряд індикаторів							
28	ΔKy	pH ₁	-19,50	2,771	0,9579	7	CoR, MR

Однак, «колорометрія дозволяє зафіксувати зміни забарвлення, які неозброєним оком візуально зареєструвати неможливо (табл. 5.6-5.8). Забарвлення “спрацьованих” зразків IFCS-Na₃Cit-I (табл. 5.6) та водних розчинів бренстедівських кислот [107, 113, 159, 160] відмінні. При цьому у випадку трифенілметинових Ind спостерігається симбатна зміна колориметричних функцій x_r та Gp_r зі значеннями pH₁ переходу забарвлення Ind (табл. 5.9; № 4, 5)» [113].

Наявність «відмічених залежностей (табл. 5.9; № 4-12) свідчить про те, що зміна забарвлення поверхні IFCS-Na₃Cit-I із вказаними Ind при хемосорбції SO₂ зразками перебігає за бренстедівським механізмом в слабкислому середовищі, подібно зразкам IFCS-MEA-EDTA-I [107]. Для азоіндикаторів тропеолінового ряду відмічені залежності № 13-27. Збільшення значення рН₁ в ряду досліджених індикаторів супроводжується зростанням величини зміни інтенсивності жовтого відтінку зразків IFCS-Na₃Cit-I під час «спрацьовування» по SO₂ (табл. 5.9; № 28).

Спостерігається симбатна залежність колориметричних функцій *B*, *X*, *Y*, *Z*, *S*, *T* «спрацьованих» зразків IFCS-Na₃Cit-I по діоксиду сірки із таким ж функціями відповідних вихідних зразків, що описується рівнянням (5.35), параметри якого наведено в табл. 5.10» [113].

$$K\Phi_r = A_i + B_i \cdot K\Phi_0. \quad (5.35)$$

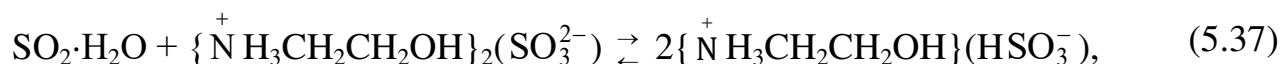
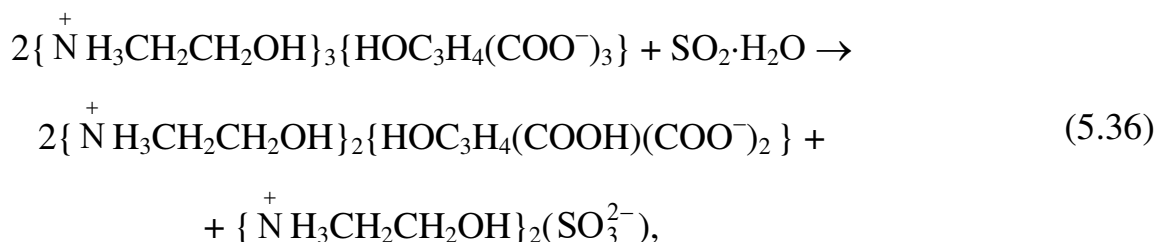
Таблиця 5.10

Параметри рівняння (5.35) для IFCS-Na₃Cit-I [113]

№ п/п	КФ	A _i	B _i	R ²	n	випяток
1	<i>B</i>	11,52	0,9482	0,9210	7	CoR, MR
2	<i>X</i>	-3,066	1,062	0,9933	7	CoR, MR
3	<i>Y</i>	-3,084	1,061	0,9894	7	CoR, MR
4	<i>Z</i>	2,149	0,9917	0,9346	7	CoR, MR
5	<i>S</i>	230,6	0,8381	0,9038	7	CoR, MR
6	<i>T</i>	-0,0383	0,9366	0,9566	7	CoR, MR
7	<i>Ky</i>	-3,609	1,013	0,9685	7	CoR, MR
8	<i>Gp</i>	-12,63	1,136	0,9945	7	CoR, MR
9	<i>W</i>	-8,576	1,124	0,9753	7	CoR, MR

IFCS-(MEA₃)₃Cit-I

Хемосорбція «SO₂ зразками IFCS-(MEA₃)₃Cit-I супроводжується реакціями (5.15), (5.16), (5.29)-(5.31), (5.36)-(5.38) [113, 123].





У ряду трифенілметинових індикаторів ВРВ (4,0) < ВСГ (4,6) < ХО (6,4) < ВХВ (6,8) < РР (8,4) спостерігається симбатне збільшення значень pK_{4-OH} та колориметричних функцій $R_0, X_0, Y_0, x_0, z_0, L_0, T_0, Ky_0$ і Gp_0 початкових зразків ІФС-(МЕАН)₃Cit-I згідно з рівнянням (5.32), параметри якого наведено в табл. 5.11 (№ 1-9). Величини Y_0 та pH_2 для вказаних зразків ІФС також пов'язані симбатною залежністю (табл. 5.11; №10)» [113].

Таблиця 5.11

Параметри рівняння (5.32) для ІФС-(МЕАН)₃Cit-I

№ з/п	КФ	КОХ _x	A _i	B _i	R ²	n	виняток
Трифенілметинові індикатори							
1	R_0	pK_{4-OH}	-228,9	58,07	0,9633	5	–
2	X_0	pK_{4-OH}	-22,57	7,992	0,9852	5	–
3	Y_0	pK_{4-OH}	-28,21	8,875	0,9595	4	РР
4	x_0	pK_{4-OH}	-0,2342	0,0947	0,9613	5	–
5	z_0	pK_{4-OH}	1,341	-0,1596	0,9321	5	–
6	L_0	pK_{4-OH}	-6,489	10,20	0,9666	4	РР
7	T_0	pK_{4-OH}	-1,543	0,2861	0,9742	4	ВХВ
8	Ky_0	pK_{4-OH}	-280,9	46,56	0,9109	5	–
9	Gp_0	pK_{4-OH}	-906,0	135,5	0,9587	5	–
10	Y_0	pH_2	-13,26	4,585	0,9978	4	ВХВ
11	R_r	pK_{4-OH}	-239,0	61,34	0,9457	5	–
12	X_r	pK_{4-OH}	-25,11	9,074	0,9461	5	–
13	Y_r	pK_{4-OH}	-34,31	10,48	0,9118	4	РР
14	x_r	pK_{4-OH}	-0,2154	0,0921	0,9744	5	–
15	z_r	pK_{4-OH}	1,357	-0,163	0,9185	5	–
16	L_r	pK_{4-OH}	-10,03	11,18	0,9415	4	РР
17	b_r	pK_{4-OH}	-191,0	30,49	0,9415	4	ВХВ
18	T_r	pK_{4-OH}	-1,468	0,255	0,9262	5	–
19	Ky_r	pK_{4-OH}	-287,1	45,93	0,9851	4	ВХВ
20	Gp_r	pK_{4-OH}	-966,0	143,4	0,9496	5	–
21	W_r	pK_{4-OH}	5,084	7,590	0,9955	4	РР
22	ΔW	pK_{4-OH}	-4,849	1,485	0,9881	4	ХО
23	A_R	pK_{4-OH}	-0,5021	0,0614	0,9531	4	ВХВ
Азоіндикатори тропеолінового ряду							
24	X_0	pH_2	88,75	- 5,245	0,9997	3	TrOO
Весь ряд індикаторів							
25	W_r	pH_1	86,81	- 4,204	0,9957	11	TrOO
26	ΔKy	pH_1	-28,79	2,897	0,9861	11	TrOO

У «випадку IFCS-I на основі цитрату моноетаноламонію (окрім зразку на основі ВХВ), на відміну від IFCS-I на основі Na_3Cit , візуально вдається зареєструвати момент “спрацьовування” по SO_2 . Очевидно, амонієві катіони МЕА блокують цитрат-аніони за рахунок Н-зв’язування [123], і тим самим перешкоджають перебіганню реакції (5.33), сприяючи перебіганню (5.34). Таким чином, Ind з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH } 1,3 \div 12,7$ у складі IFCS-(МЕАН)₃Cit-I дозволяють візуально зафіксувати його “спрацьовування” по SO_2 .

Для “спрацьованих” зразків IFCS-(МЕАН)₃Cit-I із трифенілметиновими Ind спостерігаються прямі залежності (рівняння 5.32) величин $R_r, X_r, Y_r, x_r, z_r, L_r, b_r, T_r, K_{ur}, Gp_r, W_r, \Delta W$ та A_R від значень $\text{pK}_{4-\text{OH}}$ (табл. 5.11; №1-23)» [113].

У «випадку вихідних зразків IFCS-(МЕАН)₃Cit-I із азо індикаторами знайдено лише одну залежність (табл. 5.11; № 24), що свідчить про специфічні взаємодії в системах $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{HOOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{Ind} - \text{H}_2\text{O}$ з утворенням іонних асоціатів, іон-молекулярних комплексів, подібно [123]. Для “спрацьованих” зразків по SO_2 спостерігається антибатна залежність величини pH_1 із колориметричною функцією W_r , а pH_1 із ΔK_u – симбатна (табл. 5.11; № 25, 26).

При хемосорбції SO_2 зразками IFCS-(МЕАН)₃Cit-I на основі азо індикаторів зміна забарвлення їх поверхні, очевидно, відбувається і за рахунок кислотно-основної дисоціації останніх. На це вказують симбатні залежності, що описуються рівнянням (5.35), параметри якого наведено в табл. 5.12, для колориметричних функцій “спрацьованих” та початкових зразків IFCS-(МЕАН)₃Cit-I в ряді досліджених Ind, на відміну від IFCS-МЕА-EDTA-I [107], де перебігають окисно-відновні взаємодії сірко(IV)оксианіонів із азо індикаторами» [113].

Таблиця 5.12

Параметри рівняння (5.35) для IFCS-(МЕАН)₃Cit-I

№ з/п	КФ	A_i	B_i	R^2	n	випяток
1	2	3	4	5	6	7
1	R	11,63	0,9707	0,9768	12	–
2	G	6,158	0,9707	0,9768	10	TrOOO, PR
3	B	10,35	0,9675	0,9550	12	–

продовження табл. 5.12

1	2	3	4	5	6	7
4	X	2,391	1,017	0,9587	12	–
5	Y	1,258	1,064	0,9592	12	–
6	Z	0,8053	1,073	0,9758	12	–
7	x	0,0404	0,8928	0,9667	12	–
8	y	0,0083	0,9865	0,9777	12	–
9	z	0,0076	0,9665	0,9848	12	–
10	L	2,224	1,005	0,9610	12	–
11	a	7,771	0,6767	0,9389	12	–
12	b	0,0791	0,9963	0,9777	12	–
13	T	0,0311	0,9094	0,9471	12	–
14	Ky	1,120	0,9948	0,9770	12	–
15	Gp	-3,722	0,9853	0,9514	12	–
16	W	5,576	0,9537	0,9383	12	–

IFCS-(MEAH)₃Cit-3MEA-I

Для IFCS-(MEAH)₃Cit-3MEA-I «на основі трифенілметинових індикаторів просліджуються залежності, що описуються рівнянням (5.32) (параметри див. в табл. 5.13). Для азо індикаторів у складі IFCS-I на основі буферної системи “моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію” простежується більше залежностей, що описуються рівнянням 5.32 (табл. 5.14; № 7-20), ніж на основі цитрату моноетаноамонію (табл. 5.12; №1)» [113].

Таблиця 5.13

Параметри рівняння (5.32) для IFCS-(MEAH)₃Cit-3MEA-I

№ з/п	КФ	КОХ _x	A _i	B _i	R ²	n	ВИНЯТОК
1	2	3	4	5	6	7	8
Трифенілметинові індикатори							
1	ΔL	pK _{4-OH}	0,8571	-1,949	0,9483	4	BXB
2	Δa	pK _{4-OH}	-19,65	6,022	0,9229	4	BXB
3	ΔT	pK _{4-OH}	-1,9434	0,4154	0,9786	4	BXB
4	ΔE_{76}	pK _{4-OH}	-11,29	6,532	0,9818	4	BXB
5	A _R	pK _{4-OH}	43,58	-7,534	0,9647	4	XO
6	A	pK _{4-OH}	-7,196	8,692	0,9776	4	BXB
Азо індикатори							
7	x ₀	pH ₁	0,4834	-0,0043	0,9696	3	TrOOO
8	z ₀	pH ₁	0,0647	-0,0086	0,8663	3	TrOOO
9	R _r	pH ₁	254,8	-0,3848	0,8338	4	–
10	R _r	pH ₁	254,7	-0,4229	0,9954	3	TrOOO
11	B _r	pH ₁	55,43	-5,697	0,9878	3	TrOOO

продовження табл. 5.13

1	2	3	4	5	6	7	8
12	Z_T	pH ₁	12,30	1,256	0,8586	3	TrOOO
13	z_r	pH ₁	0,0916	0,0062	0,9920	3	TrOOO
14	ΔL	pH ₁	-9,293	0,9158	0,9812	3	TrOOO
15	ΔT	pH ₁	-1,104	0,1092	0,9102	3	TrOOO
16	ΔKy	pH ₁	-56,63	5,507	0,8943	3	TrOOO
17	A_T	pH ₁	16,01	- 1,243	0,9972	3	TrOOO
18	C_R	pH ₁	3,927	- 0,092	0,9321	3	TrOOO
19	A_T	pH ₁	16,01	- 1,243	0,9972	3	TrOOO
20	A	pH ₁	79,26	- 6,994	0,9727	3	TrOOO

Введення «МЕА до складу IFCS-(МЕАН)₃Cit-I призводить до збільшення основності поверхні, що було відмічено вище. Це супроводжується тим, що “спрацьовування” по SO₂ можна зафіксувати візуально за допомогою також ВХВ; однак інтервал переходу забарвлення Ind звужується 3,0 ÷ 10,4, за допомогою яких можна візуально зафіксувати момент “спрацьовування” щодо SO₂. Однак, TrO та TrOO не дозволяють це зробити. Про бренстедівський механізм зміни забарвлення IFCS-(МЕАН)₃Cit-3МЕА-I під час “спрацьовування” по SO₂ свідчать також закономірності, що описуються рівнянням (5.35) (параметри див. табл. 5.14)» [113].

Таблиця 5.14

Параметри рівняння (5.35) для IFCS-(МЕАН)₃Cit-3МЕА-I

№ з/п	КФ	A _i	B _i	R ²	n	ВИНЯТОК
Азо індикатори						
1	X	53,52	1,7619	0,9496	4	–
2	L	14,36	0,8538	0,9712	4	–
3	S	-55,78	0,9770	0,9971	4	–
Весь ряд індикаторів						
4	G	19,48	0,9397	0,9722	7	MR, ВХВ, ХО, PR
5	B	24,72	0,8396	0,9183	10	ВХВ
6	Z	6,485	0,7550	0,9434	8	TrOOO, ВХВ, PR
7	x	0,023	0,9683	0,9738	9	Az, ВХВ
8	y	0,1111	0,7231	0,9044	10	ВХВ
9	z	0,0287	0,7945	0,9463	10	ВХВ
10	b	11,40	0,7317	0,9172	10	ВХВ
11	Ky	9,739	0,7317	0,9406	10	Az, ВХВ
12	G	34,22	0,8050	0,9598	10	ВХВ
13	W	0,6314	1,046	0,9528	10	ВХВ

IFCS-(PEPAH)₃Cit-I

TrOOO, BCG «у складі IFCS-I на основі (PEPAH)₃Cit дозволяють візуально зафіксувати їх “спрацьовування” щодо SO₂ (табл. 5.6), на відміну від IFCS-Na₃Cit-I, хоча в першому випадку рН розчинів для просочування мають менші значення, ніж у другому» [113].

Для трифенілметинових індикаторів у складі IFCS-I на основі цитрату поліетиленполіамонію знайдено залежності колориметричних функцій, що описуються рівнянням (5.32) вихідних (параметри див. табл. 5.15; № 1-6) та

Таблиця 5.15

Параметри рівняння (5.32) для IFCS-(PEPAH)₃Cit-I

№ з/п	КФ	КОХ _x	A _i	B _i	R ²	n	виняток
Трифенілметинові індикатори							
1	R ₀	pH ₂	-108,3	30,87	0,9416	4	BXB
2	x ₀	pH ₂	0,0306	0,0343	0,9887	4	BXB
3	b ₀	pH ₂	-91,78	11,26	0,9207	4	BXB
4	Ky ₀	pH ₂	-146,7	18,10	0,9207	4	BXB
5	Gp ₀	pH ₂	-370,0	42,82	0,9637	4	BXB
6	z ₀	pH ₂	0,8857	- 0,0623	0,9717	4	BXB
7	R _r	pK _{4-OH}	-180,9	59,30	0,9556	4	PR
8	G _r	pK _{4-OH}	86,26	12,12	0,9144	4	BXB
9	X _r	pK _{4-OH}	-30,78	11,48	0,9511	4	PR
10	Y _r	pK _{4-OH}	2,439	4,506	0,9921	4	XO
11	L _r	pK _{4-OH}	37,39	3,842	0,9976	4	PR
12	ΔL	pK _{4-OH}	-21,81	2,914	0,9084	4	PR
13	ΔB	pK _{4-OH}	-23,60	2,728	0,9266	4	BCG
14	ΔKy	pK _{4-OH}	17,49	- 1,552	0,9526	4	PR
15	ΔE ₇₆	pK _{4-OH}	28,74	- 3,061	0,9195	4	PR
16	A	pK _{4-OH}	76,79	- 9,295	0,9370	4	PR
Моноазо індикатори							
17	b ₀	pH ₂	38,54	2,024	0,9413	3	MR
18	ΔKy	pH ₁	3,912	- 1,749	0,9833	4	
19	A	pH ₁	-2,627	6,108	0,9955	3	TrO

“спрацьованих” (табл. 5.15; № 7-11) зразків, а також аналітичних сигналів “спрацьовання” (табл.5.15; № 12-16). У випадку моноазо індикаторів у складі IFCS-(PEPAH)₃Cit-I виявлено залежності типу (5.32), параметри див в табл. 5.15 (№ 17-19). Для всього ряду досліджених індикаторів у складі IFCS на основі

(PEPAH)₃Cit спостерігаються залежності типу (5.35), параметри див в табл. 5.16. Це свідчить про індикацію “спрацьовування” за брестедівським механізмом.

Таблиця 5.16

Параметри рівняння (5.35) для IFCS-(PEPAH)₃Cit-I

№ з/п	КФ	A _i	B _i	R ²	n	виняток
Весь ряд індикаторів						
1	R	22,30	0,9171	0,9965	11	PR
2	G	17,39	0,9597	0,9366	11	PR
3	B	10,32	0,9746	0,9480	12	–
4	Y	3,397	1,025	0,9710	12	–
5	Z	1,597	1,056	0,9555	12	–
6	x	0,0281	0,9184	0,9538	12	–
7	y	0,0879	0,7701	0,9766	12	–
8	z	0,0307	0,8634	0,9698	12	–
9	L	11,05	0,8859	0,9486	11	PR
10	a	1,927	0,9691	0,9563	11	PR
11	b	3,372	0,8940	0,9673	12	–
12	S	-264,2	1,102	0,9673	11	TrOOO, PR
13	Ky	2,210	0,9297	0,9297	12	–
14	Gp	16,16	0,7919	0,9454	12	–
15	W	7,268	0,9346	0,9407	12	–

IFCS-(PEPAH)₃Cit-3PEPA-I

Введення «PEPA до складу IFCS-(PEPAH)₃Cit-I дозволяє розширити спектр Ind ($pH_1 \div pH_2 = 3,0 \div 10,4$), за допомогою яких можна зафіксувати “спрацьовування” щодо SO₂. Залежності, що спостерігаються у випадку IFCS-I на основі буферної системи поліетиленполіамін – цитрат поліетиленполіамонію описуються рівняннями (5.32) та (5.35), параметри яких наведено в табл. 5.17 та 5.18, відповідно» [113].

Таблиця 5.17

Параметри рівняння (5.32) для IFCS-(PEPAH)₃Cit-3PEPA-I

№ з/п	КФ	KOX _x	A _i	B _i	R ²	n	виняток
1	2	3	4	5	6	7	8
Трифенілметинові індикатори							
1	Y ₀	pH ₂	-18,73	6,640	0,9886	4	PR
2	x ₀	pH ₂	0,0483	0,0324	0,9797	4	BXB
3	y ₀	pH ₂	0,0838	0,0284	0,9424	4	BXB
4	z ₀	pH ₂	0,8679	0,0609	0,9714	4	BXB
5	L ₀	pH ₂	15,86	5,949	0,9879	4	PR

продовження табл. 5.17

1	2	3	4	5	6	7	8
6	b_0	pH ₂	-91,78	11,39	0,9334	4	BXB
7	Ky_0	pH ₂	-147,3	18,19	0,9691	4	BXB
8	Gp_0	pH ₂	-346,1	40,4	0,9665	4	BXB
9	R_r	pK _{4-OH}	-229,9	66,21	0,9507	4	PR
10	G_r	pK _{4-OH}	29,93	19,24	0,9323	4	BXB
11	X_r	pK _{4-OH}	-44,15	13,35	0,9550	4	PR
12	Y_r	pK _{4-OH}	-13,09	6,486	0,9896	4	XO
13	L_r	pK _{4-OH}	3,316	9,619	0,9182	4	PR
14	ΔKy	pK _{4-OH}	-6,051	1,871	0,9887	4	PR
15	A	pK _{4-OH}	-8,397	2,869	0,9358	4	PR
Моноазо індикатори							
16	B_0	pH ₂	135,5	- 8,6429	0,9447	3	MR
17	y_0	pH ₂	0,4354	- 0,0595	0,9952	3	TrO
18	Ky_0	pH ₂	-33,90	12,28	0,9982	3	TrOO
19	b_r	pH ₁	5,253	4,835	0,9973	3	TrOO
20	Ky_r	pH ₁	9,022	7,015	0,9773	3	TrOO
21	ΔL	pH ₁	-1,067	- 0,6667	0,9999	3	TrO
22	ΔA	pH ₁	-5,566	2,697	0,9628	4	-
23	ΔB	pH ₁	-4,749	1,942	0,9276	4	-
24	ΔKy	pH ₁	5,556	- 1,944	0,9976	3	TrO
25	ΔE_{76}	pH ₁	-5,158	3,344	0,9607	4	-
26	ΔW	pH ₁	-2,458	1,703	0,9524	4	-
27	A_R	pH ₁	-0,0059	0,0005	0,9976	4	-
28	A_T	pH ₁	0,1461	0,070	0,9446	4	-
29	A	pH ₁	-14,39	9,416	0,9538	4	-

Таблиця 5.18

Параметри рівняння (5.35) для IFCS-(PEPAH)₃Cit-3PEPA-I

№ з/п	КФ	A_i	B_i	R^2	n	виняток
Весь ряд індикаторів						
1	R	2,931	1,002	0,9965	12	-
2	G	-2,075	1,097	0,9366	11	PR
3	X	2,044	1,069	0,9346	12	-
4	Y	-2,223	1,200	0,9244	11	PR
5	x	0,0049	0,9552	0,9458	12	-
6	y	0,0144	0,9649	0,9949	12	-
7	z	0,0212	0,9532	0,9726	12	-
8	b	0,3083	0,9421	0,9668	12	-
9	Ky	-0,9035	0,9261	0,9552	12	-
10	Gp	-5,119	0,9635	0,9761	12	-

Для «колориметричних функцій зразків IFCS-I на основі солі (PEPAH)₃Cit та буферної системи (PEPAH)₃Cit-3PEPA відмічено симбатні залежності, що описуються рівнянням (5.39), параметри якого наведено в табл. 5.19. Однак, взаємозв'язки між колориметричними функціями початкових («спрацьованих») зразків IFCS-(MEAH)₃Cit-I та IFCS-(MEAH)₃Cit-3MEA-I, IFCS-(MEAH)₃Cit-I та IFCS-(PEPAH)₃Cit-I не простежуються» [113].

$$K\Phi(\text{IFCS}-(\text{PEPAH})_3\text{Cit}-3\text{PEPA}-I) = A_i + B_i \cdot K\Phi(\text{IFCS}(\text{PEPAH})_3\text{Cit}-I) \quad (5.39)$$

Таблиця 5.19

Параметри рівняння (5.39)

№ з/п	КФ	A _i	B _i	R ²	n	виняток
Весь ряд індикаторів						
1	R ₀	0	0,9998	0,9988	12	–
2	G ₀	0	0,9995	0,9995	12	–
3	B ₀	0	1,0002	0,9997	12	–
4	R _r	-21,14	1,090	0,9988	12	–
5	G _r	-13,99	1,090	0,9995	12	–
6	B _r	3,964	0,9790	0,9759	12	–
7	ΔK _y	-0,1637	0,9779	0,9274	9	TrO, BCG, BPB
8	ΔE ₇₆	1,042	0,827	0,9827	9	TrO, BCG, BPB
9	ΔW	0,5926	0,950	0,9318	9	TrO, BCG, BPB
10	A _T	-0,0045	1,010	0,9796	9	TrO, BCG, BPB
11	CR	-0,003	1,005	0,9705	9	TrO, BCG, BPB
12	A	2,953	0,944	0,9705	9	TrO, BCG, BPB

Підчас «спрацьовування» «більшості зразків IFCS-I по діоксиду сірки відбувається їх знебарвлення (табл. 5.6-5.8), про що також свідчать позитивні значення ΔW та негативні A_T. В якості аналітичного сигналу «спрацьовування» зразків IFCS-I нами вибрана величина загального поглинання, подібно [1], абсолютне значення якої для IFCS-I зменшується у рядах індикаторів» [113], відповідно:

Na₃Cit: BPB (0,071) < CoR (0,028) < TrO (0,024) < TrOOO (0,001) < MR (-0,002) < AZ (-0,005) < BXB (-0,022) < PR (-0,037) < TrOO (-0,102);

(MEAH)₃Cit: TrOO (0,114) < BPB (0,077) ≈ TrO (0,071) < CoR (0,005) < XO (-0,008) ≈ BXB (-0,011) < AZ (-0,064) < MR (-0,093) < BCG (-0,270) <

LA (-0,317) < TrOOO (-0,689) < PR (-0,744);

3МЕА-(МЕАН)₃Cit: CoR (0,084) < TO (0,019) < TOOO (-0,063) < TOO (-0,072) < XO (-0,099) < BPB (-0,103) < LA (-0,115) < PR (-0,140) < MR (-0,159) < AZ (-0,163) < ВХВ (-0,516) < BCG (-0,597);

(РЕРАН)₃Cit: CoR (0,160) < ВХВ (0,108) < LA (-0,017) ≈ XO (-0,018) < TrOO (-0,024) < AZ (-0,042) < MR (-0,073) < TrO (-0,208) < BPB (-0,264) < BCG (-0,303) < PR (-0,334) < TrOOO (-0,360);

3РЕРА-(РЕРАН)₃Cit: CoR (0,181) < ВХВ (0,108) < BCG (-0,005) < TOO (-0,019) < BPB (-0,025) ≈ XO (-0,026) < AZ (-0,042) < MR (-0,066) < LA (-0,086) < PR (-0,326) < TOOO (-0,371) < TO (-0,656).

Отже, «згідно з отриманими даними щодо значень величини загального поглинання досліджених IFCS-I, при виготовленні протигазових фільтрів респіраторного призначення рекомендується використовувати IFCS-I на основі (МЕАН)₃Cit та Ind - Тропеолін ООО або феніловий червоний» [113].

Встановлені «кореляції дозволяють прогнозувати колориметричну поведінку хемосорбентів діоксиду сірки на основі цитратних солей та буферних сумішей з пасивною індикацією моменту “спрацьовування”. Встановлені закономірності планується використовувати в подальшому при розробці хемосорбентів кислих газів з активною індикацією “спрацьовування”» [113].



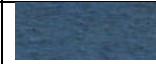







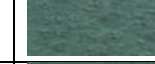

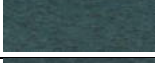

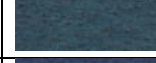

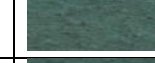



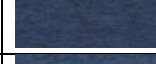















5.3 Індикаторні імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO₂ та NH₃

Для «створення теоретичного підґрунтя розробки IFCS-AI при уловленні кислих або основних газів (наприклад, SO₂ та NH₃, відповідно) нами досліджено вплив послідовності додавання компонентів (МЕА та Н₃Cit) та співвідношення Ind (BCG та PR) при приготуванні просочувальних розчинів на колориметричну поведінку IFCS-AI до і після “спрацьовування” за вказаними АХНРІД» [127, 128] (табл. 5.20-5.22). За основу взято цитратно-моноетаноламонійну буферну суміш із молярним співвідношенням МЕА : Н₃Cit = 2,94 : 1,00. Вона складається із цитрату моноетаноламонію (сполука **Va**) – 99,0 % за вмістом МЕА та 97,0 % – за

вмістом Cit; протонірованої форми MEA – 1,0 % за MEA та Cit³⁻ – 3,0 % за Cit (розділ 3.2; [113]). Вказаний склад для просочування забезпечує максимальну захисну дію отриманого IFCS-AI щодо SO₂ та NH₃ (розділ 5.1).

Таблиця 5.20

Колориметричні характеристики зразків IFCS-AI

№	C _{Ind} [*] , мг/мл		IFCS-2,94MEA-H ₃ Cit-I			IFCS-H ₃ Cit -2,94MEA-I		
	PR	BCG	вихідний	“спрацьований”		вихідний	“спрацьований”	
				по SO ₂	по NH ₃		по SO ₂	по NH ₃
1	0,4	0,4						
2	0,6	0,6						
3	0,8	0,8						
4	1,0	1,0						
5	0,6	0,8						
6	0,8	0,6						

* C_{Ind} – концентрація Ind у розчині

Таблиця 5.21

Колориметричні функції *R*, *G*, *B* вихідних та “спрацьованих” по SO₂ або NH₃ зразків IFCS-2,94MEA-H₃Cit-I

№ з/п	Вихідний			“Спрацьований” по SO ₂			“Спрацьований” по NH ₃		
	<i>R</i> ₀	<i>G</i> ₀	<i>B</i> ₀	<i>R</i> _r	<i>G</i> _r	<i>B</i> _r	<i>R</i> _r	<i>G</i> _r	<i>B</i> _r
1	48	105	112	80	141	121	40	87	130
2	53	99	96	68	126	113	43	77	110
3	45	89	91	62	124	122	40	81	102
4	45	83	86	66	120	109	36	59	104
5	46	94	98	72	130	114	37	74	118
6	46	85	87	64	114	100	38	65	106

Таблиця 5.22

Колориметричні функції *R*, *G*, *B* вихідних та “спрацьованих” по SO₂ або NH₃ зразків IFCS-H₃Cit-2,9MEA-I

№ з/п	Вихідний			“Спрацьований” по SO ₂			“Спрацьований” по NH ₃		
	<i>R</i> ₀	<i>G</i> ₀	<i>B</i> ₀	<i>R</i> _r	<i>G</i> _r	<i>B</i> _r	<i>R</i> _r	<i>G</i> _r	<i>B</i> _r
1	45	103	115	79	136	109	34	72	142
2	45	95	99	68	121	107	39	85	102
3	44	83	85	63	111	97	44	84	90
4	38	77	85	52	104	94	32	60	93
5	41	88	95	56	118	110	35	82	105
6	41	83	89	70	115	89	37	81	100

Згідно з отриманими даними (табл. 5.20-5.22), забарвлення початкових та “спрацьованих” по SO₂ або NH₃ зразків IFCS-AI на основі вказаної буферної

суміші залежить як від послідовності додавання вихідних реагентів (подібно рН – розділ 3.2), так і від співвідношення Ind. Найкраще візуальне детектування зміни забарвлення індикаторного хемосорбенту спостерігається при співвідношенні BCG : PR = 1,0 : 1,0.

5.4. Антимікробна та протигрибкова дія лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію щодо різних мікроорганізмів [117]

При «виготовлені ЗІЗОД, які спроможні захищати не лише від АХНПІД, але і від передачі збудників респіраторних інфекцій, необхідно враховувати багато факторів, наприклад, щільність прилягання їх до обличчя, якість матеріалу, з якого виготовлені такі ЗІЗОД, спроможність утримування та інактивації (зnezараження) патогенних мікроорганізмів» [169, 170]. В останньому випадку «маски та респіратори додатково можна обробляти біоцидами, які повинні відповідати певним вимогам: не мати токсичної та подразнюючої дії, не погіршувати гігієнічні, фізико-хімічні та інші властивості фільтрувального захисного засобу, мати певні протимікробні (протівірусні) властивості та ін.. Крім того, важливо враховувати, що в процесі дихання, людина може виділяти в оточуюче середовище певну кількість умовно-патогенної бактеріальної флори, накопичення якої може призвести до аутоінфікування»[171].

В розділах 3, 4 та 5.1 показано перспективність застосування цитратів моноетаноламонію та буферних сумішей на їх основі для виготовлення IFCS респіраторного призначення. Відомо [173], що «H₃Cit проявляє антимікробні властивості, зокрема щодо *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* та *Candida albicans*. Водночас дані щодо її дії на ширший спектр клінічно значущих мікроорганізмів, а також щодо антимікробних властивостей іонних форм та солей лимонної кислоти, залишаються обмеженими та несистематизованими. Тому практичний інтерес становлять цитрати моноетаноламонію, в яких зміна

кислотно-основних властивостей може суттєво впливати на взаємодію сполук із клітинною стінкою та мембранними структурами мікроорганізмів» [173-175].

У проведених «дослідженнях визначення антибактеріальної активності моноетаноламонієвих цитратів 1-3 щодо *E. faecalis* та *S. aureus* показало, що найбільш виражений інгібуючий ефект проявляли лимонна кислота та дигідроцитрат моноетаноламонію» [117, 176].

«Для *E. faecalis* застосування H_3Cit супроводжувалося значним пригніченням росту культури, яке становило 64,54 % порівняно з контрольним варіантом росту культури. Концентрація мікроорганізмів при цьому зменшувалася до $1,06 \cdot 10^8$ КУО/мл, що майже утричі нижче за контрольні значення. Дигідроцитрат моноетаноламонію також виявляв помітну антибактеріальну активність щодо *E. faecalis*, забезпечуючи інгібування росту на рівні 49,82 % при концентрації клітин $1,50 \cdot 10^8$ КУО/мл» (табл. 5.23) [117].

Подібні «результати отримали і щодо *S. aureus*, де H_3Cit забезпечувала інгібування росту культури на рівні 56,54 %, що супроводжувалося зниженням концентрації клітин стафілококу до $2,42 \cdot 10^8$ КУО/мл порівняно з контролем. Однак, досліджувана сполука $(MEAN)H_2Cit$ проявляла дещо нижчу антибактеріальну активність, інгібуючи ріст *S. aureus* на 52,52 % (табл. 5.23). Натомість, деякі цитратні комплекси, зокрема $(MEAN)_2HCit$ і $(MEAN)_3Cit$, проявили слабку дію або навіть негативний ефект, що може свідчити про стимуляційний ефект росту мікроорганізмів (табл. 5.23)» [117].

Таблиця 5.23

Антибактеріальна дія сполук 1-3 проти *E. faecalis* та *S. aureus*

Дослідні зразки сполук	<i>E. faecalis</i>			<i>S. aureus</i>		
	A*	Інгібування росту (%)	Конц. мікроор. $\times 10^8$ КУО/мл	A*	Інгібування росту (%)	Конц. мікроор. $\times 10^8$ КУО/мл
H_3Cit	0,200	64,54	1,06	0,303	56,54	2,42
$(MEAN)H_2Cit$	0,283	49,82	1,50	0,331	52,52	2,65
$(MEAN)_2HCit$	0,623	-10,46	3,30	0,409	41,32	3,27
$(MEAN)_3Cit$	0,713	-26,42	3,78	0,625	10,33	5,00
Контр. культури	0,564	-	2,99	0,697	-	5,58

*A – оптична густина

M. luteus та *B. subtilis* – «грампозитивні бактерії, що є частиною мікробіому людини, однак можуть бути опортуністичними патогенами для вразливих пацієнтів. Механізми їхнього захисту від антибіотиків є як природними (низька проникність клітинної стінки, активне виведення), так і набутими (модифікація антибіотиків, зміна мішеней дії). *M. luteus* також продукує каротиноїдні пігменти, що підвищують його стійкість до активних форм кисню та ультрафіолету. Особливістю *B. subtilis* є здатність утворювати ендоспори, що забезпечує стійкість до високих температур, висушування та дезінфікуючих засобів» [117].

Найкращими «інгібіторами *M. luteus* виявилися сполуки H_3Cit (інгібування 32,38 %) та її моноетаноламонієвої солі $(MEAN)H_2Cit$, що проявила ідентичний рівень антимікробної активності (32,38 %). Високий рівень активності цих сполук може бути зумовлений наявністю гідроксиетильних або цитратних фрагментів, здатних утворювати водневі зв'язки з компонентами пептидогліканового шару та порушувати його стабільність, що підвищує проникність клітинної стінки, тобто пошкоджує один із механізмів природного захисту (табл. 5.24)» [117].

Таблиця 5.24

Антибактеріальна дія дослідних сполук проти *M. luteus* та *B. subtilis*

Дослідні зразки сполук	<i>M. luteus</i>		<i>B. subtilis</i>		
	A*	Інгібування росту (%)	A*	Інгібування росту (%)	Конц. мікроор. $\times 10^9$ КУО/мл
H_3Cit	0,259	32,38	0,145	77,69	2,32
$(MEAN)H_2Cit$	0,259	32,38	0,126	80,62	2,02
$(MEAN)_2Hcit$	0,279	27,14	0,207	68,15	3,31
$(MEAN)_3Cit$	0,443	-15,66	0,833	-28,15	1,33
Контроль культури	0,383	-	0,650	-	1,04

*A – оптична густина

Для «*B. subtilis* отримано більш виражені результати. Максимальне пригнічення росту встановлено за дії сполук $(MEAN)H_2Cit$ та H_3Cit (інгібування росту становило, відповідно, 80,62 % та 77,69 %, що відповідало концентрації клітин $2,02 \cdot 10^9$ та $2,32 \cdot 10^9$ КУО/мл). Такий виражений ефект може бути пов'язаний з комплексоутворювальною здатністю цитрат-аніонів, які можуть зв'язувати катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , необхідні для стабілізації клітинної стінки бацил, що призводить до її дестабілізації і, ймовірно, це відбувається на початку

логарифмічної фази росту, коли клітини активно діляться та синтезують білки, але ще не отримали сигналів до активації генів споруляції у відповідь на стресову дію використаних сполук. Окрім того, наявність моноетаноламонієвого компонента, ймовірно, підсилює цей ефект завдяки додатковим електростатичним взаємодіям із поверхневими групами пептидоглікану (табл. 5.24)» [117, 177, 178].

Дослідження «показало, що антимікробна активність дослідних сполук щодо грампозитивних бактерій суттєво залежала як від хімічної форми цитрату, так і від виду мікроорганізму. Найбільш виражений інгібувальний ефект стабільно демонструвала H_3Cit , тоді як $(MEAN)H_2Cit$ проявляв помірну дію. Більш заміщені цитрати $((MEAN)_2HCit$ та $(MEAN)_3Cit$) у більшості випадків не проявляли вираженої антибактеріальної активності або демонстрували слабкий ефект» [117].

Для «визначення антимікробної активності обраних хімічних сполук використано також штами грамнегативних бактерій, у яких складніша будова клітинної стінки, що має зовнішню мембрану, периплазматичний простір та пептидоглікан» [117].

E. coli, *P. vulgaris* та *K. pneumoniae* є «умовно-патогенними бактеріями, які можуть проявляти патогенність при зниженні імунітету. Вони мають різні фактори патогенності, наприклад, ендотоксини, адгезини, екзотоксини та гемолізини. *S. enterica* є патогеном, що має складний та ефективний арсенал факторів патогенності, які забезпечують її здатність спричинювати захворювання. Механізми резистентності, такі як продукція ферментів, зміна мішеней антибіотиків, утворення біоплівки, забезпечують стійкість до антимікробних засобів» [117].

Аналіз «антибактеріальної дії дослідних сполук щодо *P. vulgaris* та *E. coli* показав, що найбільш виражену інгібувальну активність проявляла H_3Cit , тоді як $(MEAN)H_2Cit$ демонстрував помітну ефективність переважно щодо *E. coli*. У дослідях з *P. vulgaris* застосування H_3Cit забезпечувало максимальне пригнічення росту культури серед усіх випробуваних зразків. Інгібування росту становило 60,35 % порівняно з контрольною культурою, що супроводжувалося суттєвим

зменшенням оптичної густини суспензії культури. Інші дослідні сполуки проявляли значно нижчу антибактеріальну активність щодо *P. vulgaris*, що свідчить про обмежену чутливість цього мікроорганізму до лимонної кислоти та її солей» [117].

Щодо *E. Coli* «найвищу антибактеріальну ефективність також про демонструвала H_3Cit , яка пригнічувала ріст культури на рівні 70,68 %. Це супроводжувалося зниженням концентрації мікроорганізмів до $2,96 \cdot 10^8$ КУО/мл порівняно з контролем. Високий рівень пригнічення росту *E. coli* також було зафіксовано для $(MEAN)H_2Cit$, де інгібування становило 63,47 %, а концентрація клітин зменшувалася до $3,69 \cdot 10^8$ КУО/мл. Інші похідні цитратів виявляли лише незначний або слабко виражений інгібувальний ефект» [117] (табл. 5.25).

Таблиця 5.25

Антибактеріальна дія дослідних сполук проти *P. vulgaris* та *E. coli*

Дослідні зразки сполук	<i>P. vulgaris</i>		<i>E. coli</i>		
	A*	Інгібування росту (%)	A*	Інгібування росту (%)	Конц. мікроор. $\times 10^8$ КУО/мл
H_3Cit	0,544	60,35	0,370	70,68	2,96
$(MEAN)H_2Cit$	1,195	12,90	0,461	63,47	3,69
$(MEAN)_2HCit$	1,291	5,91	1,165	7,68	9,32
$(MEAN)_3Cit$	1,309	4,59	1,118	11,41	8,94
Контроль культури	1,372	-	1,262	-	1,01

*A – оптична густина

Найвищу «інгібувальну активність щодо *K. pneumoniae* та *S. enterica* виявляли лимонна кислота та $(MEAN)H_2Cit$. Зокрема, щодо *K. pneumoniae* лимонна кислота забезпечувала інгібування росту на рівні 62,24 %, тоді як $(MEAN)H_2Cit$ – 31,07 %. Для *S. enterica* зазначені сполуки пригнічували ріст на 68,22 % та 52,67 %, відповідно, тоді як інші дослідні зразки характеризувалися від'ємними показниками інгібування, що свідчило про стимуляцію росту мікроорганізмів (табл. 5.26).

У дослідженнях також було використано *P. aeruginosa* та *C. albicans* – умовно-патогенні мікроорганізми, які становлять значну клінічну проблему через високу вірулентність і резистентність до антимікробних препаратів

Таблиця 5.26

Антибактеріальна дія дослідних сполук проти *K. pneumoniae* та *S. enterica*

Дослідні зразки сполук	<i>K. pneumoniae</i>		<i>S. enterica</i>	
	A*	Інгібування росту (%)	A*	Інгібування росту (%)
H ₃ Cit	0,311	62,24	0,237	68,22
(МЕАН)H ₂ Cit	0,568	31,07	0,353	52,67
(МЕАН) ₂ Hcit	0,970	-17,72	0,779	-4,42
(МЕАН) ₃ Cit	0,940	-14,08	1,009	-35,18
Контроль культури	0,824	-	0,746	-

*А – оптична густина

Результати «дослідження свідчать про вибірккову антимікробну активність дослідних сполук. Найбільш виражений антибактеріальний ефект проти *P. aeruginosa* продемонструвала сполука H₃Cit, яка забезпечила інгібування росту на рівні 68,98 %, що вказує на її високий потенціал як антибактеріального агента.

Щодо *C. albicans*, помірну протигрибкову активність виявила лише сполука (МЕАН)₃Cit, для якої зафіксовано інгібування росту на рівні 25,36 %. Інші дослідні сполуки не проявили суттєвої інгібуючої дії щодо обох мікроорганізмів і характеризувалися низькою або відсутньою антимікробною активністю» (табл. 5.27) [117].

Таблиця 5.27

Антимікробна дія дослідних сполук проти *P. aeruginosa* та *C. albicans*

Дослідні зразки сполук	<i>P. aeruginosa</i>		<i>C. albicans</i>	
	A*	Інгібування росту (%)	A*	Інгібування росту (%)
H ₃ Cit	0,411	68,98	0,762	-0,13
(МЕАН)H ₂ Cit	1,305	1,51	0,825	-8,41
(МЕАН) ₂ Hcit	1,330	-0,38	0,853	-12,07
(МЕАН) ₃ Cit	1,291	2,57	0,568	25,36
Контроль культури	1,325	-	0,761	-

*А – оптична густина

Узагальнюючи «отримані результати, відзначимо, що антимікробна дія дослідних сполук щодо грамнегативних бактерій має вибіркковий характер і залежить від виду мікроорганізму та хімічної природи сполуки. Найвищу антибактеріальну активність здебільше демонструвала H₃Cit щодо більшості ентеробактерій,

зокрема *E. coli*, *P. vulgaris*, *K. pneumoniae* та *S. enterica*. Активність дигідроцитрату моноетаноламонію дещо поступалась самій кислоті, а в деяких випадках навіть перевищувала. Інші моноетаноламонійні солі характеризувалися низькою або відсутньою активністю» [117].

На основі отриманих експериментальних даних розроблено:

- IFCS кислих газів пролонгованої дії [61], одношарові IFCS-I [108] та IFCS-AI [111], хемосорбційні шари яких виготовляються з волокнистого матеріалу, просоченого буферними розчинами моноетаноламонійних солей багатоосновних кислот; функція пасивного “спрацьовування” IFCS-I та IFCS-AI забезпечується за рахунок додавання до вказаних розчинів кислотно-основних Ind з інтервалом рН 4,4-12,7 переходу забарвлення (у випадку IFCS-I) та суміші BCG та PR (у випадку IFCS-AI).
- проект технічних умов ТУ У 28.2-02071091-054:2025 “Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1»;
- технологічний регламент на виготовлення гібридного волокнистого фільтруючого матеріалу «ГВФМ-1» (ТР-08-11-2025; Додаток А);
- технологічний регламент на виготовлення гібридного волокнистого фільтруючого матеріалу з індикацією “спрацьовування” поглинальної ємності «ГВФМ-1І» (ТР-08-12-2025; Додаток А);
- ТУ У 32.9-02071091-006:2025 “Респіратори фільтруючі «Акація»”;
- ТУ У 32.9-02071091-017:2025 “Респіратор протипиловий фільтруючий «Керч»”;
- ТУ У 32.9-02071091-033:2025 “Півмаски фільтрувальні від аерозолів (респіратори) «Антарес»”.

5.5. Висновки до розділу 5

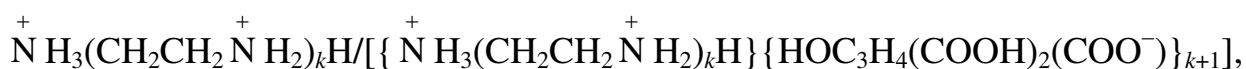
1. Присутність у складі IFCS цитратів моноетаноламонію забезпечує хемосорбцію SO_2 навіть у абсолютно “сухих” умовах; у присутності “вільної” води на поверхні носія відбувається більш глибоке “спрацьовування” МЕА за гідросульфідним (піросульфідним) маршрутом, ніж у випадку IFCS на основі лише МЕА.
2. Цитрат-аніони за рахунок “конкурентної реакції із іонами H_3O^+ перешкоджають його зв’язуванню із аніонними формами кислотно-основних індикаторів із широким інтервалом переходу забарвлення ($\text{pH}_1 \div \text{pH}_2 = 1,3 \div 12,7$), що не дозволяє візуально зафіксувати момент “спрацьовування” зразків IFCS- $\text{Na}_3\text{Cit-I}$ по діоксиду сірки.
3. Моноетаноламонійні катіони за рахунок Н-зв’язування із аніонами $\text{HOOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$ утворюють асоціати, що сприяє візуальній фіксації моменту “спрацьовування” за допомогою Ind з інтервалом рН (1,3 ÷ 12,7) зміни забарвлення.”
4. Підвищення ступеня нейтралізації лимонної кислоти моноетаноламіном супроводжується зниженням антимікробної дії проти широкого спектра грампозитивних і грамнегативних бактерій (*S. aureus*, *E. faecalis*, *B. subtilis*, *E. coli*, *P. vulgaris*, *S. enterica*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*). Наявність у складі хемосорбентів цитрату моноетаноламонію забезпечує їм протигрибкову активність.

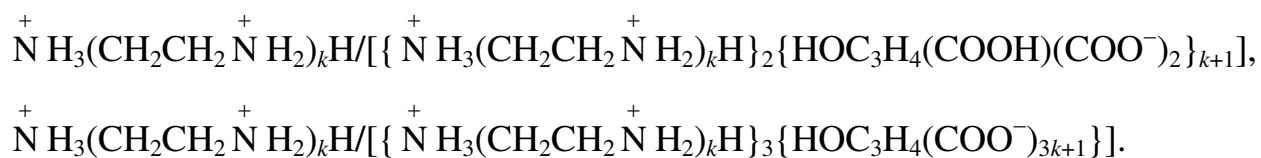
ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова-технічна проблема щодо встановлення впливу складу цитратних буферних розчинів на кислотно-основну взаємодію їх із діоксидом сірки з утворенням іонних асоціатів та іон-молекулярних комплексів. Отримані результати та набуті уявлення при вивченні взаємодій у модельних системах діоксид сірки – лимонна кислота – моноетаноламін (поліетиленполіамін) – вода використані при розробці хемосорбентів SO_2 , які впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів. Вивчені спектральні, кислотно-основні, електрохімічні та антимікробні характеристики різнозаміщених цитратів моноетаноламонію, корисні для практичного застосування.

1. Вперше встановлено, що склад та будова продуктів взаємодії у буферних розчинах лимонна кислота – цитрат натрію (моноетаноламін, поліетиленполіамін), а також їх електрохімічні та структурні характеристики суттєво залежать від природи катіону та температури.
2. Додавання до водного розчину лимонної кислоти МЕА або РЕРА, на відміну від Na_3Cit , призводить до зміцнення зв'язування іонних асоціатів. Заміна солі у буферних розчинах лимонна кислота – цитрат натрію на МЕА за рахунок утворення слабодисоційованих Н-зв'язаних іонних асоціатів та катіон-молекулярних комплексів призводить до суттєвих змін компонентного складу:

першу буферну систему $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ доповнює $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}$; другу $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$ – $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2\}$; третю $\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ – $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$. У випадку поліетиленполіаміну додатково у розчинах присутні такі буферні пари:





Відносна гідролітична стійкість зазначених моноетаноламонійних (на відміну від поліетиленполіамонійних) асоціатів та комплексів практично не залежить від температури. Підвищення температури при $293 \div 308$ К спричинює посилення дисоціації комплексу $\{ \text{N H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{N H}_2)_k\text{H} \} \{ \text{HO C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 \}_{k+1}$.

3. Хемосорбція SO_2 розчинами на основі Na_3Cit та $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ супроводжується утворенням слабодисоційованих сполук; ПЕРА – підвищенням ступеня дисоціації існуючих в буферній системі сполук або утворенням нових сильнодисоційованих сполук із підвищеною рухливістю новоутворених іонів. Ступінь зв'язування SO_2 (при його вмісті $0,05 \div 0,10$ моль/л) буферними розчинами падає у ряді $(\text{MEAN})_3\text{Cit} > (\text{MEAN})_3\text{Cit}-3\text{MEA} \geq \text{Na}_3\text{Cit} > (\text{PERAN})_3\text{Cit}-3\text{PERA} \geq (\text{PERAN})_3\text{Cit}$.
4. На основі побудованої математичної моделі рідинної рівноваги вперше розраховано компонентний іон-молекулярний склад буферних розчинів $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit}-3\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$. Введення лимонної кислоти у розчини $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ практично не впливає на концентраційні та термодинамічні константи стійкості моноетаноламонійних сульфітів. Додавання ж діоксиду сірки до водного розчину цитрату моноетаноламонію або буферної суміші $(\text{MEAN})_3\text{Cit}-3\text{MEA}$ суттєво впливає на склад та відносну стійкість цитратних асоціатів і комплексів.
5. Розроблено методики синтезу Н-зв'язаних комплексів між змішаноаніонними (гідросульфит-дигідроцитрат або гідросульфит-гідроцитрат) іонними рідинами і молекулярними діоксидом сірки, лимонною кислотою та водою, за якими вперше отримано 3 нові сполуки.
Зв'язування лимонної кислоти в моногідрат або однозаміщену моноетаноламонійну сіль призводить до ослаблення міжмолекулярних водневих зв'язків. Перехід дигідроцитрату моноетаноламонію у гідроцитрат і далі в цитрат

супроводжується посиленням Н-зв'язків. Взаємодія діоксиду сірки із вказаними цитратними солями спричинює зміцнення цих зв'язків у продуктах реакцій порівняно із вихідними солями.

6. Послідовність додавання компонентів (MEA та H_3Cit) при приготуванні цитратно-моноетаноламонійних буферних розчинів суттєво впливає на їх кислотно-основні характеристики (на відміну від електрохімічних), хемосорбційну здатність IFCS-A щодо SO_2 та NH_3 , а також колориметричні характеристики початкових та “спрацьованих” зразків IFCS-AI на їх основі.
7. Вперше встановлено, що наявність у складі IFCS цитратно-моноетаноламонійних буферних систем забезпечує хемосорбцію SO_2 його поверхнею в навіть абсолютно “сухих” умовах. Присутність “вільної” води у складі хемосорбенту на основі вказаної буферної системи призводить до більш глибокого “спрацьовування” амінного компоненту за гідросульфідним (піросульфідним) механізмом, ніж за відсутності цитратів.

Зміна забарвлення IFCS-I на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також буферних систем $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ -3MEA та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ -3PERA під час хемосорбції SO_2 зумовлена бренстедівськими взаємодіями. Цитрат-іони виступають як інгібітори окисно-відновної взаємодії сірко(IV)оксианіонів із азоіндикаторами. Встановлено, що різнозаміщені цитрати проявляють антимікробну та протигрибкову активність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Müller, H. Sulfur Dioxide. (2000). In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley: Portico. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a25_569
2. Emmett, E.J., Willis, M.C. (2015). The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry. *Asian J. Org. Chem.* 4(7), 602-611. DOI: <https://doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
3. Awogbemi, O., Desai, D.A. (2025). Advancements in Biochar Functionalization for Sustainable Adsorption of Sulfur-Containing Gaseous Pollutants. *Eng. Rep.* 7(10), e70440. DOI: <https://doi.org/10.1002/eng2.70440>
4. Stauffer, C.B., Tat, J. (2026). Toxic Effects of Sulfur Dioxide: A Review. *Toxics.*, 21, 14(1), 100. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics14010100>
5. Young, N.A. (2013). Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 257(5-6), 956–1010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.013>
6. Хома, Р.Є. (2019). *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів.* (Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01.), 427
7. Hernández-Monsalvo, A., Marín-Rosas, P., Trejos, V.M., Dávila-Guzmán, N.E., de los Reyes, J.A., Solis-Ibarra, D., Lima, E., Peralta, R.A., Ibarra, I.A. (2025) Supramolecular chemistry-based materials on SO₂ capture: recent advances. *Chem. Commun.*, 61, 17244-17253. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5CC04442A>
8. Qi, Y., Hu, X., Liu, Y., Sun, D., Li, R., Zhu, H. (2019). Highly efficient and reversible absorption of SO₂ by hydroxyl ammonium ionic liquids at low partial pressure. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94(10), 3325-3332. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.6143>
9. Li, X., Zhang, T., Liu, Y., Qi, Y., Liu, P., Fang, L., Sun, D. (2024). Absorption mechanism and thermodynamics of SO₂ using pH-buffered ionic liquid aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 21, 1785–1794. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05064-8>

10. Zhang, R., Tang, L., Ge, C., Nie, X., Xu, L., Ke, Q., Zhang, Z., Zhou, Y., Niu, X., Liu, H., Lu, H., Cui, G. (2025). Functional ionic liquids for SO₂ capture and conversion. *New J. Chem.*, 49(23), 9552-9571. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5NJ01686J>
11. Andrade, R.S., Camargo, D.R., Mazzer H., Cardozo-Filho, L., Iglesias, M. (2016) Rheological Study of Polyelectrolytic Protic Ionic Liquids. *Int. J. Eng. Res. Technol.*, 5(9), 419-425. DOI: <https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS090364>
12. Fan, X., Dawson, J., Chen, M., Qiu, C., Khalizov, A. (2018). Thermal Stability of Particle-Phase Monoethanolamine Salts. *Environ. Sci. Technol.*, 52(4), 2409–2417. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06367>
13. Abdelmagid, A.M., Ziyada, A.K., Elkarsani, K.S.M. (2025). The impacts of anion and cation modification on the physicochemical properties of tris-(2-hydroxyethyl) ammonium-based protic and aprotic ionic liquids. *Ionics.*, 31(4), 3407–3420. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06145-z>
14. Zhang, H., Lu, C.-T., Lu, J.-G., Gao, L., Hai, G.-P., Tang, Y.-Q., Chen, L.-X., Hua, A.-C., Wang, L.-J. (2014). Density, Viscosity and Excess Molar Volume of the Aqueous Ionic Liquid Tris(monoethanolamine) Citrate at 293.15–323.15 K. *J. Solution Chem.*, 43(12), 2117–2132. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0270-4>
15. Dong, K., Liu, X., Dong, H., Zhang, X., Zhang, S. (2017). Multiscale Studies on Ionic Liquids. *Chem. Rev.*, 117(10), 6636–6695. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00776>
16. De Macedo, J.F., Fernandes, E.P., dos Santos Júnior, J.C., dos Santos, J.F., de A.R. Oliveira, G., Lião, L.M., de J. Santos, A., Sussuchi, E.M. (2024). Structural influence on the properties and toxicity of 2-hydroxyethylammonium-based protic ionic liquids. *J. Mol. Struct.*, 1318(1), 139199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139199>
17. Zhang, X., Tang, X., Zhong, Z., Ge, X., Zhang, Q. (2025). Structural effect on physicochemical properties of ethanolamine carboxylate ionic liquids by experimental and theoretical study. *Chem. Phys.*, 588, 11246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112446>

18. Oliveira, M.V.S., Vidal, B.T., Melo, C.M., de Miranda, R. de C.M., Soares, C.M.F., Coutinho, J.A.P., Ventura, S.P.M., Mattedi, S., Lima, Á.S. (2016). (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, 147, 460–466. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.016>
19. Еннан, А.А.-А., Хома, Р.Є., Длубовський, Р.М., Захаренко, Ю.С., Беньковська, Т.С., Книш, І.М. (2022). Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 27(1), 5-30. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
20. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С. (2024). Адсорбція пари води, діоксиду сірки та аміаку волокнистим матеріалом, імпрегнованим цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 29,(2), 101-116. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322135)
21. Khoma, R.E., Tsyganenko, K.V., Bienkovska, T.S., Ishkov, Yu.V., Vodzinskii, S.V. (2025). Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability. *Ukr. Chem. J.* 91(3), 3-24. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.91.3.2025.3-2>
22. Liu, Z., Zhang, T. (2025). Deep Eutectic Solvents for Industrial Gas Absorption: Recent Advances and Perspectives. *Clean Technology for Resource, Energy and Environment*, 1, 5-15.
23. Zicmanis, A., Pavlovica, S., Gzibovska, E., Mekss, P., Klavins, M. (2010). 2-Hydroxyethylammonium carboxylates – highly biodegradable and slightly toxic ionic liquids. *Latvian Journal of Chemistry*, (1-4), 269–277. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10161-010-0008-6>
24. Huang, K., Lu, J-F, Wu, Y-T., Hu, X-B., Zhang, Z-B. (2013). Absorption of SO₂ in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids. *Chem. Eng. J.*, 215-216, 36–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
25. Ennan, A.A.-A., Dlubovskii, R.M., Khoma, R.E. (2021). Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. *Ukr. Chem. J.*, 87(7), 11-

32. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.3-24>
26. Еннан, А.А.-А., Длубовський, Р.М., Хома, Р.Є. (2021). Роль води у процесах хемосорбції газів сорбційно-активними матеріалами.. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 26(3), 6-26. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3\(79\).240717](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3(79).240717)
27. Хома, Р.Є., Нікітін, В.І., Сохраненко, Г.П., Гавриленко, М.І. (2002). Кислотно-основні взаємодії SO₂ з водними розчинами азотовмісних сполук (огляд). *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 6(8), 176-193.
28. Хома, Р.Е., Эннан, А.А.-А. (2016). Молекулярные комплексы оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями (обзор). *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 21(3), 42-50. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).7951](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).7951)
29. Khoma, R., Baumer, V., Tsapko, M., Fed'ko, N., Vodzinskii, S., Ishkov, Y., Gelmboldt, V. (2024). Sulfite esters as products of the interaction in sulfur dioxide – alkanol – tris(hydroxymethyl)aminomethane systems. *J. Sulfur Chem.*, 45(3), 395-407. DOI: <https://doi.org/10.1080/17415993.2024.2322126>
30. Khoma, R.E., Baumer, V.M., Gelmboldt, V.O., Fedko, N.F., Ishkov, Yu.V., Vodzinskii, S.V., Rakipov, I.M., Menchuk, D.V. (2024). Ammonium salts of sulfur-containing oxyanions resulting from reaction of sulfur (IV) oxide with aqueous solutions of diethylentriamine and bis(hexamethylene)triamine. *Питання хімії та хімічної технології*, 6, 61-69. DOI: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-61-69>
31. Khoma, R.E., Baumer, V.N., Gelmboldt, V.O., Fedko, N.F., Menchuk, V.V., Vodzinskii, S.V., Ishkov, Yu.V., Rakipov, I.M., Menchuk, D.V. (2025). Spectral characteristics of interaction products in SO₂ – CH₃CH(OH)CH₂NH₂ – H₂O and SO₂ – CH₃CH(OH)CH₂NH₂ – CH₂O – H₂O systems. *Питання хімії та хім. технол.*, 6, 113-121. DOI: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-163-6-113-121>
32. Wei, J., Zhou, Y., Wei, T., Jiang, H., Cen, Q., Liu, Z., Li, B. (2026). Ionic liquids for sustainable SO₂ capture: Mechanisms, critical factors and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 231, 116774. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.rser.2026.116774>
33. Wang, C., Cui, G., Luo, X., Xu, Y., Li, H., Dai, S. (2011). Highly efficient and reversible SO₂ capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*(31), 11916–11919. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja204808h>
 34. Ren, S., Hou, Y., Zhang, K, Wu, W. (2018). Ionic liquids: Functionalization and absorption of SO₂. *Green Energy Environ.*, *3*(3), 179-190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>
 35. Ren, S., Hou, Y., Tian, S., Chen, X., Wu, W. (2013). What Are Functional Ionic Liquids for the Absorption of Acidic Gases? *J. Phys. Chem. B.*, *117*(8), 2482–2486. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp311707e>
 36. Zhao, J., Ren, S., Ho, Y., Zhang, K., Wu, W. (2016). SO₂ Absorption by carboxylate anionbased task-specific ionic liquids: effect of solvents and mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *55*(50), 12919–12928. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02801>
 37. Zhang, K, Ren, S, Meng, L, Hou, Y, Wu, W, Bao, Y. (2017). Efficient and reversible absorption of sulfur dioxide of flue gas by environmentally benign and stable quaternary ammonium inner salts in aqueous solutions. *Energy Fuels.*, *31*(2), 1786–1792. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02953>
 38. Jin, M., Hou, Y., Wu, W., Ren, S., Tian, S., Xiao, L., Lei, Z. (2011). Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B.* *115*(20), 6585–6591. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1124074>
 39. Wu, W., Han, B., Gao, H., Liu, Z., Jiang, T., Huang, J. (2004). Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*(18), 2415–2417. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200353437>
 40. Shang, Y., Li, H., Zhang, S., Xu, H., Wang, Z., Zhang, L., Zhang, J. (2011). Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption. *Chem. Eng. J.*, *175*, 324–329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.114>
 41. Yuan, X.L., Zhang, S.J., Lu, X.M. (2007). Hydroxyl ammonium ionic liquids: synthesis, properties, and solubility of SO₂. *J. Chem. Eng. Data.*, *52*(2), 596–599. DOI: <https://doi.org/10.1021/je060479w>

42. Hong, S.Y., Im, J., Palgunadi, J., Lee, S.D., Lee, J.S., Kim, H.S., Cheong, M., Jung, K-D. (2011). Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1802–1806. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0EE00616E>
43. Huang, K., Lu, J-F, Wu, Y-T., Hu, X-B., Zhang, Z-B. (2013). Absorption of SO₂ in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids. *Chem. Eng. J.*, 215-216, 36–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
44. Qi, Y., Hu, X., Liu, Y., Sun, D., Li, R., Zhu, H. (2019). Highly efficient and reversible absorption of SO₂ by hydroxyl ammonium ionic liquids at low partial pressure. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94(10), 3325–3332. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.6143>
45. Li, X., Zhang, T., Liu, Y., Qi, Y., Liu, P., Fang, L., Sun, D. (2024). Absorption mechanism and thermodynamics of SO₂ using pH-buffered ionic liquid aqueous solution. *Int. J. Env. Sci. Technol.*, 21, 1785-1794. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05064-8>
46. Cui, G., Lyu, S., Zhang, F., Wang, H., Li, Z., Li, Y., Wang, J. (2020). Tuning ionic liquids with functional anions for SO₂ capture through simultaneous cooperation of N and O chemical active sites with SO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(49), 21522–21529. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05190>
47. Wang, L., Zhang, Y., Liu, Y., Xie, H., Xu, Y., Wei, J. (2020). SO₂ absorption in pure ionic liquids: Solubility and functionalization. *J. Hazard. Mater.* 392, 122504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122504>
48. Yu, G., Chen, X. (2011). SO₂ Capture by Guanidinium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B.*, 115(13), 3466-3477. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp107517t>
49. Shiflett, M.B., Yokozeki, A. (2010). Chemical Absorption of Sulfur Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(3), 1370–1377. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901254f>
50. Sun, Y., Zhang, Y., Zhang, L., Jiang, B., Gu, W., Yang, H. (2017). SO₂ Capture Using pH-Buffered Aqueous Solutions of Protic Triamine-Based Ionic

- Liquid. *Energy Fuels.*, 31(4), 4193–4201. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03260>
51. Zhang, H., Jiang, B., Yang, N., Zhang, N., Zhang, L., Huang, Z., Xiao, X., Tantai, X. (2019). Highly Efficient and Reversible Absorption of SO₂ from Flue Gas Using Diamino Polycarboxylate Protic Ionic Liquid Aqueous Solutions. *Energy Fuels.*, 33(9), 8937–8945. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01745>
52. Патент України на корисну модель UA43412, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u200903919; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
53. Патент України на корисну модель UA70927, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С. Абрамова Н.М. № u201115451; заявл. 27.12.2011, опубл. 25.06.2012. Бюл. № 12.
54. Патент України на корисну модель UA154892, МПК В01D 39/00, А62D 9/00, В01D 37/00, D06M 13/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № u202303596; заявл. 25.07.2023; опубл. 27.12.2023. Бюл. № 48.
55. Патент України на корисну модель UA43409, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Чечетов М.О. № u200903898; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
56. Патент України на корисну модель UA73387, МПК В01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Шевцова Н.І., Короева Л.В., Гельмбольдт В.О. № u201201951; заявл. 21.02.2012, опубл. 25.09.2012. Бюл. № 18.
57. Патент України на корисну модель UA133559, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201811395; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.

58. Патент України на корисну модель UA115533, МПК В01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201608800; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
59. Патент України на корисну модель UA94661, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405986; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
60. Патент України на корисну модель UA147596, МПК В01D 39/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u202006340; заявл. 30.09.2020, опубл. 27.05.2021. Бюл. № 21.
61. Патент України на корисну модель UA149123, МПК В01D 39/00, А61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202102500; заявл. 12.05.2021, опубл. 20.10.2021. Бюл. № 42.
62. Патент України на корисну модель UA144039, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u202002248; заявл. 06.04.2020, опубл. 25.08.2020. Бюл. № 16.
63. Патент України на корисну модель UA154582. МПК В01D 39/08. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Хома Р.Є., Беньковська Т.С., Длубовський Р.М., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № u202302725; заявл. 05.06.2023; опубл. 22.11.2023. Бюл. № 47.
64. Патент України на корисну модель UA97535, МПК В01D 39/00 Сорбційно-фільтруючий матеріал. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408996; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
65. Патент України на корисну модель UA97536, МПК В01D 39/00. Сорбційно-фільтруючий матеріал. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408997; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.

66. Патент України на корисну модель UA85878, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201304341; заявл. 08.04.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
67. Патент України на корисну модель UA135210 МПК В01D 39/00, D06M 11/00. Склад для просочування волокнистого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201812908; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019. Бюл. № 12.
68. Патент України на корисну модель UA143862 В01D 39/00, В01D 37/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u202002240; заявл. 06.04.2020, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
69. Патент України на корисну модель UA143600, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А, Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201912043; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
70. Патент України на корисну модель UA156209. МПК В01D 39/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Клімов Д.Г., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № 202305658; заявл. 24.11.2023; опубл. 23.05.2024. Бюл. № 21.
71. Патент України на корисну модель UA143601, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А, Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201912044; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
72. Патент України на корисну модель UA113021, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
73. Патент України на корисну модель UA149659, МПК В01D 39/00, D06M 11/83, D06M 13/467, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u202103970; заявл. 07.07.2021; опубл. 25.11.2021, Бюл. № 47.

74. Патент України на корисну модель UA121424, МПК В01D 39/00, D06M 13/00, C07C 229/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201704528; заявл. 10.05.2017, опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.
75. Патент України на корисну модель UA149659, МПК В01D 39/00, D06M 11/83, D06M 13/467, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u202103970; заявл. 07.07.2021, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
76. Патент України на корисну модель UA50614, МПК В01D 39/00, В01D 39/16. Нетканый сорбційно-фільтруючий матеріал респіраторного призначення. Еннан А.А.-А., Байденко В.І., Захаренко Ю.С., Асаулова Т.П., Абрамова Н.М. № u201001717; заявл. 18.02.2010, опубл. 10.06.2010. Бюл. № 11.
77. Патент України на корисну модель UA79641, МПК В01D 39/00, В01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201313011; заявл. 15.11.2012 ; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
78. Эннан, А.А., Хома, Р.Е., Длубовский, Р.М., Захаренко, Ю.С., Абрамова, Н.Н., Михайлова, Т.В. (2020). Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 25(4), 56-73. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
79. Патент України на корисну модель UA96010, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014, опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.
80. Патент України на корисну модель UA107184, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.

81. Эннан, А.А.-А., Хома, Р.Е., Длубовский, Р.М., Гридяев, В.В., Михайлова, Т.В. (2018). Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 23(2), 95-105. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
82. Эннан, А.А., Хома, Р.Е., Длубовский, Р.М., Абрамова, Н.Н. (2019). Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 24(3), 90-102. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
83. Патент України на корисну модель UA139792, МПК B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. № u201905991; заявл. 30.05.2019, опубл. 27.01.2020. Бюл. № 2.
84. Патент України на корисну модель UA115534, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А.-А., Хома Р.Є., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. u201608804; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
85. Патент України на корисну модель UA124684, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201707156; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8.
86. Патент України на корисну модель UA129785, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Эннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Гридяев В.В. № u201805458; заявл. 16.05.2018, опубл. 12.11.2018. Бюл. № 21.
87. Патент України на корисну модель UA135921, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201901449; заявл. 13.02.2019, опубл. 25.07.2019. Бюл. № 14.
88. Патент України на корисну модель UA139054, МПК B01D 37/02, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан

- А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201902877; заявл. 22.03.2019, опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24.
89. Патент України на корисну модель UA142919, МПК B01D 37/02, B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. № u201909642; заявл. 04.09.2019, опубл. 10.07.2020. Бюл. № 13.
90. Патент України на корисну модель UA124236, МПК B01J 20/00, B01J 20/32, B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201711129; заявл. 31.11.2017, опубл. 26.03.2018. Бюл. № 6.
91. Патент України на винахід UA85923 МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201305811; заявл. 07.05.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
92. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405985; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
93. Патент України на корисну модель UA149468, МПК B01D 39/08. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u202008065; заявл. 16.12.2020, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
94. Патент України на корисну модель UA148513, МПК B01D39/00, D06M11/83, D06M13/467, A62D9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u202008064; заявл. 16.12.2020; опубл. 19.08.2021, Бюл. № 33.
95. Патент України на корисну модель UA102156, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201413732; заявл. 12.12.2014, опубл. 26.10.2015. Бюл. № 20.

96. Патент України на корисну модель UA133560, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. № u201811398; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
97. Bienkovska, T., Khoma, R., Vatrál, O., Dlubovskii, R.M., Vodzinskii, S.V., Menchuk, V.V. (2022). Impregnated fibrous chemisorbents for the colorimetric detection of ammonia. *Ukr. Chem. J.*, 88(12), 175-188. DOI: <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.175-188>
98. Патент України на корисну модель UA142208, МПК B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. u201910436; заявл. 17.10.2019; опубл. 25.05.2020. Бюл. № 10.
99. Патент України на корисну модель UA143864, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. u202002242; заявл. 06.04.2020; опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15
100. Патент України на корисну модель UA151459, МПК B01D 39/00, D06M 13/463, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202200042; заявл. 04.01.2022; опубл. 28.07.2022, Бюл. № 30.
101. Gupta, P.K. (2020). Problem Solving Questions in Toxicology. Springer, Cham; 346 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-50409-0>
102. de Wolf, W., Lieder, P.H., Walker J.D. (2004). Application of QSARs: Correlation of Acute Toxicity in the Rat Following Oral or Inhalation Exposure. *QSAR Comb Sci.*, 23(7), 521–525. DOI: <https://doi.org/10.1002/qsar.200430861>
103. Rusin A., Stolecka K. (2016). An Analysis of Hazards Caused by Emissions of Amines from Carbon Dioxide Capture Installations. *Pol. J. Environ. Stud.*, 25(3), 909-916.
104. Хома, Р.Є., Гельмбольдт, В.О., Водзінський, С.В., Щербакова, Т.М., Єфіменко, О.П. (2025). Хіміко-токсикологічні властивості алкіламінів –

- хемосорбентів кислих газів. інгаляційна токсичність. *Одеськ. мед. журн.*, (4), 97-103. DOI: <https://doi.org/10.32782/2226-2008-2025-4-16>
105. Gordon, A.J., Ford, R.A. (1973). *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references*. New York: Wiley, 560.
106. Беньковська, Т.І., Хома, Р.Є., Чеботарьов, О.М., Еннан, А.А.-А., Осадчий, Л.Т. (2021). Буферні системи на основі таурину. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 26(1), 48-64. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146)
107. Khoma, R.E., Ennan, A.A.-A., Bienkovska, T.S., Dlubovskii, R.M., Vodzinskii, S.V., Mykhailova, T.V. (2022). The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. *Ukr. Chem. J.* 87(1), 35-48. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
108. Патент України на корисну модель UA151458, МПК В01D 39/00, D06M 13/463, А62D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202200041; заявл. 04.01.2022; опубл. 28.07.2022, Бюл. № 30.
109. Патент України на корисну модель UA153156, МПК В01D 37/02, В01D 39/00, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № u202300241; заявл. 24.01.2023, опубл. 24.05.2023. Бюл. № 21.
110. Патент України на корисну модель UA153445, МПК В01D 39/00, В01D 37/02, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Водзінський С.В., Ішков Ю.В. № u202300242, заявл. 24.01.2023, опубл. 05.07.2023. Бюл. № 27.
111. Патент України на корисну модель UA155428. МПК В01D 37/02, В01D 39/00, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський Ю.В. № u202303468; заявл. 17.07.2023; опубл. 29.02.2024. Бюл. № 9.

112. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С. (2024). Адсорбція пари води, діоксиду сірки та аміаку волокнистим матеріалом, імпрегнованим цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 29(2), 101-116. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322135)
113. Khoma, R.E., Vatrál, O.S., Bienkovska, T.S., Vodzinskii, S.V., Shestakova, M.V. (2025). The Indicator Impregnated Fibrous Chemisorbents of Sulfur Dioxide Based on Sodium, Monoetanolammonium and Polyethylenepolyammonium Citrates. *Methods and objects of chemical analysis.*, 20(2), 101-108. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2025.101-108>
114. Verhoff, F.H., Bauweleers, H. (2005). Citric acid. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* Wiley-VCH: Weinheim, 9. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a07_103.pub3
115. Хома, Р.Є. *Кислотно-основна взаємодія діоксиду сульфуру з водними розчинами амідів:* Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2005. 153.
116. Khoma, R.E., Kononchenko, A.R., Veduta, V.V., Vodzinskii, S.V., Semenov, K.I., Kovtun, V.S., Shoshin, D.V. (2026). *Acid-base and electrochemical behavior of "sulfur dioxide – 1,3,5-tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazine – water" solutions.* J. Chem. Technol. 34(1), 86-97. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v34i1.338209>
117. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., Беньковська, Т.С. (2026). Порівняння антимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію щодо різних мікроорганізмів. *Актуальні проблеми транспортної медицини*, 83(1), 115-121.
118. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С., Ошмаріна, А.А., Карич, А.М., Кононченко, А.Р., Водзінський, С.В., Самбурський, С.Е. (2024). Електрохімічні властивості водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*, 29(1), 99-114. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1\(87\).307870](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1(87).307870)
119. Bekassy-Molnar, E., Marki, E., Majeed, J.G. (2005). Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution. *Chem.*

- Eng. Process.*, 44(9), 1039–1046. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cer.2005.02.001>
120. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С., Циганенко, К.В., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2022). Цитратні буферні системи. *Київська конференція з аналітичної хімії “Сучасні тенденції 2022”*, 26-28 жовтня: зб. тез доп. – Київ, 2022. - 90.
121. Goldberg, R.N., Kishore, N., Lennen, R.M. (2002). Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 31(2), 231-370. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1416902>
122. Apelblat ,A. Citric acid. Springer. 2014, 357.
123. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С., Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2024). Кисотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. *J. Chem. Technol.* 32(1), 30-42. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>
124. Хома, Р.Є., Циганенко, К.В., Ошмаріна, А.А., Беньковська, Т.С., Карич, А.М., Кононченко, А.Р., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2024). Кисотно-основні і електрохімічні властивості буферних розчинів цитратів моноетаноламонію. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку”*, 9–12 квітня: тези доп. - Одеса, 2024. 138-140.
125. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С., Ватраль, О.С., Шестакова, М.В., Водзінський, С.В. (2024). Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки на основі цитратних солей. *Київська конференція з аналітичної хімії “Сучасні тенденції 2024”*, 16-18 вересня: зб. тез доп. – Київ, 2024. - 130-131.
126. Bone, D.P., Shannon, E.L. (1991). Effects of Order of Mixing and Solute Interactions on the “Water Activity” of Concentrated Solutions. In: *Levine H., Slade L. (eds) Water Relationships in Foods. Advances in Experimental Medicine and Biology*, 315-336. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0664-9_18

127. Беньковська, Т.С., Ватраль, О.С., Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2023). Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів. *XXII Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії”*, 14-15 вересня: зб. тез доп. Одеса, 2023. - 30.
128. Беньковська, Т., Хома, Р., Циганенко, К., Карич, А., Кононченко, А., Кірюшкіна, Г., Топоров, С. (2024). Цитрати натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію як хемосорбенти діоксиду сірки. *I наукова конференція з міжнародною участю “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*, 9-11 вересня: тези доп. Одеса, 2024. - 125.
129. Беньковська, Т., Хома, Р., Водзінський, С., Кірюшкіна, Г., Осадчий, Л. Щодо взаємодії SO_2 з цитратами моноетаноламонію та поліетиленполіамонію у присутності води. *XX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2025”*, 2–4 червня: зб. наук праць. - Львів, 2025. - Н13.
130. Hartley, F.R., Burgess, C., Alcock, R.M. (1980). *Solution Equilibria*. Ellis Horwood Limited: Chichester, West Sussex, England, 361.
131. Azimov S.X., Zakirov B.S., Kucharov B.X. (2019). The solubility of the components in the system carbamide - dibasic monoethanolammonium citrate – water. *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol.* 6(8), 10317-10321. <http://www.ijarset.com/upload/2019/august/02-saydullo-01.pdf>
132. Tojo, E., Cáceres, A., Somoza, A., Pena, C.A., Soto, A. (2024). Tris(2-hydroxyethyl)ammonium-Based Protic “Ionic Liquids”: Synthesis and Characterization. *J. Chem. Eng. Data.* 69(10), 3427–3434. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00024>
133. Stoimenovski J., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. (2010). Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(35), 10341-10347. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0CP00239A>
134. Tahir, N.I., Shaari, K., Abas, F., Parveez, A.G.K, Hashim, A.T., Ramli, U.S. (2013). Identification of oil palm (*Elaeis Guineensis*) spear leaf metabolites using mass spectrometry and neutral loss analysis. *J. Oil Palm Res.*, 25(1), 72-

83. <https://palmoilis.mpob.gov.my/publications/jopr25april2013-NoorIdayu.pdf>
135. Shahzad, M.N., Ahmad, S., Tousif, M.I., Ahmad, I., Rao, H., Ahmad, B., Rao H., Ahmad, B., Basit, A. (2022). Profiling of phytochemicals from aerial parts of *Terminalia neotaliala* using LC-ESI-MS² and determination of antioxidant and enzyme inhibition activities. *PLoS ONE*. *17*(3), e0266094. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0266094>
136. Citric acid.
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929&Mask=200#Mass-Spec>
137. Huang, E., Liu, S., Zhou, X., Zhong, L., Wang, R., Xue, J., Li, H., Dong, W., Yang, X. (2025). Conformational Analysis and Vibrational Spectroscopy of Neutral and Cationic Monoethanolamine. *Chinese J. Chem. Phys.*, *38*(6), 865-874. DOI: <https://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp2409124>
138. Monoethanolamine.
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C141435&Mask=200>
139. Knop, S., Lindner, J., Vöhringer, P. (2011) OH and NH Stretching Vibrational Relaxation of Liquid Ethanolamine. *Z. Phys. Chem.*, *225*(9-10), 913-926. DOI: <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0125>
140. Thomsen, D.L., Axson J.L., Schroder, S.D., Lane, J.R., Vaida, V., Kjaergaard, H.G. (2013). Intramolecular Interactions in 2-Aminoethanol and 3-Aminopropanol. *J. Phys. Chem. A.*, *117*, 10260. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp405512y>
141. Tarakeshwar, P., Manogaran, S. (1994). Ground state vibrations of citric acid and the citrate trianion—an ab initio study. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Spectrosc.*, *50*(14), 2327–2343. DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)e0017-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)e0017-5)
142. Bichara, L.C., Lanus, H.E., Ferrer, E.G., Gramajo, M.B., Brandan S.A. (2011). Vibrational Study and Force Field of the Citric Acid Dimer Based on the SQM Methodology. *Adv. Phys. Chem.*, 347072. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/347072>

143. Bellamy, L.J., Williams, R.L. (1957). The NH stretching frequencies of primary amines. *Spectrochim. Acta.* 9(4), 341-345. DOI: [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(57\)80149-0](https://doi.org/10.1016/0371-1951(57)80149-0)
144. Pandya, N.D., Joshi, J.H., Jethva, H.O., Joshi, M.J. (2017). Structural, Spectroscopic and Thermal Studies of Potassium Di-Hydrogen Citrate Crystal. *Mechanics, Materials Science & Engineering*, 10(1), 116-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.2412/mmse.6.81.837>
145. Simijonović, D., Petrović, Z.D., Petrović, V.P. (2013). Some physico-chemical properties of ethanolamine ionic liquids: Behavior in different solvents. *J. Mol. Liq.*, 179, 98–103. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.020>
146. Zhang, J., Muiña, A.T., Mifsud, D.V., Kaňuchová, Z., Cielinska, K., Herczku, P., Rahul, K.K., Kovács, S.T.S., Rácz, R., Santos, J.C., Hopkinson, A.T., Craciunescu, L., Jones, N.C., Hoffmann, S.V., Biri, S., Vajda, I., Rajta, I., Dawes, A., Sivaraman, B., Juhász, Z., Sulik, B., Linnartz, H., Hornekær, L., Fantuzzi, F., Mason, N.J., Ioppolo, S. (2024). A systematic IR and VUV spectroscopic investigation of ion, electron, and thermally processed ethanolamine ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.*, 533(1), 826–840. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stae1860>
147. Legkov, S.A., Bondarenko, G.N., Kostina, J.V., Novitsky, E.G., Bazhenov, S.D., Volkov, A.V., Volkov, V.V. (2023). Structural Features of Monoethanolamine Aqueous Solutions with Various Compositions: A Combined Experimental and Theoretical Study Using Vibrational Spectroscopy. *Molecules*, 28(1), 403. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28010403>
148. Suhasaria, T., Wee, S.M., Basalgète, R., Krasnokutski, S.A., Jäger, C., Perotti, G., Henning, Th. (2024). Infrared spectra of solid-state ethanolamine: Laboratory data in support of JWST observations. *Astronomy Astrophysics*, 691, A306. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202450097>
149. Rao, K.M. (1974). Infrared spectra of potassium citrate monohydrate single crystals. *Indian J. Phys.*, 48, 225-235.

150. Atalay, Y., Avcı, D. (2007). Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium citrate. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 67(2), 327-333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.022>
151. Shahverdiyeva, A., Salamova, N. (2024). The physical-colloidal properties of complexes formed by octadecanoic acid with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. *J. Baku Eng. Univ. Adv. Chem. Chem. Eng.*, 8(1), 35-43. DOI: <https://doi.org/10.30546/2521-6317.2024.105> https://acce.beu.edu.az/server/api/articles/download/the-physical-colloidal-properties-of-complexes-formed-complexes-formed-by-octadecanoic-acid-with-monoethanolamine-diethanolamine-and-triethanolamine_ALWmu_04_12_2024.pdf
152. Naum, M.M., Neagu, M., Dumitrescu, V. (2025). Excess Properties, FT-IR Spectral Analysis, and CO₂ Absorption Performance of Monoethanolamine with Diethylene Glycol Monoethyl Ether or Methyldiethanolamine Binary Solutions. *Molecules*, 30(7), 1523. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules30071523>
153. Cacela C., Fausto R., Duarte M.L. (2001). A combined matrix-isolation infrared spectroscopy and MO study of 1-amino-2-propanol. *Vib. Spectrosc.*, 26(1), 113-131. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00112-6)
154. Petit, T., Puskar, L., Dolenko, T., Choudhury, S., Ritter, E., Burikov, S., Laptinskiy, K., Brzustowski, Q., Schade, U., Yuzawa, H., Nagasaka, M., Kosugi, N., Kurzyp, M., Venerosy, A., Girard, H., Arnault, J.-C., Osawa, E., Nunn, N., Shenderova, O., Aziz, E.F. (2017). Unusual Water Hydrogen Bond Network around Hydrogenated Nanodiamonds. *J. Phys. Chem.*, 121(9), 5185-5194. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00721>
155. Meng, X.C., Wang, J.Y., Xie, P.T., Jiang, H.C., Hu, Y.Q., Chang, T. (2018). Structure and SO₂ absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids. *Energy Fuels*, 32(2), 1956–1962. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02962>
156. Hou, Y., Zhang, Q., Gao, M., Ren, S., Wu, W. (2022). Absorption and Conversion of SO₂ in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus

- Reaction. *ACS Omega*, 7(12), 10413–10419. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07139>
157. Хома, Р.Є., Абрамова, Н.М., Кіро, С.А., Книш, І.М. (2022). Захист органів дихання від дії аміаку. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 27(2), 93-107. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264892](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892)
158. Khoma, R.E., Vodzinskii, S.V., Klimov, D.G. (2023). Impregnated activated carbon materials for respiratory purposes. I. Chemisorption of sulfur dioxide. *Ukr. Chem. J.*, , 89(10), 124-144. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.10.2023.124-144>
159. Хома, Р.Є., Еннан, А.А.-А., Беньковська, Т.С., Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Менчук, К.М. (2021). Кислотно-основні властивості системи моноетаноламін – тропеолін ООО – вода в присутності HCl, HClO₄, H₂SO₄ та SO₂. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 26(4), 26-38. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248292](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292)
160. Хома, Р.Є., Беньковська, Т.С., Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2022). Кислотно-основні властивості систем SO₂ – Am (KOH) – Тропеолін ООО – H₂O (Am – етаноламіни, морфолін). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 27(3), 43-52. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268625](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625)
161. Хома, Р., Беньковська, Т., Ватраль, О., Водзінський, С. Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки або/і аміаку. (2024). *І наукова конференція з міжнародною участю. “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*, 9-11 вересня: тези доп. – Одеса, 2024. - 124.
162. Polyethyleneamines. Safety data sheet According to Regulation (EC) No. 1907/2006. 8 p.
163. Campo, P., Platten III, W., Suidan, M.T., Chai, Y., Davis, J.W. (2011). Aerobic biodegradation of amines in industrial saline wastewaters. *Chemosphere.*, 85(7), 1199–1203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.039>
164. Еннан, А., Хома, Р., Длубовський, Р., Захаренко, Ю., Беньковська, Т., Абрамова, Н. Модифікуючі добавки для покращення захисних властивостей хемосорбентів оксиду сірки (IV). *XVIII наукова конференція*

- “Львівські хімічні читання – 2021”. 31 травня – 2 червня: зб. наук. праць. – Львів, 2021. – 356.
165. Хома, Р.Е., Эннан, А.А., Длубовский, Р.М., Абрамова, Н.Н. (2016). Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 21(1), 92–101. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
 166. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). Adsorption surface area and porosity. New York: Academic Press. - 312.
 167. Гузенко, Н.В., Лодевик, П., Ласло, К., Томмас, М. (2019). Особливості адсорбції парів води на мікро- і мезопористих активованих вугіллях. *Хімія, фізика та технологія поверхні.*, 10(1), 22-37. DOI: <http://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>
 168. Ракитська, Т.Л., Джига, Г.М., Кюсе, Т.О. (2017). Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, , 22(1), 38-53. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94710](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94710)
 169. Эннан, А.А.-А., Хома, Р.Е., Длубовский, Р.М., Абрамова, Н.Н., Водзинский, С.В. (2020). Антимикробные и противовирусные материалы респираторного назначения. Современное состояние проблемы. *Вісник Одеського національного університету.*, 25(3), 6-32. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211712](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211712)
 170. Hill, W.C., Hull, M.S., MacCuspie, R.I. (2020). Testing of Commercial Masks and Respirators and Cotton Mask Insert Materials using SARS-CoV-2 Virion-Sized Particulates: Comparison of Ideal Aerosol Filtration Efficiency versus Fitted Filtration Efficiency. *Nano Letters.*, 20(10), 7642-7647. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03182>
 171. Гридіна, Т.Л., Хома, Р.Є., Федчук, А.С., Грузевський, О.А., Шевчук, Г.Ю., Ішков, Ю.В. (2023). Антимікробні властивості фільтруючих волокнистих матеріалів імпрегнованих амінометансульфо кислотами. *Медична наука в Україні*, 19(1), 89-97. DOI: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2023.12>

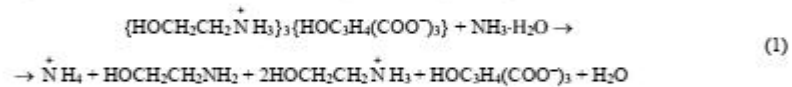
172. Pompilio, A., Di Bonaventura, G. (2020). Ambient air pollution and respiratory bacterial infections, a troubling association: epidemiology, underlying mechanisms, and future challenges. *Crit. Rev. Microbiol.*, *46(5)*, 600-630. DOI: <https://doi.org/10.1080/1040841X.2020.1816894>
173. Silina, EV, Permyakova, ES, Ryabova, AV, Shcherbakov, AB, Baranchikov, AE. (2024). Antimicrobial activity of citrate-coated cerium oxide nanoparticles. *Nanomaterials*. *14(4)*, 354. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14040354>
174. Hayat, A., Irshad, A., Ishtiaq, U., Mushtaq Q., Spalletta A., , Martin, P., Jawad R., Batool T. (2025). Potent antimicrobial and antibiofilm activity of citric acid-coated magnetite nanoparticles for leather preservation. *Sci Rep.*, *15*, 14163. <https://hal.science/hal-05420409v1>
175. Ji, Q-Y., Wang, W., Yan, H., Qu, H., Liu, Y., Qian, Y., Gu, R. (2023). The Effect of Different Organic Acids and Their Combination on the Cell Barrier and Biofilm of *Escherichia coli*, *Foods*, *12(16)*, 3011. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods12163011>
176. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., Беньковська, Т.С. (2025). Оцінка протимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Досягнення та перспективи розвитку медицини та фармації. Погляд молодих вчених»*. 5-6 листопада: збірн. матер. - Чернівці, 2025. - 88.
177. Ma, C., Gerhard, E., Lu, D., Yang, J. (2018). Citrate Chemistry and Biology for Biomaterials Design. *Biomaterials.*, *178*, 383-400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.05.003>
178. Thomas, K.J., Rice, C.V. (2014). Revised model of calcium and magnesium binding to the bacterial cell wall. *Biometals*, *27(6)*, 1361-1370. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10534-014-9797-5>

ВСТУП

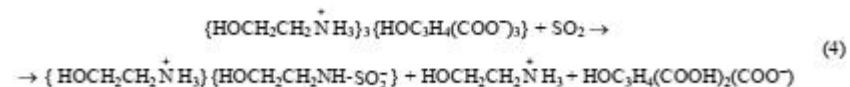
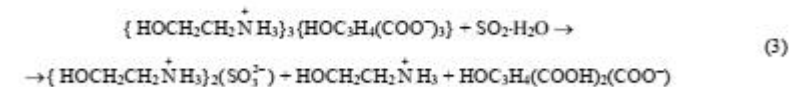
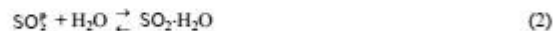
Даний технологічний регламент поширюється на процес дрібносерійного виробництва гібридного волокнистого фільтруючого матеріалу (ГВФМ), який повинен забезпечувати ефективне очищення повітря від аварійно хімічно небезпечних речовин інгаляційної дії (АХНРІД) неорганічної (SO_2 , NH_3) та органічної природи (C_6H_{12}) до норм, встановлених ДСТУ EN 14387, для спорядження протигазових фільтрів - засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД).

Матеріал «ГВФМ-1» являє собою двошаровий полотно-носіє, просочений відповідними розчинами. Перший шар – хемосорбційний - повинен виготовлятися імпрегуванням голкопробивного сорбційно-фільтруючого матеріалу СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007 розчинами реагентів заданої концентрації (Додаток А) для забезпечення нейтралізації кислот і основних газів. Другий шар - сорбційно-фільтруючий - повинен виготовлятися із матеріалу вуглецевого нетканого «Карбопон β -Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 задля забезпечення поглинання парів органічних сполук. Шари розмежовані поміж собою і покриті з обох сторін нетканним матеріалом «Спанбонд» (щільність 17 г/м^2) ТУ У 17.5-33387508-002:2011.

При виготовленні матеріалу «ГВФМ-1» у якості основних реагентів просочуючого розчину використовуються лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) та моноетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), взаємодія якої, наприклад, з аміаком (тестовий газ) описується наступним рівнянням:



Поглинання кислого газу - оксиду сірки (IV) (тестовий газ) проходить відповідно до наступних рівнянь:



Технологічний регламент розроблено з урахуванням вимог Технічних умов «Гібридний волокнистий фільтрувальний матеріал «ГВФМ-1» (ТУ У 28.2-02071091-033:2025).

					ТР 08-11-2025	Архум
Змін.	Архум	№ докум.	Підпис			3

1 ВИМОГИ ДО «ГВФМ-1»

1.1 Матеріал «ГВФМ-1» повинен відповідати вимогам Технічного регламенту засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), затвердженого Постановою КМУ № 771 від 21.08.2019 р. ("Про затвердження Технічного регламенту засобів індивідуального захисту"), ТУ У 28.2-02071091-054:2025 і зразку-еталону.

1.2 Матеріал «ГВФМ-1» повинен виготовлятися імпрегуванням полотна-носія сумішшю розчинів реагентів з відповідним вмістом основного реагенту, який забезпечує досягнення запланованого часу захисної дії за контрольною речовиною.

1.3 У якості полотна-носія повинно використовуватися нетканий голкопробивний сорбційно-фільтруючий матеріал СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007, матеріал вуглецевий нетканий «Карбопон β -Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 та нетканий матеріал «Спанбонд» (щільність 17 г/м^2) ТУ У 17.5-33387508-002:2011.

1.4 Полотно по всій довжині повинно бути однорідним, без помітних потовщень, складок, сторонніх включень, не мати масляних плям та механічних пошкоджень.

1.5 Матеріал «ГВФМ-1» не повинен бути токсичним, вибухонебезпечним, самозаймистим.

1.6 Використані реагенти повинні відповідати вимогам відповідної нормативно-технічної документації, не вивільнюватися з поверхні полотна-носія, не створювати небезпеку або незручність при використуванні.

1.7 Матеріал «ГВФМ-1» повинен витримувати умови експлуатації у складі фільтрів ЗІЗОД.

1.8 Матеріал «ГВФМ-1» не повинен бути токсичним, вибухонебезпечним, самозаймистим.

1.9 Полотно-носіє «ГВФМ-1» не повинно розчинятися у воді, розбавлених розчинах мінеральних кислот, лугів і органічних розчинників.

1.10 Основні технічні характеристики «ГВФМ-1» надані в таблиці 1

					ТР 08-11-2025	Архум
Змін.	Архум	№ докум.	Підпис			4

Таблиця 1 – Технічні вимоги до «ГВФМ-1»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показників
1	Вміст хімічних реагентів, не менш	мг/г (носія)	1400
2	Час захисної дії за кислими газами, не менш*	хв	40
3	Час захисної дії за основними газами, не менш*	хв	30
4	Час захисної дії за парами органічних речовин, не менш*	хв	150
* При концентрації тестових газів: аміаку – 200 мг/м ³ оксиду сірки (IV) - 150 мг/м ³ бензол - 75 мг/м ³			

2 ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ «ГВФМ-1»

2.1 Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП (ТУ У 33.1-01530125-016:2007), яке повинно бути використано у якості полотна-носія при виготовленні хемосорбційного шару являє собою суміш волокон:

- 30 % розволокнених міжлекальних випадів, що утворюються при розкроюванні аніонообмінного полотна на основі модифікованих полікапроамідних волокон;
- 35 % поліефірних волокон лінійної щільності 0,84 текс;
- 35 % віскозних волокон лінійної щільності 0,60 текс.

2.2 Матеріал голкопробивний сорбційно-фільтруючий СФМ-ОП, ТУ У 33.1-01530125-016:2007 повинен мати технічні характеристики, які надані в таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічні вимоги до полотна голкопробивного сорбційно-фільтруючого СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Ширина	см	170 ± 5
2	Товщина	текс	4,0 ± 0,2
3	Поверхнева щільність	г/м ²	400 ± 20
4	Розривне навантаження смуги розміром 50x100 мм, не менше: - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	80 160
5	Подовження при розриві, не більш: - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	110 90
6	Повітропроникність, не більш	дм ³ /м ² × с	250
7	Нерівність за масою, не більш	%	10
8	Нормована вологість, не більш	%	8
9	Фактична вологість, не більш	%	10

				Аркус
ТР 08-11-2025				5
Зміст.	Аркус	№ докум.	Підпис	

2.2 Матеріал вуглецевий нетканий марки «Карбопон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 являє собою активований матеріал із карбонізованих гідратцелюлозних волокон. Технічні характеристики матеріалу «Карбопон β-Актив 200-65 А» надані в таблиці 3.

Таблиця 3 – Технічні характеристики матеріалу «Карбопон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Поверхнева щільність	г/м ²	200±20
2	Ширина	см	50-54
3	Товщина	мм	4
4	Розривне навантаження в поздовжньому напрямку	Н	18
5	Граничний обсяг сорбційного простору по парі бензолу	см ³ /г	0,4 - 0,55
6	Об'ємна щільність	г/дм ³	60
7	Адсорбційна активність за метиленовим блакитним	мг/г	200-300
8	Адсорбційна активність за йодом	%	100-120
9	Масова частка золи, не більш	%	3,0

2.3 Технічні характеристики основних реагентів, які повинні використовуватися при виготовленні, надані в таблицях 4–6.

Таблиця 4 – Фізико-хімічні показники кислоти лимонної за ДСТУ ГОСТ 908 «Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови (ДСТУ ГОСТ 908:2006)»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норма марки (х.ч)
1	Масова частка лимонної кислоти (C ₆ H ₈ O ₇), не менш	%	98,8
2	Масова частка нерозчинних у воді речовин, не більш	%	0,002
3	Масова частка залишку після прожарювання (у вигляді сульфатів), не більш	%	0,01
4	Масова частка оксалатів (C ₂ H ₄), не більш	%	0,005
5	Масова частка залишку після прожарювання, не більш	%	0,05
6	Масова частка сульфатів (SO ₄), не більш	%	0,001
7	Масова частка хлоридів (Cl), не більш	%	0,0002
8	Масова частка фосфатів (PO ₄), не більш	%	0,0005
9	Масова частка заліза (Fe), не більш	%	0,0001
10	Масова частка миш'яку (As), не більш	%	0,00001
11	Масова частка важких металів (Pb), не більш	%	0,0001
12	Масова частка міді (Cu), не більш	%	0,00005
13	Масова частка кальцію (Ca), не більш	%	0,001

				Аркус
ТР 08-11-2025				6
Зміст.	Аркус	№ докум.	Підпис	

Таблиця 5 – Фізико-хімічні показники моноетаноламіну за ТУ 2423-159-00203335-2004.

Технічні умови

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норма марки (х.ч)
1	Масова частка основної речовини (МЕА), не менш	%	98,8
2	Масова частка води, не більш	%	0,6
3	Масова частка діетаноламіну (ДЕА) та триетаноламіну (ТЕА), не більш	%	0,6
4	кольоровість одиниці Хазена, не більш	-	50,0
5	Густина при 20 °С, г/см ³	г/см ³	1,015-1,018

Таблиця 6 – Концентрація хімічних речовин, що зустрічаються у природних водах, або, що додаються до води в процесі її обробки за ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норматив, не більше
1	Алюміній (Al)	мг/дм ³	0,2
2	Аміак (за NH ₄)	мг/дм ³	0,5
3	Барій (Ba)	мг/дм ³	0,1
4	Берилій (Be)	мг/дм ³	0,0002
5	Бор (B)	мг/дм ³	0,5
6	Кадмій (Cd)	мг/дм ³	0,001
7	Кобальт (Co)	мг/дм ³	0,1
8	Миш'як (As)	мг/дм ³	0,01
9	Молібден (Mo)	мг/дм ³	0,07
10	Нікель (Ni)	мг/дм ³	0,02
11	Нітрати (за NO ₃)	мг/дм ³	50
12	Нітрити (за NO ₂)	мг/дм ³	0,5
13	Перхлорати (ClO ₄)	мг/дм ³	0,01
14	Ртуть (Hg)	мг/дм ³	0,0005
15	Свинець (Pb)	мг/дм ³	0,01
16	Селен (Se)	мг/дм ³	0,01
17	Стронцій (Sr)	мг/дм ³	7
18	Сурма (Sb)	мг/дм ³	0,005
19	Талій (Tl)	мг/дм ³	0,0001
20	Фториди (F) для кліматичних районів:4		
	II	мг/дм ³	1,5
	III		1,2
	IV		0,7
21	Хром загальний (Cr)	мг/дм ³	0,05
22	Ціаніди (CN-), зокрема ціаноген хлорид	мг/дм ³	0,05
23	Бенз(а)пірен	мг/дм ³	0,00005
24	Бензол	мг/дм ³	0,001
25	Пестициди (сум а)51	мг/дм ³	0,0005
26	Синтетичні аніоноактивні поверхнево-активні речовини (АПАР)	мг/дм ³	0,5
27	Трихлоретилен і тетрахлоретилен (сума)	мг/дм ³	0,01
28	Чотирьоххлористий вуглець	мг/дм ³	0,002
29	Окисненість перманганатна	мг/дм ³	5
30	Загальний органічний вуглець	мг/дм ³	8

ТР 08-11-2025

Аркус

7

3 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА «ГВФМ-1» ТА ЙОГО ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РІВЕНЬ

3.1 Технологічний процес виготовлення «ГВФМ-1» є періодичним і повинен проводитися без утворення небезпечних технологічних відходів і викидів в атмосферу у пожежовибухобезпечних і санітарно безпечних умовах з використанням відповідного обладнання.

3.2 «ГВФМ-1» використовується для виготовлення фільтрів до ЗВЗД.

3.3 Загальні виробничі площі повинні складати не менш 100 м² і включати наступні основні та допоміжні ділянки:

- розкрийні;
- площі для приготування імпрегуючого розчину;
- місце для імпрегунування полотен-носіїв;
- сушіння;
- збирання;
- пакування;
- склад сировини;
- склад готової продукції.

3.4 Виробництво повинно бути укомплектовано наступним основним та допоміжним обладнанням:

- стіл для виготовлення заготовок полотна-носія;
- технічні ваги;
- ємність з мішалкою;
- ванна для просочування;
- дозатор;
- валки для віджимання;
- стелажі для сушіння;
- обладнання для промивання ємностей;
- обладнання для пакування.

3.5 Планування основних і допоміжних ділянок повинно забезпечувати виконання підготовчих і технологічних операцій, виходячи з вимог до експлуатації задіяного обладнання і умов безпеки.

3.6 На виробництві повинна забезпечуватися чистота приміщень і проводитися періодична санітарна обробка.

3.7 Споживана енергія, проектна і установочна потужність електрообладнання визначаються відповідно до експлуатаційної документації.

ТР 08-11-2025

Аркус

8

3.8 Режим роботи виробництва – періодичний. Чисельність виробничого персоналу – до 5 осіб.

3.9 У якості додаткового обладнання використовуються:

- дистиллятор;
- пристрій для очищення і підігрівання води;
- ємності для приготування розчинів реагентів;
- посуд технологічний;
- стелажі;
- столи, ваги та інше.

3.10 Матеріали та компоненти просочуючих розчинів наведені в таблиці 7.

Таблиця 7 – Перелік матеріалів та компонентів просочуючих розчинів

№ з/п	Найменування	Позначення НД
1	Матеріал голкопробивний сорбційно-фільтруючий СФМ-ОП	ТУ У 33.1-01530125-016:2007
2	Матеріал вуглецевий нетканый «Карбон β-Актив 200-65 А»	ТУ ВУ 400031289.104-2013
3	Матеріал нетканый текстильний без покриття на полімерній основі «Спанбонд»	ТУ У 17.5-33387508-002:2011
4	Кислота лимонна моногідрат	ДСТУ ГОСТ 908:2006
5	Моноетаноламін	ТУ 2423-159-00203335-2004
6	Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості	ДСТУ 7525:2014
7	Вода питна. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною	ДСанПіН 2.2.4-171-10

3.11 Обладнання, що використовується, повинно забезпечувати можливість виготовлення «ГВФМ-1», який повинен відповідати вимогам ТУ У 28.2-02071091-054:2025 «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1» Технічні умови».

3.12 Якість «ГВФМ-1» контролюється після виготовлення партії в процесі приймально-здавальних випробувань

4 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ «ГВФМ-1»

4.1 Виготовлення «ГВФМ-1» неможливо без забезпечення надійної роботи обладнання в цілому та окремих його складових.

4.2 Вся сировина, яка використовується в технологічному процесі, повинна мати супровідну документацію, яка підтверджує її відповідність даному Технологічному регламенту.

					ТР 08-11-2025	Архум
Змін.	Архум	№ докум.	Підпис			9

4.3 Зберігання сировини повинно відповідати вимогам супровідної документації і здійснюватися на складі, який є ізольованим від складу готової продукції, при температурі від 0 °С до плюс 30 °С за відносної вологості повітря не більше 80 %.

4.4 Технологічний процес виготовлення «ГВФМ-1», що є періодичним, повинен складатися з наступних технологічних операцій:

- приготування просочуючого розчину;
- розкрій заготовок полотен-носіїв;
- імпрегування;
- віджимання;
- контроль вмісту основних компонентів, нанесених на полотно-носій;
- сушіння;
- маркування;
- пакування.

Виготовлення «ГВФМ-1» повинно здійснюватися відповідно до технологічної схеми, яка надана на рисунку 1.

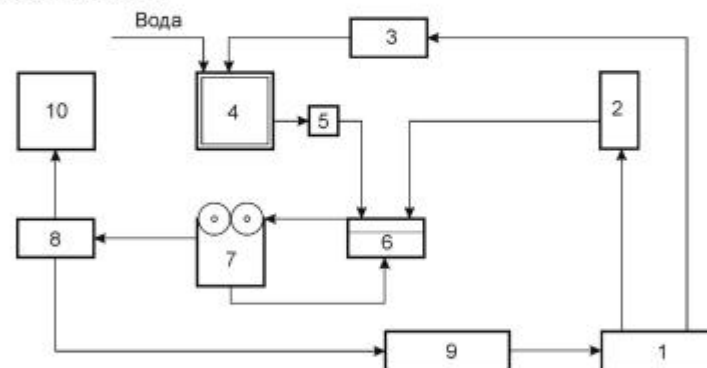


Рисунок 1 – Схема технологічного процесу виготовлення «ГВФМ-1»

Полотно-носій – нетканый голкопробивний сорбційно-фільтруючий матеріал СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007, матеріал вуглецевий нетканый «Карбон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 - зі складу готової продукції і сировини (1) повинні надходити до розкрийної ділянки (2), де виготовляються заготовки. Одночасно компоненти просочуючих розчинів повинні зважуватися на технічних вагах (3) в тарованих ємностях і подаватися в термостатовану ємність з антикорозійним покриттям, обладнану мішалкою (4), в яку також повинен додаватися дозований об'єм води з температурою від плюс 18 °С до плюс 25 °С.

					ТР 08-11-2025	Архум
Змін.	Архум	№ докум.	Підпис			10

Кожна упаковка «ГВФМ-1» повинна бути споряджена биркою з вказівками (Додаток Г):

- назви підприємства-виробника;
- назви продукції;
- позначення ТУ;
- номера партії;
- кількості шматків в упаковці;
- кількості шматків в партії;
- розмірів (ширина, довжина) одного шматка, мм;
- площі одного шматка, м²;
- дати виготовлення;
- закінчення строку придатності (місяць, рік).

5.8 Пакування

Пакування «ГВФМ-1» повинно проводитися відповідно до вимог ТУ У 28.2-02071091-054:2025 «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1».

ІВХС повинен бути герметично упакований в поліетиленову плівку відповідно до вимог ДСТУ 7275:2012 та ТУ У 22.2-39219227-001:2019 «Плівка поліетиленова. Технічні умови»

Контролюється візуально герметичність кожної упаковки.

6 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Норми технологічного режиму наведені в таблиці 9.

Таблиця 9 – Норми технологічного режиму

Назва технологічної операції	Назва параметрів технологічного процесу	Параметри при виконанні технологічних операцій									
1	2	3									
Зберігання сировини і готової продукції	Температура, °С Відносна вологість, %	Від 0 до плюс 30 Не більше ніж 80									
Зберігання хімічних реагентів	Температура, °С Відносна вологість, %	Згідно з вимогами: ДСТУ ГОСТ 908:2006 ТУ 6-02-915-84									
Виготовлення заготовок полотен-носіїв і Спанбонду	Розмір заготовок	Згідно з Додатком А									
Приготування розчину для імпрегування	Вміст реагентів для отримання 100 г просочуючого розчину, г Температура, °С	<table border="1" style="font-size: small;"> <tr> <td>Кислота лимонна</td> <td>C₆H₈O₇</td> <td>19,1</td> </tr> <tr> <td>Моноетиленамін</td> <td>C₂H₇NO</td> <td>16,1</td> </tr> <tr> <td>Вода</td> <td>H₂O</td> <td>64,8</td> </tr> </table> 25±5	Кислота лимонна	C ₆ H ₈ O ₇	19,1	Моноетиленамін	C ₂ H ₇ NO	16,1	Вода	H ₂ O	64,8
Кислота лимонна	C ₆ H ₈ O ₇	19,1									
Моноетиленамін	C ₂ H ₇ NO	16,1									
Вода	H ₂ O	64,8									
Імпрегування	Час імпрегування, хв Температура імпрегування, °С	10,0 25±5									
Віджимання	Вміст основних реагентів, мг/т носія	1400									
Сушіння	Температура, °С Швидкість руху повітря, м/с	30±5 0,5 м/с									
Маркування	Наявність маркування	Згідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025									
Пакування	Якість пакування	Згідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025									

ТР 08-11-2025				Архив
Змін.	Архив	№ докум.	Підпис	13

7 КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Відповідність «ГВФМ-1» вимогам ТУ У 28.2-02071091-054:2025 «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1» повинна забезпечуватися контролюванням параметрів технологічного процесу (таблиця 10).

Таблиця 10 – Параметри технологічного процесу, які контролюються

Назва технологічної операції	Назва параметра, що контролюється	Норми	Періодичність і методи контролю
Зберігання полотен-носіїв	Наявність маркування	Згідно вимогам ТУ У 28.2-02071091-054:2025	Візуальний огляд при отриманні партій полотен.
	Умови зберігання: - температура, °С; - відносна вологість, %;	від 0 до плюс 30 не більше ніж 80	Щодня за допомогою гігрометра психрометричного ВІТ-2
Зберігання хімічних реагентів	Наявність маркування і умови зберігання: - температура, °С; - відносна вологість, %;	Згідно вимогам: ДСТУ ГОСТ 908:2006 ТУ 6-02-915-84	Візуальний огляд
Виготовлення заготовок полотен-носіїв і Спанбонду	- Розміри заготовок полотен-носіїв; - Поверхнева щільність носія, г/м ² ; - Однорідність структури полотен-носіїв	Згідно з Додатком А Згідно з Паспортом	При виготовленні кожної партії матеріалу «ГВФМ» вимірювання 5 зразків з партії, зажування. Візуальний огляд
Приготування розчину для імпрегування	Кількість розчину на 1 м ² матеріалу «ГВФМ», г: - кислота лимонна - моноетиленамін - вода Температура розчину, °С	19,1 16,1 64,8 25±5	При виготовленні кожної партії. Зажування на вагах лабораторних ВЛР-200 IV клас точності; Ємність мірна. Показання термометра
Імпрегування	Полотно-носіїв повинно бути повністю занурено у розчин; Час просочування, хв; Температура імпрегування, °С; Кількість розчину на 1 м ² полотна-носія Якісний і кількісний склад розчину	10,0 25±5	Візуальний При виготовленні кожної партії контролюється за допомогою датчика часу
Віджимання	Вміст основних компонентів полотна-носія, мг/т носія, не менш:	1400	Кожну партію зажувають на вагах лабораторних електронних ВЛР-200 IV клас точності
Сушіння	Температура, °С	30±5	До досягнення постійної маси контрольних зразків; показання термометра TGL, показання анемометра АРЭ-М
	Швидкість руху повітря, м/с	0,5	
Маркування	Наявність і відповідність маркування	-	Кожну партію гідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025
Пакування	Герметичність пакування	-	Кожну партію гідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025
Зберігання матеріалу «ГВФМ-1»	Умови зберігання: - температура, °С; - відносна вологість, %;	від 0 до плюс 30 не більше ніж 80	Постійно

ТР 08-11-2025				Архив
Змін.	Архив	№ докум.	Підпис	14

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

Вимоги безпеки щодо фізико-механічних показників полотен-носіїв, складу просочуючих розчинів, технологій виготовлення, застосованого обладнання та умов його експлуатації повинні відповідати вимогам Технічного регламенту засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), «Про затвердження Технічного регламенту засобів індивідуального захисту», затвердженого Постановою КМУ № 771 від 21.08.2019 р., Технічних умов «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1» ТУ У 28.2-02071091-054:2025 та дійсного Технологічного регламенту.

8.1 Загальні вимоги щодо безпечного ведення технологічного процесу

Загальні вимоги щодо безпечного ведення технологічного процесу виготовлення «ГВФМ-1» повинні забезпечуватися відповідно до стандартів, перелік яких затверджено відповідними нормативними актами України.

Технологічний процес і устаткування для виготовлення «ГВФМ-1» повинні відповідати вимогам ДСТУ 3273:

- припустимий рівень загальної та локальної вібрації на робочих місцях повинен відповідати вимогам ДСТУ ISO 2631-1 та ДСН 3.3.6.039;
- рівень шуму на робочому місці повинен відповідати вимогам ДСТУ 2867 та ДСН 3.3.6.037;
- інтенсивність електромагнітних полів промислової частоти 50Гц повинна відповідати вимогам ДСанПіН 3.3.6.096;
- освітленість робочих місць повинна відповідати вимогам ДСТУ EN 12464-1 та ДБН В.2.5-28:2018 ;
- мікроклімат робочої зони повинен відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042;
- всі технологічні операції з виготовлення «ГВФМ-1» повинні проводитися у виробничих приміщеннях, обладнаних припливно-витяжною вентиляцією відповідно до вимог ДСТУ Б А.3.2-12 та ДБН В.2.5-67, і забезпечені водою, що відповідає вимогам ДСТУ 7525;
- працівники, що беруть участь у технологічних процесах виготовлення та пакування «ГВФМ», повинні бути забезпечені засобами захисту згідно з ДСТУ 7238;
- стічні води, що утворюються в процесі виготовлення «ГВФМ-1», повинні бути нейтралізовані;
- утилізація виробничих відходів повинна здійснюватися відповідно до вимог ДСТУ 4462.3.01;

- до виробництва «ГВФМ-1» повинні допускатися працездатні громадяни віком не молодше 18-ти років, що мають відповідну кваліфікацію та пройшли інструктаж з техніки безпеки;
- всі працівники повинні проходити попередній медичний огляд (при оформленні на роботу) і періодичний – у строки, що встановлюються Міністерством охорони здоров'я України, Закон України від 16.10.1992 №2707-ХІІ;
- виробничий персонал повинен вести технологічний процес згідно з даним Технологічним регламентом;
- на робочому місці повинні бути запаси сировини та матеріалів, що не перевищують денну потребу;
- електробезпека устаткування повинна відповідати вимогам ДСТУ 7237;
- операції з виготовлення і відвантаження «ГВФМ-1» повинні здійснюватися з дотриманням правил та інструкцій з охорони праці та техніки безпеки, що були затверджені у встановленому законодавством України порядку;
- стан пожежної безпеки виробничих приміщень повинен відповідати ДСТУ 8828;
- працівники повинні вміти користуватися засобами пожежогасіння та надавати першу допомогу постраждалим у разі нещасного випадку;
- не допускається захаращення робочих місць, проходів, виходів з приміщень та будівель, доступу до протипожежного устаткування.

8.2 Правила техніки безпеки при виконанні операцій, що супроводжують технологічний процес

Правила ТБ в процесі приймання, складування і зберігання сировини та готової продукції:

- облаштування складу сировини та готової продукції повинно забезпечити відповідність вимогам зберігання, що встановлені відповідною нормативно-технічною документацією;
- приміщення складу повинно регулярно піддаватися вологому прибиранню та дезінфекції;
- склад повинен бути обладнаний стелажми для зберігання сировини та готової продукції;
- сировина та готова продукція повинні зберігатися і транспортуватися в упаковці виробника;
- на складі повинна зберігатися сировина, що призначена тільки для виготовлення «ГВФМ-1».

					ТР 08-11-2025	Архив
Зміст	Архив	№ докум.	Підпис			15

					ТР 08-11-2025	Архив
Зміст	Архив	№ докум.	Підпис			16

8.3 Організація пожежної безпеки при виробництві «ГВФМ-1»

Відповідно до НАПБ А.01.001-2014: «Пожежна безпека повинна забезпечуватися шляхом проведення організаційних заходів та технічних засобів, спрямованих на запобігання пожежам, забезпечення безпеки людей, зниження можливих майнових втрат і зменшення негативних екологічних наслідків у разі їх виникнення, створення умов для успішного гасіння пожеж» (Загальні положення, п.4).

До організаційно-технічних заходів в умовах виробництва «ГВФМ-1» можна віднести наступні:

- контроль над зберіганням та готовністю до використання первинних засобів пожежогашіння, який здійснюють призначені наказом директора відповідальні особи;
- в кожному приміщенні повинен бути розміщений план цього приміщення, на якому повинні бути зазначені місця розташування вогнегасників;
- план евакуації людей у випадку виникнення пожежі повинен бути розміщений на шляху виходу з будівлі;
- пожежний інвентар, пофарбований у відповідні кольори за ДСТУ ISO 17398:2012, повинен бути розташований на спеціальних пожежних щитах;
- вогнегасники, що відправлені на перезарядження, повинні замінитися відповідною кількістю заряджених вогнегасників;
- переносні вогнегасники повинні бути розміщені на відстані не менш 1,2 м від отвору дверей та на висоті не більш 1,5 м від рівня підлоги;
- доступ до вогнегасників повинен бути вільним;
- запірні арматури вогнегасників повинна бути опломбована;
- зарядження, опосвідчення і перезарядження вогнегасників усіх типів повинні виконуватися згідно з технічними умовами, паспортами заводів-виробників та інструкціями з експлуатації.

8.4 Основні правила безпечного використання електроустаткування

До основних правил безпечного використання електроустаткування можна віднести наступні:

- для безпосереднього виконання обов'язків з експлуатації електроспоживчого устаткування керівник призначає відповідального та його заступника, які повинні забезпечувати дотримання правил електробезпеки відповідно до вимог ДСТУ 7237;
- в процесі експлуатації обладнання необхідно стежити за станом розеток, вимикачів, арматури освітлювальних приладів, наявністю огороження струмопровідних частин та замикюючих пристроїв у розподільних щитах, цілісністю провідників заземлення;

							ТР 08-11-2025	Архив
Змін.	Архив	№ докум.	Підпис				17	

- при виявленні несправностей в електроспоживчому обладнанні необхідно негайно прийняти заходи з їх усунення;

- забороняється самостійно займатися ремонтом електроспоживчого обладнання або залучати для цього випадкових осіб, які не мають достатньої кваліфікації;
- вимірювання опору ізоляції електропроводок повинно проводитися у відповідності з вимогами нормативної документації;
- електроспоживче обладнання повинно бути заземлено та забезпечено доступними засобами пожежогашіння та необхідним інструментом;

Керівником повинно бути забезпечено своєчасне та якісне проведення технічного обслуговування, планово-попереджувальних ремонтів, модернізації та реконструкції електроспоживчого обладнання.

8.5 Вимоги щодо утримання виробничих приміщень

Основні вимоги щодо утримання виробничих приміщень викладені у СНиП 2.09.02 і висвітлюють питання систематичного спостереження інженерно-технічних працівників за станом виробничої будівлі і проведення поточних і капітальних ремонтів з метою відновлення первинних експлуатаційних якостей будівлі.

Пожежна безпека на виробництві фільтрів «ГВФМ-1» повинна відповідати вимогам ДСТУ 8828 та базуватися на системах попередження пожеж та протипожежного захисту, які повинні забезпечувати:

- виключення можливості пожежі;
- пожежну безпеку людей;
- пожежну безпеку матеріальних цінностей;
- пожежну безпеку людей та матеріальних цінностей одночасно.

Вимоги до санітарного стану приміщень виробництва «ГВФМ-1» викладені в Інструкції з санітарного утримання приміщень та обладнання виробничих підприємств № 658-66 від 31.12.66 і включають вимоги до прилеглих та виробничих територій, обладнання складів та виробничих приміщень, вентиляції та опалення, освітлення побутових приміщень і туалетів, водопостачання та водовідведення.

8.6 Захист будівель від блискавок

Захист виробничих будівель від прямих ударів блискавки та її вторинних проявів передбачається згідно з ДСТУ EN 62305-1, ДСТУ ІЕС 62305-2, ДСТУ EN 62305-3, ДСТУ EN 62305-4.

							ТР 08-11-2025	Архив
Змін.	Архив	№ докум.	Підпис				18	

9 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛОТНА-НОСІЯ «ГВФМ-1»

Таблиця 11 – Матеріальний баланс технологічного процесу виготовлення «ГВФМ-1» з розрахунку на 1 м² полотна-носія

Стадія	Надійшло		Отримано		Відхід	
	Назва	Маса, кг	Назва	Маса, кг	Назва	Маса, кг
Виготовлення заготовок полотна-носія і Спанбонду	Полотно-носії	0.400	Полотно-носії	0.400	-	-
Приготування розчину для імпрегування	Кислота лимонна	C ₆ H ₈ O ₇	0.500	Просочуючий розчин	-	-
	Моностабілізатор	C ₂ H ₅ NO	0.420			
	Вода	H ₂ O	1.680			
Імпрегування	Полотно-носії	0.400	«ГВФМ-1»	3.000	-	-
Віджимання	Просочуючий розчин	2.600				
	«ГВФМ-1»	3.000	«ГВФМ-1»	2.400	Залишок просочуючого розчину	0.600
Сушіння	«ГВФМ-1»	0.960	«ГВФМ-1»		Водяні пари	

10 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Специфікація основного технологічного обладнання надана у таблиці 12.

Таблиця 12 – Основне технологічне обладнання

Номер на схемі технологічного процесу	Назва обладнання	Матеріал	Розміри, мм	Марка	Кількість
2	Розкрійно-настильний стіл	Метал, ламінована ДСП	3000×1600	-	1
2	Ніж настільний електричний	Метал	-	Марка 35 RC-100	1
6	Ванна для імпрегування	Хімічно стійкий матеріал	800×400×400	-	1
7	Валки для віджимання полотна-носія	Метал з гумовим покриттям	Валки: довжина = 260 діаметр = 40	-	1
8	Стелажи для сушіння	Решітки з полімерних матеріалів	1000×500	-	Відповідно до об'єму партії
10	Аналітичне лабораторне обладнання	-	-	-	-
5	Дозатор	Хімічно стійкий матеріал	150×300	-	1
3	Ваги електронні	-	-	В.ІР-200 IV	1

ТР 08-11-2025

Аркуш

19

Таблиця 13 – Додаткове технологічне обладнання

Номер з/п	Назва обладнання	Марка	Кількість
1	Вирубний прес		1
2	Просічки для вирубання дисків	Відповідно до КД	2

ДОДАТОК А (обов'язковий)

РОЗМІРИ ЗАГОТІВОК ПОЛОТЕН-НОСІВ І СПАНБОНДУ

Таблиця А1 – Розміри заготовок для виготовлення дисків

Назва виробу	Довжина, м	Шарнина, м	Площа заготовки, м ²	Температура просочуючого розчину, кг		
				C ₆ H ₈ O ₇	C ₂ H ₅ NO	H ₂ O
Заготовка полотна-носія для вирубання дисків для спорядження протизгазових фільтрів	1.75	0.21	0.37	0.140	0.118	0.474

ДОДАТОК Б (обов'язковий)

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ У «ГВФМ-1»

Для виконання контролю вмісту хімічних реагентів у «ГВФМ-1» повинні використовуватися контрольні зразки розміром 10×10 см, на яких моделюється весь процес виготовлення.

Зразки нумеруються цифрами від 1 до 5 таким чином, щоб нумерація зберігалася в процесі імпрегування. Результати визначень заносяться до таблиці при виготовленні кожної з партій матеріалу.

Зразок таблиці

№ зразка	Маса зразка вихідного полотна-носія, m ₁ , г	Маса зразка після віджимання, m ₂ , г	Результати визначення маси в процесі сушіння (t °C = 30±5, швидкість руху повітря = 0,5 м/с)					Вміст основних реагентів в 1 г полотна-носія після імпрегування, q, мг	Вміст основних реагентів в 1 г матеріалу після сушіння, Q, мг
			m _{1,1} , г	m _{1,2} , г	m _{1,3} , г	m _{1,4} , г	m _{1,5} , г		

Розрахунок вмісту основних реагентів після імпрегування виконується за формулою:

$$q = \frac{b(m_2 - m_1)}{m_1}$$

де: b – маса (мг) основних реагентів в 1 г розчину для імпрегування

Розрахунок вмісту основних реагентів у висушеному до постійної маси матеріалу виконується за формулою:

$$Q = \frac{m_3 - m_1}{m_3}$$

ТР 08-11-2025

Аркуш

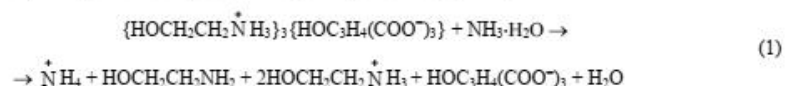
20

ВСТУП

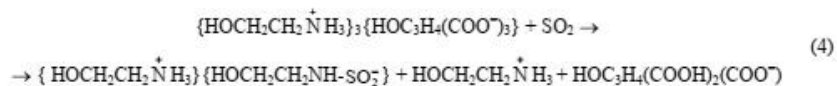
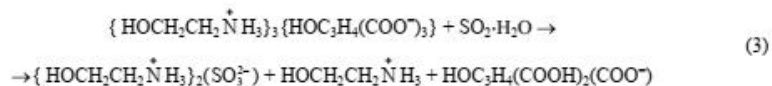
Даний технологічний регламент поширюється на процес дрібносерійного виробництва гібридного волокнистого фільтруючого матеріалу-амфоліту з індикацією «спрацювання» поглинальної ємності (ГВФМ-П), призначеного для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) від аварійно хімічно небезпечних речовин інгаляційної дії (АХНРІД) неорганічної (SO_2 , NH_3) та органічної природи (C_6H_{12}) до норм, встановлених ДСТУ EN 14387, які використовуватимуться в умовах надзвичайних ситуацій та при ліквідації їх наслідків.

Матеріал «ГВФМ-П» являє собою тришаровий полотно-носій, просочений відповідними розчинами. Перший шар – хемосорбційний - повинен виготовлятися імпрегнуванням голкопробивного сорбційно-фільтруючого матеріалу СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007 розчинами реагентів заданої концентрації (Додаток А) для забезпечення нейтралізації кислих і основних газів. Другий шар - сорбційно-фільтруючий - повинен виготовлятися із матеріалу вуглецевого нетканого «Карбопон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 задля забезпечення поглинання парів органічних сполук. Третій шар – індикаторний - являє собою тканину готову бавовняну білизняного призначення (ДСТУ ГОСТ 29298:2008), просочену розчинами індикаторів. Шари розмежовані поміж собою і покриті з обох сторін нетканним матеріалом «Спанбонд» (щільність 17 г/м^2) ТУ У 17.5-33387508-002:2011.

При виготовленні матеріалу «ГВФМ-П» у якості основних реагентів просочуючого розчину використовуються лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) та моноетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), взаємодія якої, наприклад, з аміаком (тестовий газ) описується наступним рівнянням:

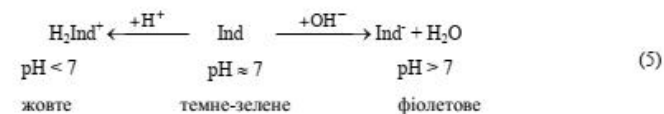


Поглинання кислого газу - оксиду сірки (IV) (тестовий газ) проходить відповідно до наступних рівнянь:



						ТР 08-12-2025	Аркуш
							3
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис				

В момент «спрацювання» поглинальної ємності хемосорбційного шару відбувається проскок кислого/основного газу крізь нього. При цьому суміш кисло-основних індикаторів феноловий червоний і бромкрезоловий зелений, що містяться у індикаторному шарі «ГВФМ-П», змінюють своє забарвлення з темне-зеленого на фіолетове при проскоку основних газів та на жовте при проскоку кислих газів :



Технологічний регламент розроблено з урахуванням вимог Технічних умов «Гібридний волокнистий фільтрувальний матеріал «ГВФМ-1» (ТУ У 28.2-02071091-033:2025).

						ТР 08 - 12 - 2025	Аркуш
							4
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис				

1 ВИМОГИ ДО «ГВФМ-П»

1.1 Матеріал «ГВФМ-П» повинен відповідати вимогам Технічного регламенту засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), затвердженого Постановою КМУ № 771 від 21.08.2019 р. ("Про затвердження Технічного регламенту засобів індивідуального захисту"), ТУ У 28.2-02071091-054:2025 і зразку-еталону.

1.2 Матеріал «ГВФМ-П» повинен виготовлятися імпрегнуванням полотен-носіїв сумішшю розчинів реагентів з відповідним вмістом основного реагенту, який забезпечує досягнення запланованого часу захисної дії за контрольною речовиною.

1.3 У якості полотна-носія повинно використовуватися нетканий голкопробивний сорбційно-фільтруючий матеріал СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007, матеріал вуглецевий нетканий «Карбон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 та нетканий матеріал «Спанбонд» (щільність 17 г/м²) ТУ У 17.5-33387508-002:2011.

1.4 Полотно по всій довжині повинно бути однорідним, без помітних потовщень, складок, сторонніх включень, не мати масляних плям та механічних пошкоджень.

1.5 У якості полотна-носія для індикаторного шару використовується тканина готова бавовняна білизняного призначення (ДСТУ ГОСТ 29298:2008).

1.6 Тканина повинна бути білого кольору, не мати плям і механічних ушкоджень, щільність по всій довжині повинна бути однаковою.

1.7 Індикатори повинні забезпечувати відповідний перехід забарвлення, який фіксує момент проскоку токсичних газів.

1.8 Матеріал «ГВФМ-П» не повинен бути токсичним, вибухонебезпечним, самозаймистим.

1.9 Використані реагенти повинні відповідати вимогам відповідної нормативно-технічної документації, не вивільнюватися з поверхні полотна-носія, не створювати небезпеку або незручність при використуванні.

1.10 Матеріал «ГВФМ-П» повинен витримувати умови експлуатації у складі фільтрів ЗІВОД.

1.11 Матеріал «ГВФМ-П» не повинен бути токсичним, вибухонебезпечним, самозаймистим.

1.12 Полотно-носій «ГВФМ-П» не повинно розчинятися у воді, розбавлених розчинах мінеральних кислот, лугів і органічних розчинників.

1.13 Основні технічні характеристики «ГВФМ-П» надані в таблиці 1

ТР 08-12-2025

Аркуш

5

Таблиця 1 – Технічні вимоги до «ГВФМ- П»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показників
1	Вміст хімічних реагентів хемосорбційного шару, не менш	мг/г	1400
2	Вміст хімічних реагентів індикаторного шару, не менш	мг/г	25
3	Час захисної дії за кислими газами, не менш*	хв	40
4	Час захисної дії за основними газами, не менш*	хв	30
5	Час захисної дії за парами органічних речовин, не менш*	хв	150
6	Забарвлення індикаторного шару при "проскоку" аміаку		фіолетове
7	Забарвлення індикаторного шару при "проскоку" діоксиду сірки		жовте
* При концентрації тестових газів: аміаку – 200 мг/м ³ діоксиду сірки - 150 мг/м ³ бензолу - 75 мг/м ³			

2 ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ «ГВФМ-П»

2.1 Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП (ТУ У 33.1-01530125-016:2007), яке повинно бути використано у якості полотна-носія при виготовленні хемосорбційного шару являє собою суміш волокон:

- 30 % розволоконених міжлекальних випадів, що утворюються при розкряуванні аніонообмінного полотна на основі модифікованих полікапроамідних волокон;
- 35 % поліефірних волокон лінійної щільності 0,84 текс;
- 35 % віскозних волокон лінійної щільності 0,60 текс.

2.2 Матеріал голкопробивний сорбційно-фільтруючий СФМ-ОП, ТУ У 33.1-01530125-016:2007 повинен мати технічні характеристики, які надані в таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічні вимоги до полотна голкопробивного сорбційно-фільтруючого СФМ-ОП, ТУ У 33.1-01530125-016:2007

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Ширина	см	170 ± 5
2	Товщина	текс	4,0 ± 0,2
3	Поверхнева щільність	г/м ²	400 ± 20
4	Розривне навантаження смуги розміром 50x100 мм, не менше: - в поздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	80 160
5	Подовження при розриві, не більш: - в поздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	110 90
6	Повітропроникність, не більш	дм ³ /м ² × с	250
7	Нерівність за масою, не більш	%	10
8	Нормована вологість, не більш	%	8
9	Фактична вологість, не більш	%	10

ТР 08-12-2025

Аркуш

6

2.2 Матеріал вуглецевий нетканний марки «Карбопон β-Актив 200-65 А» ТУ ВУ 400031289.104-2013 являє собою активований матеріал із карбонізованих гідратцелюлозних волокон. Технічні характеристики матеріалу «Карбопон β-Актив 200-65 А» надані в таблиці 3.

Таблиця 3 – Технічні характеристики матеріалу «Карбопон β-Актив 200-65 А», ТУ ВУ 400031289.104-2013

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Поверхнева щільність	г/м ²	200±20
2	Ширина	см	50-54
3	Товщина	мм	4
4	Розривне навантаження в поздовжньому напрямку	Н	18
5	Граничний обсяг сорбційного простору по парі бензолу	см ³ /г	0,4 - 0,55
6	Об'ємна щільність	г/дм ³	60
7	Адсорбційна активність за метиленовим блакитним	мг/г	200-300
8	Адсорбційна активність за йодом	%	100-120
9	Масова частка золи, не більш	%	3,0

2.3 Фізико-механічні показники полотна-носія для індикаторного шару - тканини готової бавовняної білизняної призначення надані в таблиці 3.

Таблиця 4 – Фізико-механічні показники тканини білизняної (бавовна 100%) за ДСТУ ГОСТ 29298:2008 «Тканини бавовняні і змішані побутові. Загальні технічні умови»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Ширина	см	80
2	Товщина	текст	15-18
3	Поверхнева щільність	г/м ²	(65-100)±5
4	Розривне навантаження смуги розміром 50x200 мм, Н, не менше: - для тканин щільністю до 110 г/м ² - в поздовжньому напрямку - в поперечному напрямку - для тканин щільністю від 110 г/м ² до 150 г/м ² - в поздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	216 (22) 177 (18) 294 (30) 196 (20)
5	Подовження при розриві, не більш: - в поздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	110 90
6	Повітропроникність, не більш:	дм ³ /м ² ×с	100
7	Гігроскопічність, за відносної вологості 98%, не менш:	%	15,0
8	Вміст вільного формальдегіду	мкг/г	75

2.3 Технічні характеристики основних реагентів, які повинні використовуватися при виготовленні хемосорбційного та індикаторного шарів, надані в таблицях 5-8.

									Аркуш
									7
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис						

Таблиця 5 – Фізико-хімічні показники кислоти лимонної за ДСТУ ГОСТ 908:2006 «Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норма марки (х.ч)
1	Масова частка лимонної кислоти (C ₆ H ₈ O ₇), не менш	%	98,8
2	Масова частка нерозчинних у воді речовин, не більш	%	0,002
3	Масова частка залишку після прожарювання (у вигляді сульфатів), не більш	%	0,01
4	Масова частка оксалатів (C ₂ H ₄), не більш	%	0,005
5	Масова частка залишку після прожарювання, не більш	%	0,05
6	Масова частка сульфатів (SO ₄), не більш	%	0,001
7	Масова частка хлоридів (Cl), не більш	%	0,0002
8	Масова частка фосфатів (PO ₄), не більш	%	0,0005
9	Масова частка заліза (Fe), не більш	%	0,0001
10	Масова частка миш'яку (As), не більш	%	0,00001
11	Масова частка важких металів (Pb), не більш	%	0,0001
12	Масова частка міді (Cu), не більш	%	0,00005
13	Масова частка кальцію(Ca), не більш	%	0,001

Таблиця 6 – Фізико-хімічні показники моноетаноламіну за ТУ 2423-159-00203335-2004 «Моноетаноламін. Технічні умови»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норма марки (х.ч)
1	Масова частка основної речовини (MEA), не менш	%	98,8
2	Масова частка води, не більш	%	0,6
3	Масова частка діетаноламіну (DEA) та триетаноламіну (TEA), не більш	%	0,6
4	кольоровість одиниці Хазена, не більш	-	50,0
5	Густина при 20 °С, г/см ³	г/см ³	1,015-1,018

Таблиця 7 – Фізико-хімічні показники етилового спирту за ДСТУ 4221:2003 «Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норма для марки А
1	Зовнішній вигляд	-	Прозора безкольорова рідина без сторонніх домішок
2	Об'ємна частка етилового спирту, за температури 20 °С, % не менш	% (за об'ємом)	96
3	Масова концентрація вільних кислот (без CO ₂), в перерахунку на октову кислоту, в безводному спирті, мг/дм ³ , не більше	мг/дм ³	15,0
4	Масова концентрація естерів, у перерахунку на октоестеровий естер в безводному спирті, мг/дм ³ , не більше	мг/дм ³	5,0
5	Масова концентрація альдегідів, у перерахунку на октовий альдегід в безводному спирті, мг/дм ³ , не більше	мг/дм ³	4,0
6	Об'ємна частка метилового спирту, в перерахунку на безводний спирт, %, не більше	% (за об'ємом)	0,03
7	Масова концентрація сивушного масла, в перерахунку на суміш ізоамілового та ізобутилового спиртів (1:1) в безводному спирті, мг/дм ³ , не більше	мг/дм ³	4,0
8	Масова концентрація сухого залишку, мг/дм ³ , не більше	мг/дм ³	10,0
9	Масова концентрація фурфуролу, не більш	мг/дм ³	Відсутність
10	Масова концентрація сірки, не більш	мг/дм ³	Не визначають

									Аркуш
									8
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис						

Таблиця 8 – Концентрація хімічних речовин, що зустрічаються у природних водах, або, що додаються до води в процесі її обробки за ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості»

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Норматив, не більше
1	Алюміній (Al)	мг/дм ³	0,2
2	Аміак (за NH ₄ ⁺)	мг/дм ³	0,5
3	Барій (Ba)	мг/дм ³	0,1
4	Берилій (Be)	мг/дм ³	0,0002
5	Бор (B)	мг/дм ³	0,5
6	Кадмій (Cd)	мг/дм ³	0,001
7	Кобальт (Co)	мг/дм ³	0,1
8	Миш'як (As)	мг/дм ³	0,01
9	Молібден (Mo)	мг/дм ³	0,07
10	Нікель (Ni)	мг/дм ³	0,02
11	Нітрати (за NO ₃)	мг/дм ³	50
12	Нітриги (за NO ₂)	мг/дм ³	0,5
13	Перхлорати (ClO ₄)	мг/дм ³	0,01
14	Ртуть (Hg)	мг/дм ³	0,0005
15	Свинць (Pb)	мг/дм ³	0,01
16	Селен (Se)	мг/дм ³	0,01
17	Стронцій (Sr)	мг/дм ³	7
18	Сурма (Sb)	мг/дм ³	0,005
19	Талій (Tl)	мг/дм ³	0,0001
20	Фториди (F) для кліматичних районів:4) II III IV	мг/дм ³	1,5 1,2 0,7
21	Хром загальний (Cr)	мг/дм ³	0,05
22	Ціаніди (CN ⁻), зокрема ціаноген хлорид	мг/дм ³	0,05
23	Бенз(а)пірен	мг/дм ³	0,000005
24	Бензол	мг/дм ³	0,001
25	Пестициди (сум а)51	мг/дм ³	0,0005
26	Синтетичні аніоноактивні поверхнево-активні речовини (АПАР)	мг/дм ³	0,5
27	Трихлоретилен і тетра хлоретилен (сума)	мг/дм ³	0,01
28	Чотирхлористий вуглець	мг/дм ³	0,002
29	Окиснюваність лерманганатна	мг/дм ³	5
30	Загальний органічний вуглець	мг/дм ³	8

					ТР 08-12-2025	Аркуш
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис			9

2.4 Технічні характеристики індикатору фенолового червоного надані в ТУ 6-09-3070-84.
2.5 Технічні характеристики індикатору бромкрезолового зеленого повинні відповідати вимогам ДСТУ 8056:2015.

3 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА «ГВФМ-П» ТА ЙОГО ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ РІВЕНЬ

3.1 Технологічний процес виготовлення «ГВФМ-П» є періодичним і проводиться без утворення небезпечних технологічних відходів і викидів в атмосферу, у пожежовибухобезпечних і санітарно безпечних умовах, з використанням відповідного обладнання.

3.2 «ГВФМ-П» використовується для виготовлення фільтрів до ЗІЗОД.

3.3 Загальні виробничі площі повинні складати не менш 100 м² і включати наступні основні та допоміжні ділянки:

- розкрийні;
- площі для приготування імпрегуючого розчину;
- місце для імпрегунування полотен-носіїв;
- сушіння;
- збирання;
- пакування;
- склад сировини;
- склад готової продукції.

3.4 Виробництво повинно бути укомплектовано наступним основним та допоміжним обладнанням:

- стіл для виготовлення заготовок полотна-носія;
- технічні ваги;
- ємність з мішалкою;
- ванна для просочування;
- дозатор;
- валки для віджимання;
- стелажі для сушіння;
- обладнання для промивання ємностей;
- обладнання для пакування.

3.5 Планування основних і допоміжних ділянок повинно забезпечувати виконання підготовчих і технологічних операцій, виходячи з вимог до експлуатації задіяного обладнання і умов безпеки.

					ТР 08-12-2025	Аркуш
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис			10

7 КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Відповідність «ГВФМ-П» вимогам ТУ У 28.2-02071091-054:2025 «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1» повинна забезпечуватися контролем параметрів технологічного процесу (таблиця 13).

Таблиця 13 – Параметри технологічного процесу, які контролюються

Назва технологічної операції	Назва параметрів, що контролюються	Норми	Періодичність і методи контролю
Зберігання полотен-носіїв	Наявність маркування Умови зберігання: - температура, °С: - відносна вологість, %:	Згідно вимогам ТУ У 28.2-02071091-054:2025 від 0 до плюс 30 не більше ніж 80	Візуальний огляд при отриманні партій полотен. Щодня за допомогою гігрометра психрометричного ВІТ-2
Зберігання хімічних реагентів	Наявність маркування і умови зберігання: - температура, °С: - відносна вологість, %:	Згідно вимогам: ДСТУ ГОСТ 908:2006 ТУ 2423-159-00203335-2004 ДСТУ 4221:2003 ДСТУ 8056:2015 ТУ 6-09-3070-84	Візуальний огляд
Виготовлення заготовок полотен-носіїв і Спанбонду	- Розміри заготовок полотен-носіїв; - Поверхнева щільність носія, г/м ² ; - Однорідність структури полотен-носіїв	Згідно з Додатком А Згідно з Паспортом	При виготовленні кожної партії матеріалу «ГВФМ» вимірювання 5 зразків з партії, зважування. Візуальний огляд
Приготування розчину для імпрегнування	Кількість розчину на 1 м ² хемосорбційного шару «ГВФМ-АІ-1», г: - кислота лимонна - моногетаноламін - вода Температура розчину, °С Кількість розчину на 1 м ² : індикаторного шару «ГВФМ-АІ-1», г: -стирл етиловий -бромкрезоловий зелений -феноловий червоний -вода Температура розчину, °С	19.1 16.1 64.8 25±5 20.0 0.02 0.02 80.0 25±5	При виготовленні кожної партії. Зважування на вагах лабораторних ВЛР-200 ІV клас точності; Ємність мірна. Показання термометра Зважування на вагах лабораторних ВЛР-200 ІV клас точності; Ємність мірна. Показання термометра
Імпрегнування	Полотно-носіїв повинно бути повністю занурено у розчин; Час просочування, хв: Температура імпрегнування, °С: Кількість розчину на 1 м ² полотна-носія Якісний і кількісний склад розчину	10,0 25±5	Візуальний При виготовленні кожної партії контролюється за допомогою датчика часу

						ТР 08-12-2025	Аркуш 17
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис				

Віджимання	Вміст основних реагентів, мг/г носія: -хемосорбційного шару -індикаторного шару	1400 80	Кожну партію зважують на вагах лабораторних електронних ВЛР-200 ІV клас точності
Сушіння	Температура, °С Швидкість руху повітря, м/с	30±5 0,5	До досягнення постійної маси контрольних зразків: показання термометра TGL, показання анеометра АРЕ-М
Маркування	Наявність і відповідність маркування	-	Кожну партію гідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025
Пакування	Герметичність пакування	-	Кожну партію гідно з вимогами ТУ У 28.2-02071091-054:2025
Збирання матеріалу «ГВФМ-АІ-1»	Умови зберігання: - температура, °С: - відносна вологість, %:	від 0 до плюс 30 не більше ніж 80	Постійно

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

Вимоги безпеки щодо фізико-механічних показників полотен-носіїв, складу просочуючих розчинів, технологій виготовлення, застосованого обладнання та умов його експлуатації повинні відповідати вимогам Технічного регламенту засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), «Про затвердження Технічного регламенту засобів індивідуального захисту», затвердженого Постановою КМУ № 771 від 21.08.2019 р., Технічних умов «Гібридний волокнистий фільтруючий матеріал «ГВФМ-1» ТУ У 28.2-02071091-054:2025 та дійсного Технологічного регламенту.

8.1 Загальні вимоги щодо безпечного ведення технологічного процесу

Загальні вимоги щодо безпечного ведення технологічного процесу виготовлення «ГВФМ-АІ-1» повинні забезпечуватися відповідно до стандартів, перелік яких затверджено відповідними нормативними актами України.

Технологічний процес і устаткування для виготовлення «ГВФМ-П» повинні відповідати вимогам ДСТУ 3273:

- припустимий рівень загальної та локальної вібрації на робочих місцях повинен відповідати вимогам ДСТУ ISO 2631-1 та ДСН 3.3.6.039;
- рівень шуму на робочому місці повинен відповідати вимогам ДСТУ 2867 та ДСН 3.3.6.037;
- інтенсивність електромагнітних полів промислової частоти 50 Гц повинна відповідати вимогам ДСанПіН 3.3.6.096;

						ТР 08-12-2025	Аркуш 18
Змін.	Аркуш	№ докум.	Підпис				

9 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛОТНА-НОСІЯ «ГВФМ-П1»

Таблиця 14 – Матеріальний баланс технологічного процесу виготовлення «ГВФМ-П1» з розрахунку на 1м² полотна-носія

Стадія	Надійшло		Отримано		Відхід	
	Назва	Маса, кг	Назва	Маса, кг	Назва	Маса, кг
Виготовлення заготовок полотна-носія і спанбонду	Полотно-носії: -хемосорбційного шару -індикаторного шару	0,400 0,0650	Полотно-носії: -хемосорбційного шару -індикаторного шару	0,400 0,0650	-	-
Приготування розчину для імпрегнування	Полотно-носія: -хемосорбційного шару C ₆ H ₈ O ₇ C ₂ H ₇ NO H ₂ O -індикаторного шару C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S C ₂ H ₅ OH H ₂ O	0,500 0,420 1,680	Просочуючий розчин: -хемосорбційного шару -індикаторного шару	2,600	-	-
Імпрегнування	Полотно-носії розчин Просочуючий хемосорбційного шару Полотно-носії розчин Просочуючий індикаторного шару	0,400 2,600	«ГВФМ-П1»	3,000	-	-
Віджимання	«ГВФМ-П1»	3,000	«ГВФМ-П1»	2,400	Залишок просочуючого розчину	0,600
Сушіння	«ГВФМ-П1»	0,960	«ГВФМ-П1»		Водяні пари	

ТР 08-12-2025

Аркуш

23

Змін. Аркуш № докум. Підпис

10 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Специфікація основного технологічного обладнання надана у таблиці 15.

Таблиця 15 – Основне технологічного обладнання

Номер на схемі технологічного процесу	Назва обладнання	Матеріал	Розміри, мм	Марка	Кількість
2	Розкрийно-настильний стіл	Метал, ламінована ДСП	3000×1600	-	1
2	Ніж настільний електричний	Метал	-	Марка 35 RC-100	2
6	Ванна для імпрегнування	Хімічно стійкий матеріал	800×400×400	-	2
7	Валки для віджимання полотна-носія	Метал з гумовим покриттям	Валки: довжина – 260 діаметр – 40	-	2
8	Стелажі для сушіння	Решітки з полімерних матеріалів	1000×500	-	Відповідно до об'єму партії
10	Аналітичне лабораторне обладнання	-	-	-	-
5	Дозатор	Хімічно стійкий матеріал	150×300	-	2
3	Ваги електронні		-	ВЛР-200 IV	1

Таблиця 16 – Додаткове технологічного обладнання

Номер з/п	Назва обладнання	Марка	Кількість
1	Вирубний прес		1
2	Просічки для вирубування дисків	Відповідно до КД	2

ТР 08-12-2025

Аркуш

24

Змін. Аркуш № докум. Підпис

ДОДАТОК А
(обов'язковий)

РОЗМІРИ ЗАГОТІВОК ПОЛОТЕН-НОСІВ І СПАНБОНДУ

Таблиця А1 – Розміри заготовок для виготовлення дисків

Назва виробу	Довжина, м	Ширина, м	Площа заготовки, м ²	Рецептура просочуючого розчину хемосорбційного слою, кг			Рецептура просочуючого розчину індикаторного слою, кг			
				C ₄ H ₆ O ₇	C ₂ H ₂ NO	H ₂ O	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ S	C ₂₁ H ₁₆ Br ₂ O ₅ S	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Заготовка полотна- носія для вирубання дисків для спорядження протигазових фільтрів	1,75	0,21	0,37	0,140	0,118	0,474				

ДОДАТОК Б
(обов'язковий)

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ У «ГВФМ-П1»

Для виконання контролю вмісту хімічних реагентів у «ГВФМ-П1» повинні використовуватися контрольні зразки розміром 10×10 см, на яких моделюється весь процес виготовлення.

Зразки нумеруються цифрами від 1 до 5 таким чином, щоб нумерація зберігалася в процесі імпрегування. Результати визначень заносяться до таблиці при виготовленні кожної з партій матеріалу.

Зразок таблиці

№ зразка	Маса зразка вихідного полотна-носія, m ₁ , г	Маса зразка після віджимання, m ₂ , г	Результати визначення маси в процесі сушіння (t°C = 30±5, швидкість руху повітря = 0,5 м/с)					Вміст основних реагентів в 1 г полотна-носія після імпрегування, q, мг	Вміст основних реагентів в 1 г матеріалу після сушіння, Q, мг
			m _{3,1} , г	m _{3,2} , г	m _{3,3} , г	m _{3,4} , г	m _{3,5} , г		

Розрахунок вмісту основних реагентів після імпрегування виконується за формулою:

$$q = \frac{b(m_2 - m_1)}{m_1}$$

де: b – маса (мг) основних реагентів в 1 г розчину для імпрегування

Розрахунок вмісту основних реагентів у висушеному до постійної маси матеріалу виконується за формулою:

$$Q = \frac{m_3 - m_1}{m_3}$$

ТР 08-12-2025

Аркуш

25

Змін. Аркуш № докум. Підпис

Змін. Аркуш № докум. Підпис

ТР 08-12-2025

Аркуш

26

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
ОНУ імені І. І. Мечникова



д.б.н., проф.

Володимир ІВАНИЦЯ

« 17 » 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи та соціально-економічного
розвитку

ОНУ імені І. І. Мечникова

к.п.н., доц.

Олександр ГРИГОР'ЄВ

« 17 » 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідної роботи (НДР) у виробничий процес
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Даним актом підтверджуємо використання “Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу” (патент України на корисну модель UA149123, МПК B01D 39/00, A61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202102500; заявл. 12.05.2021; опубл. 20.10.2021, Бюл. № 42) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту (ІВХС) кислих газів. Вказаний ІВХС застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів “АКАЦІЯ”, “АНТАРЕС” та “КЕРЧ”, що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова.

Начальник науково-дослідної
частини ОНУ імені І. І. Мечникова,
к. ф.-м. н., доцент

Олександр КОПІЙКА

« 17 » 12 2025 р.

В. о. директора
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова,
д.х.н., проф.

Руслан ХОМА

« 17 » 12 2025 р.

Головний інженер
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова

Василь КОВТУН

« 17 » 12 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
ОНУ імені І. І. Мечникова



д.б.н., проф.

Володимир ІВАНИЦЯ

2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи та соціально-економічного
розвитку

ОНУ імені І. І. Мечникова
к.п.н., доц.

Олександр ГРИГОР'ЄВ


«12» 12 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідної роботи (НДР) у виробничий процес
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Даним актом підтверджуємо використання “Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу” (патент України на корисну модель UA151458, МПК B01D 39/00, D06M 13/463, A62D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202200041; заявл. 04.01.2022, опубл. 28.07.2022. Бюл. № 30.) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту кислих газів з пасивною індикацією “спрацьовування” (ІВХС-І). Вказаний ІВХС-І застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів “АКАЦІЯ”, “АНТАРЕС” та “КЕРЧ”, що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова.


Начальник науково-дослідної
частини ОНУ імені І. І. Мечникова,
к. ф.-м. н., доцент


Олександр КОПІЙКА
«12» 12 2025 р.

В. о. директора
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова,
д.х.н., проф.


Руслан ХОМА
«12» 12 2025 р.

Головний інженер
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова


Василь КОВТУН
«12» 12 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
ОНУ імені І. І. Мечникова



б.н., проф.

Володимир ІВАНИЦЯ

2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи та соціально-економічного
розвитку

ОНУ імені І. І. Мечникова
к.н.н., доц.

Олександр ГРИГОР'ЄВ

« 12 » 12 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідної роботи (НДР) у виробничий процес

Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Даним актом підтверджуємо використання "Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту" (патент України на корисну модель UA155428. МПК В01D 37/02, В01D 39/00, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський Ю.В. № u202303468; заявл. 17.07.2023; опубл. 29.02.2024. Бюл. № 9) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту-амфоліту з пасивною індикацією "спрацьовування" (ІВХС-АІ). Вказаний ІВХС-АІ застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів "АКАЦІЯ", "АНТАРЕС" та "КЕРЧ", що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова.

Начальник науково-дослідної
частини ОНУ імені І. І. Мечникова,
к. ф.-м. н., доцент


Олександр КОПІЙКА
« 12 » 12 2025 р.

В. о. директора
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова,
д.х.н., проф.


Руслан ХОМА
« 12 » 12 2025 р.

Головний інженер
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля
ОНУ імені І. І. Мечникова


Василь КОВТУН
« 12 » 12 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
ОНУ імені І. І. Мечникова
д.б.н., проф.Володимир ІВАНИЦЯ
« 18 » 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи,
ОНУ імені І. І. Мечникова
д.б.н., проф.Ірина ЛОМАЧИНСЬКА
« 18 » 2025 р.**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ****результатів науково-дослідної роботи (НДР) у навчальний процес
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова**

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи Беньковської Тетяни Сергіївни на тему "Кислотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки цитратними буферними системами", виконаної в рамках НДР «Наукові засади створення гібридних волокнистих фільтрувальних матеріалів для засобів індивідуального та колективного захисту» (тема № 618, № ДР 0124U000930), що виконується відповідно до тематичного плану НДР університету згідно наказу ОНУ імені І. І. Мечникова № 423-18 від 28.02.25, впроваджено в 2025 р. у навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації у вигляді лекції «Електрохімічні методи аналізу – нові досягнення», лабораторних робіт «Дослідження кислотно-основних та електрохімічних властивостей буферних систем», «Визначення кислотно-основних та електрохімічних властивостей систем діоксид сірки – цитратний буферний розчин» до вибіркової дисципліни «Електрохімічні методи аналізу речовин» (I курс ОПІ «Хімія» другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності ЕЗ «Хімія»; викладач д.х.н., проф. Хома Р.Є.).

В. о. директора

Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини і довкілля,
д.б.н., проф.Руслан ХОМА
« 18 » 2025 р.Декан факультету хімії та фармації,
к.х.н., доц.Василь МЕНЧУК
« 18 » 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи,
ОНУ імені І. І. Мечникова
д.б.н., проф.

Володимир ІВАНИЦЯ
« » 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи,
ОНУ імені І. І. Мечникова
д.б.н., проф.

Ірина ЛОМАЧИНСЬКА
« » 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідної роботи (НДР) у навчальний процес Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи Беньковської Тетяни Сергіївни на тему «Кислотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки щитратними буферними системами», виконаної в рамках НДР «Наукові засади створення біоцидних хемосорбційно-фільтруючих матеріалів з активною індикацією та каталізаторів для засобів індивідуального захисту» (тема № 621, № ДР 0125U001717), що виконується відповідно до тематичного плану НДР університету згідно наказу ОНУ імені І. І. Мечникова № 423-18 від 28.02.25, впроваджено в 2025 р. у навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації у вигляді лекцій «Хемосорбенти з біоцидною функцією», «Хемосорбенти з пасивною та активною індикацією» до обов'язкової дисципліни «Хімічна наука: вплив новітніх задач та тенденцій» (2 курс ОНП «Хімія» третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності 102 «Хімія»; викладач д.х.н., проф. Хома Р.С.) та «Індикаторні хемосорбенти на основі реакційноспроможних полімерів» до вибіркової дисципліни «Газовий аналіз» (1 курс ОНП «Хімія» третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності ЕЗ «Хімія»; викладач д.х.н., проф. Хома Р.С.).

В. о. директора
Фізико-хімічного інституту захисту
здоров'я людини та довкілля,
д.б.н., проф.

Руслан ХОМА
« » 2025 р.

Декан факультету хімії та фармації,
к.х.н., доц.


Василь МЕНЧУК
« » 2025 р.

ДОДАТОК В
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Хома, Р.Є., Еннан, А.А.-А., **Бєньковська, Т.С.**, Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Менчук К.В. (2021). Кислотно-основні властивості системи моноетаноламін – тропеолін ООО – вода в присутності HCl, HClO₄, H₂SO₄ та SO₂. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 26(4), 26-38. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248292](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292)
2. Khoma, R.E., Ennan, A.A.-A., **Bienkovska, T.S.**, Dlubovskii, R.M., Vodzinskii, S.V., Mykhailova, T.V. (2022). The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. *Укр. хім. журн.*, 87(1), 35-48. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
3. Еннан, А.А.А., Хома, Р.Є., Длубовський, Р.М., Захаренко, Ю.С., **Бєньковська, Т.С.**, Книш, І.М. (2022). Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 2022, 27(1), 5-30. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
4. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Бугова, Є.Ю., Осадчий, Л.Т., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2022). Кислотно-основні властивості систем SO₂ – Am (KOH) – Тропеолін ООО – H₂O (Am – етаноламіни, морфолін). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 27(3), 43-52. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268625](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625)
5. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Осадчий, Л.Т., Ішков, Ю.В. (2023). Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – цитрат натрію – вода. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28 (2), 33-42. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600)
6. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2024). Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. *J. Chem. Technol.*, 32(1), 30-42. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>

(Scopus, Q4)

7. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.** (2024). Адсорбція пари води, діоксиду сірки та аміаку волокнистим матеріалом, імпрегнованим цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 29(2), 101-116. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322135)
8. Khoma, R.E., Tsyganenko, K.V., **Bienkovska T.S.**, Ishkov, Yu.V., Vodzinskii S.V. (2025). Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability. *Ukr. Chem. J.*, 91(3), 3-24. DOI: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.91.3.2025.3-2>
9. Khoma R.E., Vatrал O.S., **Bienkovska T.S.**, Vodzinskii S.V., Shestakova M.V. (2025). The Indicator Impregnated Fibrous Chemisorbents of Sulfur Dioxide Based on Sodium, Monoethanolammonium and Polyethylenepolyammonium Citrates. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 20(2), 101-108. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2025.101-108> (**Scopus, Q4**)

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Еннан, А., Хома, Р., Длубовський, Р., Захаренко, Ю., **Бєньковська, Т.**, Абрамова, Н. (2021). Модифікуючі добавки для покращення захисних властивостей хемосорбентів оксиду сірки (IV). *Зб. наук. праць XVIII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2021"*. 31 травня – 2 червня 2021 р. Львів. 356.
2. Хома, Р.Є., **Бєньковська, Т.С.**, Циганенко, К.В., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. Цитратні буферні системи. *Збірка тез доп. Київської конф. з аналітичної хімії "Сучасні тенденції 2022"*. 26-28 жовтня 2022, Київ. С. 90.
3. **Бєньковська, Т.С.**, Ватраль, О.С., Циганенко, К.В., Карич, А.М., Кононченко, А.Р. (2023). Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів. *Зб. тез доп. XXII Наук. молодіжної конф. "Проблеми та досягнення сучасної хімії"*. 14-15 вересня 2023 р., Одеса. С. 30.

4. Хома, Р.Є., Циганенко, К.В., Ошмаріна, А.А., **Беньковська, Т.С.**, Карич, А.М., Кононченко, А.Р., Водзінський, С.В., Топоров, С.В. (2024). Кислотно-основні і електрохімічні властивості буферних розчинів цитратів моноетаноламонію. *Тези допов. Всеукр. наук.-практич. конф. з міжнарод. участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку”*. 9–12 квітня 2024, Одеса. С. 138-140.
5. Хома, Р., **Беньковська, Т.**, Ватраль, О., Водзінський, С. (2024). Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки або/і аміаку. *Тези допов. I наук. конф. з міжнародн. участю. “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*. 9-11 вересня 2024. Одеса. С. 124.
6. **Беньковська, Т.**, Хома, Р., Циганенко, К., Карич, А., Кононченко, А., Кірюшкіна, Г., Топоров, С. (2024). Цитрати натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію як хемосорбенти діоксиду сірки. *Тези допов. I наук. конф. з міжнародн. участю. “Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024”*. 9-11 вересня 2024. Одеса. С. 125.
7. Хома, Р.Є., **Беньковська, Т.С.**, Ватраль, О.С., Шестакова, М.В., Водзінський, С.В. (2024). Індикаторні хемосорбенти діоксиду сірки на основі цитратних солей. *Зб. тез доп. Київської конф. з аналіт. хімії “Сучасні тенденції 2024”*. 16-18 вересня 2024. Київ. С. 130-131.
8. **Беньковська, Т.**, Хома, Р., Водзінський, С., Кірюшкіна, Г., Осадчий, Л. (2025). Щодо взаємодії SO_2 з цитратами моноетаноламонію та поліетиленполіамонію у присутності води. *Зб. наук. праць XX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2025”*. Львів, 2–4 червня 2025 р. С. Н13.
9. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., **Беньковська, Т.С.** (2025). Оцінка протимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію. *Зб. матер. Всеукр. наук.-практ. конф. з міжн. участю «Досягнення та перспективи розвитку медицини та фармації. Погляд молодих вчених»*. Чернівці, 5-6 листопада 2025 р. С. 88.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Хома, Р.Є., Еберле, Л.В., Страшнова, І.В., Карич, А.М., **Беньковська, Т.С.**

- (2026). Порівняння антимікробної дії лимонної кислоти та цитратів моноетаноламонію щодо різних мікроорганізмів. *Актуальні проблеми транспортної медицини*. № 1, 115-121. DOI: <https://zenodo.org/records/19194703>
2. Патент України на корисну модель UA149123, МПК В01D 39/00, А61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202102500; заявл. 12.05.2021; опубл. 20.10.2021, Бюл. № 42.
 3. Патент України на корисну модель UA151458, МПК В01D 39/00, D06M 13/463, А62D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. № u202200041; заявл. 04.01.2022, опубл. 28.07.2022. Бюл. № 30.
 4. Патент України на корисну модель UA153156, МПК В01D 37/02, В01D 39/00, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський С.В. № u202300241; заявл. 24.01.2023, опубл. 24.05.2023. Бюл. № 21.
 5. Патент України на корисну модель UA153445, МПК В01D 39/00, В01D 37/02, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Беньковська Т.С., Водзінський С.В., Ішков Ю.В. № u202300242, заявл. 24.01.2023, опубл. 05.07.2023. Бюл. № 27.
 6. Патент України на корисну модель UA155428. МПК В01D 37/02, В01D 39/00, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу для одержання хемосорбенту-амфоліту. Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський Ю.В. № u202303468; заявл. 17.07.2023; опубл. 29.02.2024. Бюл. № 9.

Додаток Г

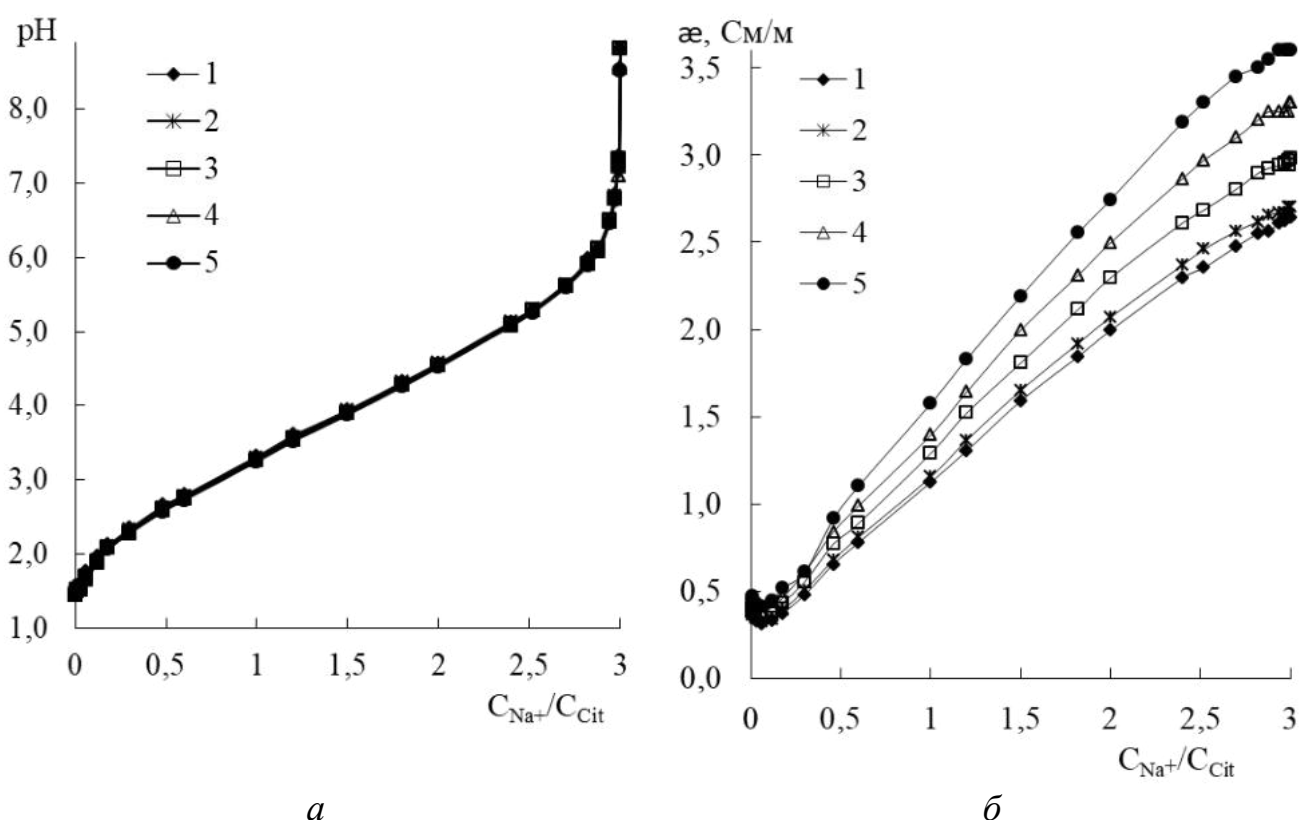


Рис. Г.1. Криві залежностей рН (а) та питомої електропровідності (б) від співвідношення C_{Na^+}/C_{Cit} системи $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ [118]. $C_{Cit} = 1,0$ моль/л. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

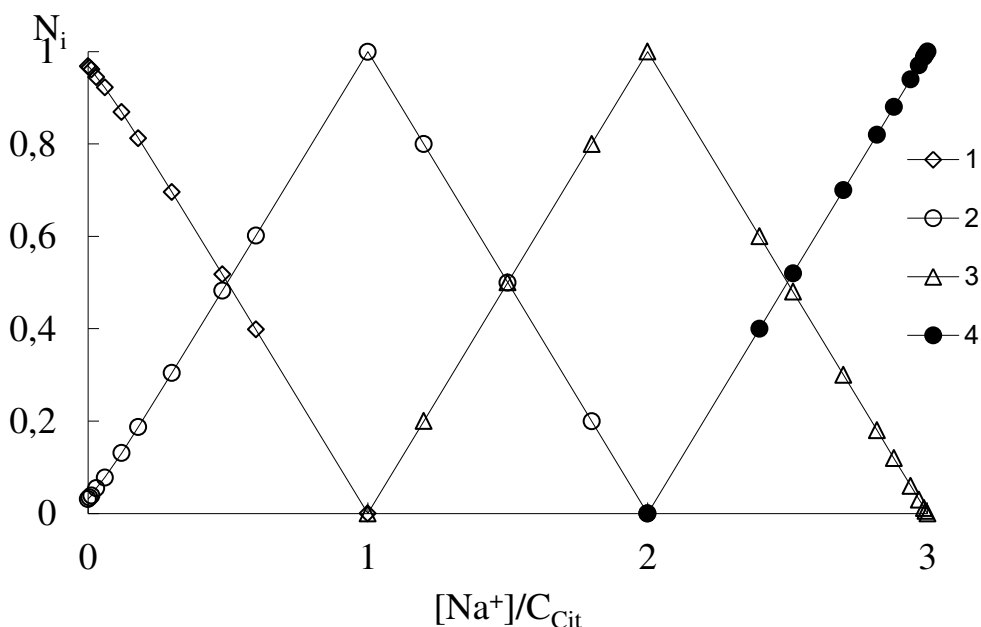


Рис. Г.2. Співвідношення різних форм компонентів у системі $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ залежно від $[Na^+]/C_{Cit}$ при 293 К. $C_{Cit} = 1,0$ моль/л. N_i – мольна частка [118]. $N_1 = \frac{[H_3Cit]}{C_{Cit}}$; $N_2 = \frac{[H_2Cit^-]}{C_{Cit}}$; $N_3 = \frac{[HCit^{2-}]}{C_{Cit}}$; $N_4 = \frac{[Cit^{3-}]}{C_{Cit}}$.

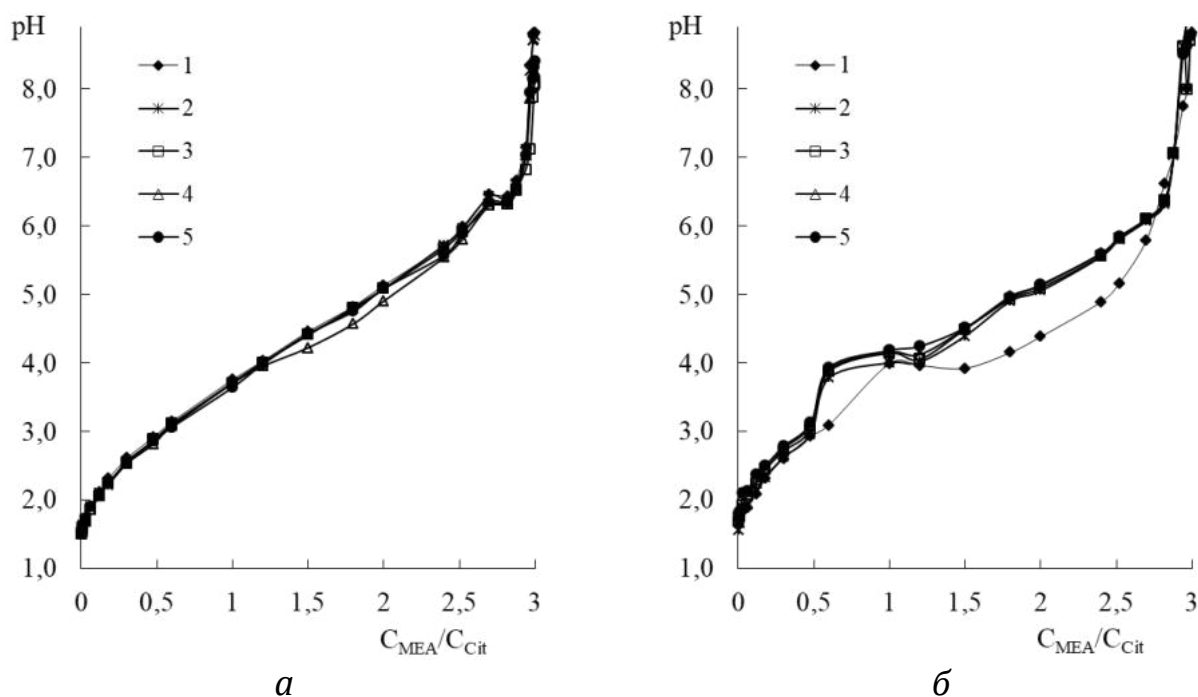


Рис. Г.3. Криві залежностей рН від співвідношення $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$.

Системи: MEA – H₃Cit – H₂O (а); H₃Cit – MEA – H₂O (б).

$C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л. Т, К: 293 – 1; 298– 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5. [123]

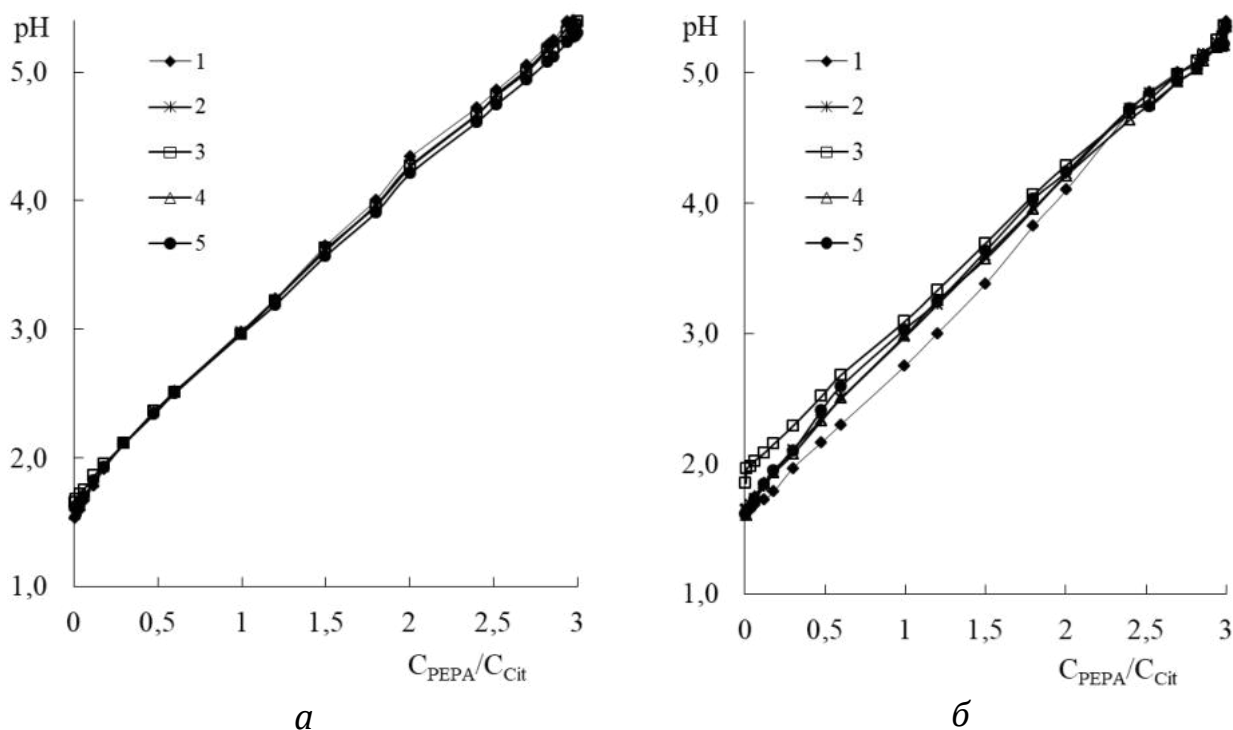


Рис. Г.4. Криві залежностей рН від співвідношення $C_{\text{PIPA}}/C_{\text{Cit}}$.

Системи: PIPA – H₃Cit – H₂O (а); H₃Cit – PIPA – H₂O (б).

$C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л. Т, К 293 – 1; 298– 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5. [123]

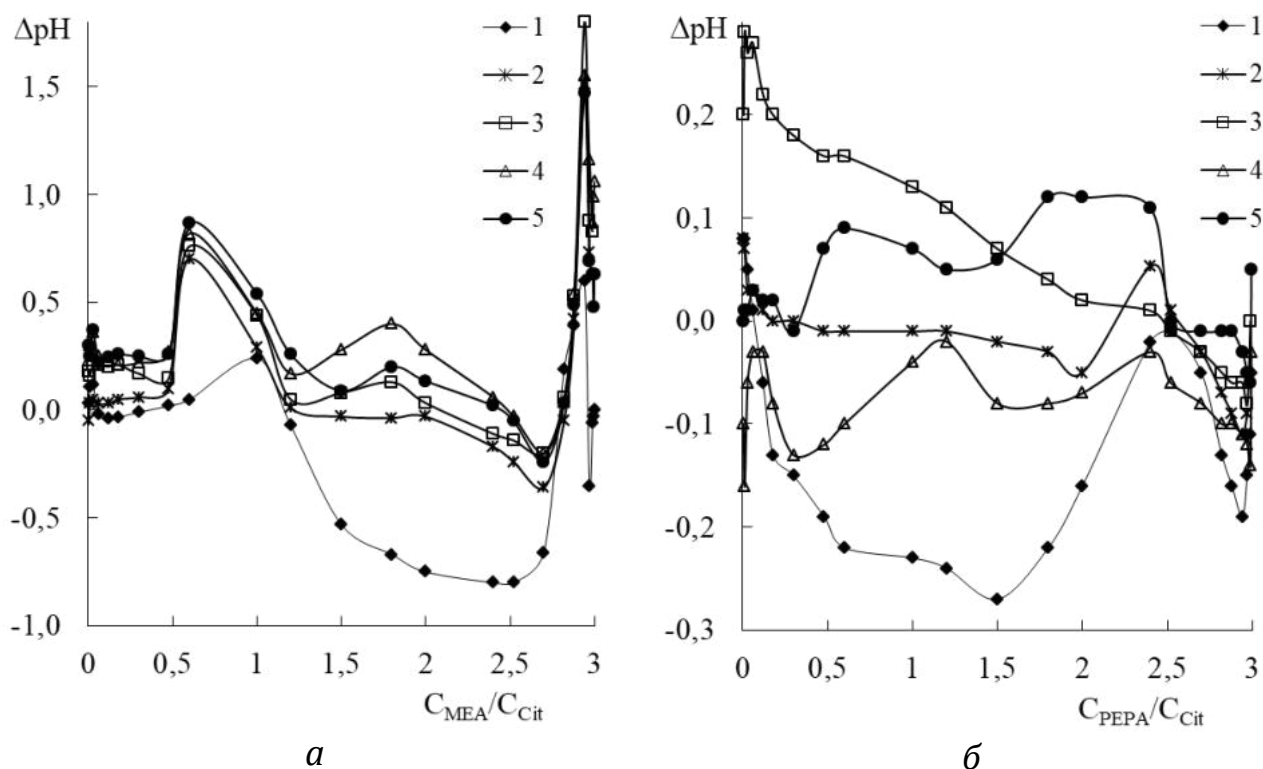


Рис. Г.5. Криві залежностей ΔpH від співвідношення C_{MEA}/C_{Cit} (а) або C_{PEPA}/C_{Cit} (б).

$$\Delta pH = pH(H_3Cit-MEA-H_2O) - pH(MEA-H_3Cit-H_2O) \quad (a)$$

$$\Delta pH = pH(H_3Cit-PEPA-H_2O) - pH(PEPA-H_3Cit-H_2O) \quad (б).$$

$C_{Cit} = 1,0$ моль/л. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5. [123]

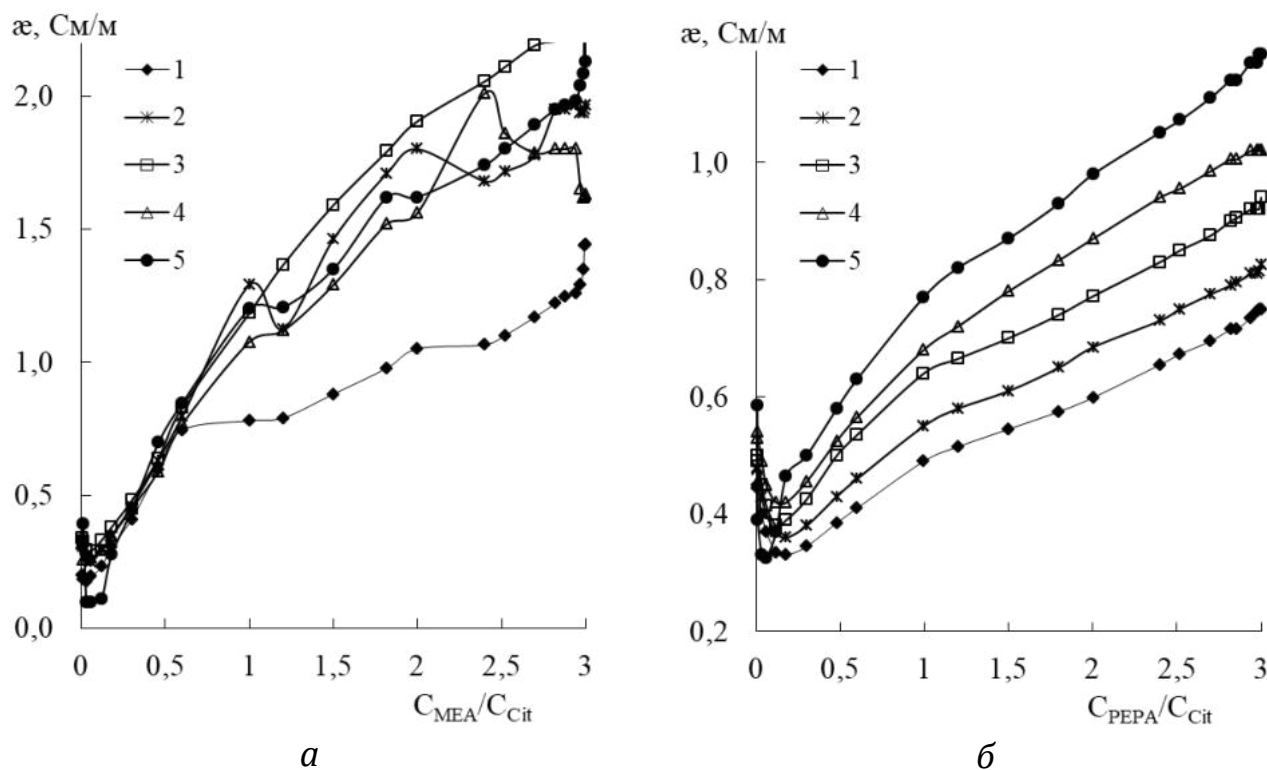
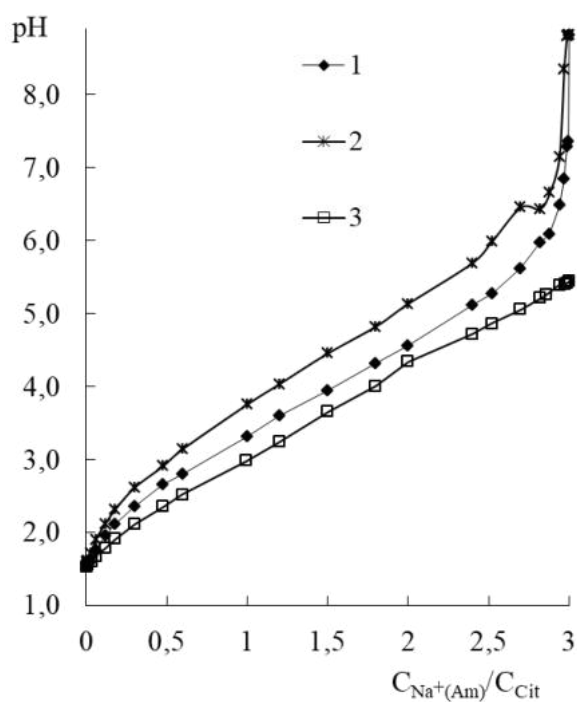
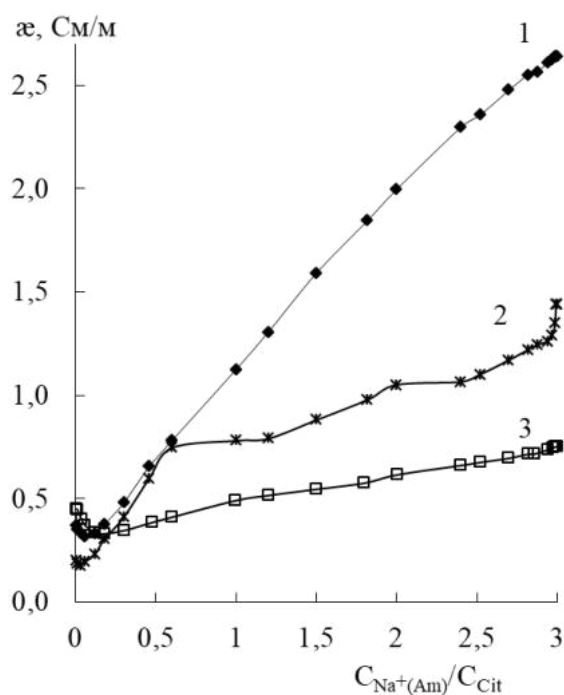


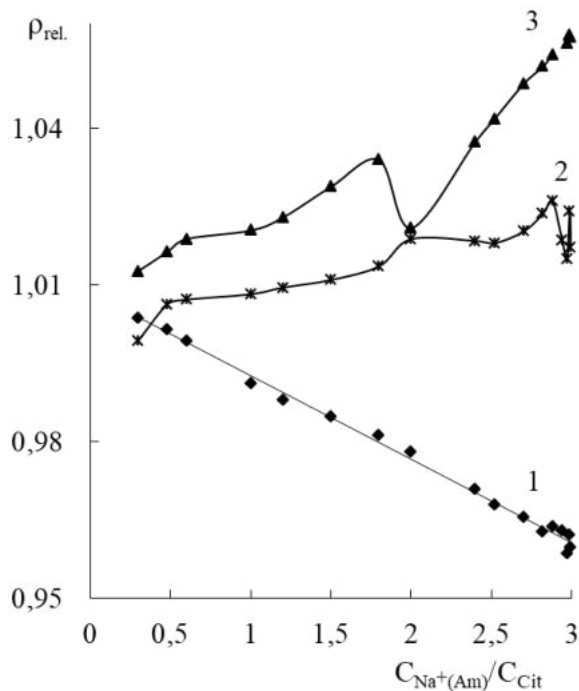
Рис. Г.6. Криві залежностей питомої електропровідності від співвідношення C_{MEA}/C_{Cit} (C_{PEPA}/C_{Cit}) в системах: MEA – H_3Cit – H_2O (а) та PEPA – H_3Cit – H_2O (б).
 $C_{Cit} = 1,0$ моль/л. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5. [123]



a



б



в

Рис. Г.7. Криві залежностей рН (а), питомої електропровідності (б) та відносної густини* (в) від співвідношення $C_{Na^+(Am)}/C_{H_3Cit}$ систем $HO_3C_3H_4(COONa)_3 - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (1), $NH_2CH_2CH_2OH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (2) та $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (3) при 293 К. $C_{Cit} = 1,0$ М
* $\rho_{rel.}$ – відношення густини дослідженого розчину до 1,0 моль/л розчину H_3Cit [123].

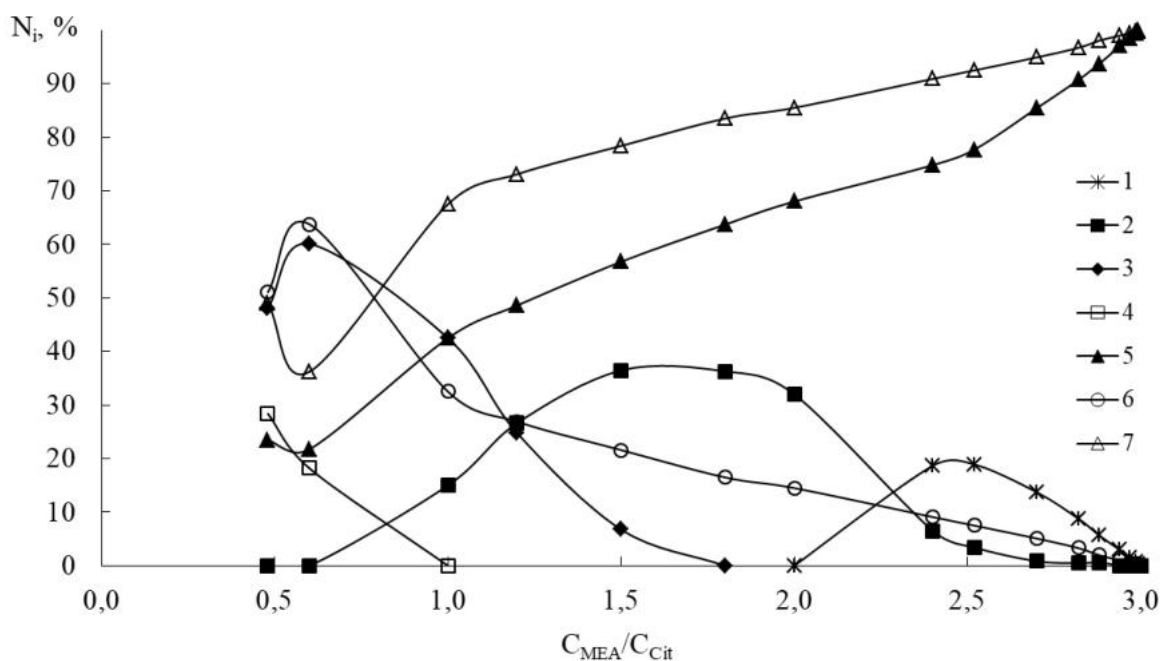


Рис. Г.8. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{HOOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$ при 293 К.

$C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л. N_i – мольна частка.

$$N_1 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_2 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_3 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\text{Cit}}}; N_4 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\text{Cit}}}; N_5 = \frac{C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{Va}}}{C_{\text{Cit}}};$$

$$N_6 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{C_{\text{MEA}}}; N_7 = \frac{C_{\text{IIa}} + 2 \cdot C_{\text{IIIa}} + 2 \cdot C_{\text{IVa}} + 3 \cdot C_{\text{Va}}}{C_{\text{MEA}}}.$$

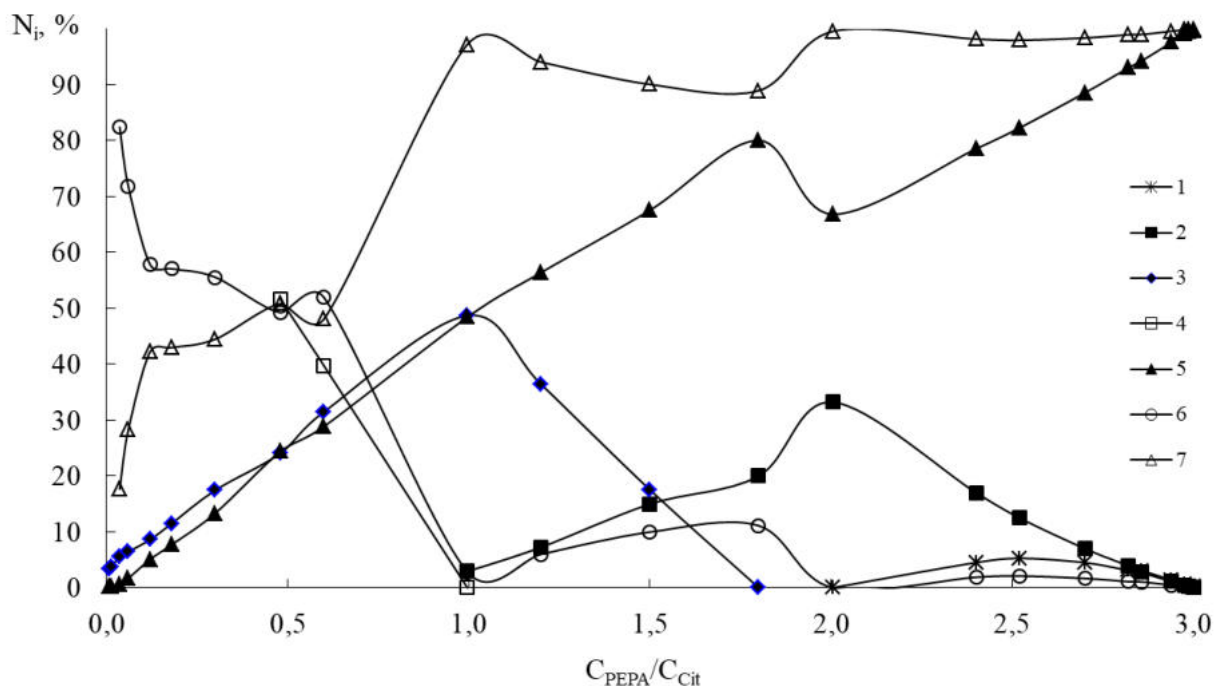


Рис. Г.9. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H}$ – $\text{HO}_3\text{N}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $C_{\text{PEPA}}/C_{\text{Cit}}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л. N_i – мольна частка [123].

$$N_1 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_2 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_3 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\text{Cit}}}; N_4 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\text{Cit}}}; N_5 = \frac{(k+1)(C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIIb}} + C_{\text{Vb}})}{C_{\text{Cit}}};$$

$$N_6 = \frac{[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_k\text{H}]^{k+1}}{C_{\text{PEPA}}}; N_7 = \frac{C_{\text{Ib}} + 2 \cdot C_{\text{IIIb}} + 3 \cdot C_{\text{Vb}}}{C_{\text{PEPA}}}.$$

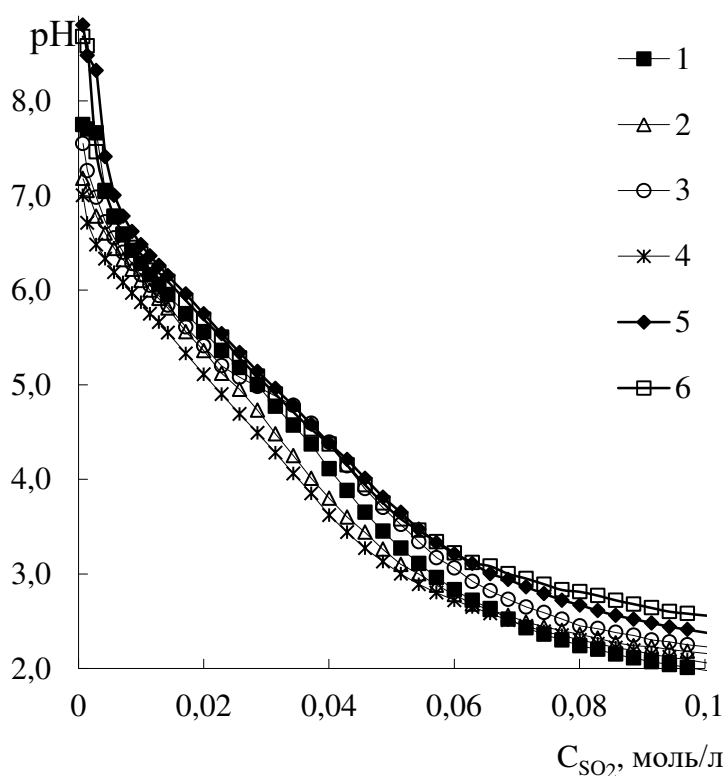


Рис. Г.10. Інтегральні рН-метричні криві титрування водного 0,1 моль/л розчину Na_3Cit газоподібним SO_2 [21].
Т, К: 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 298 – 4; 303 – 5; 313 – 6.

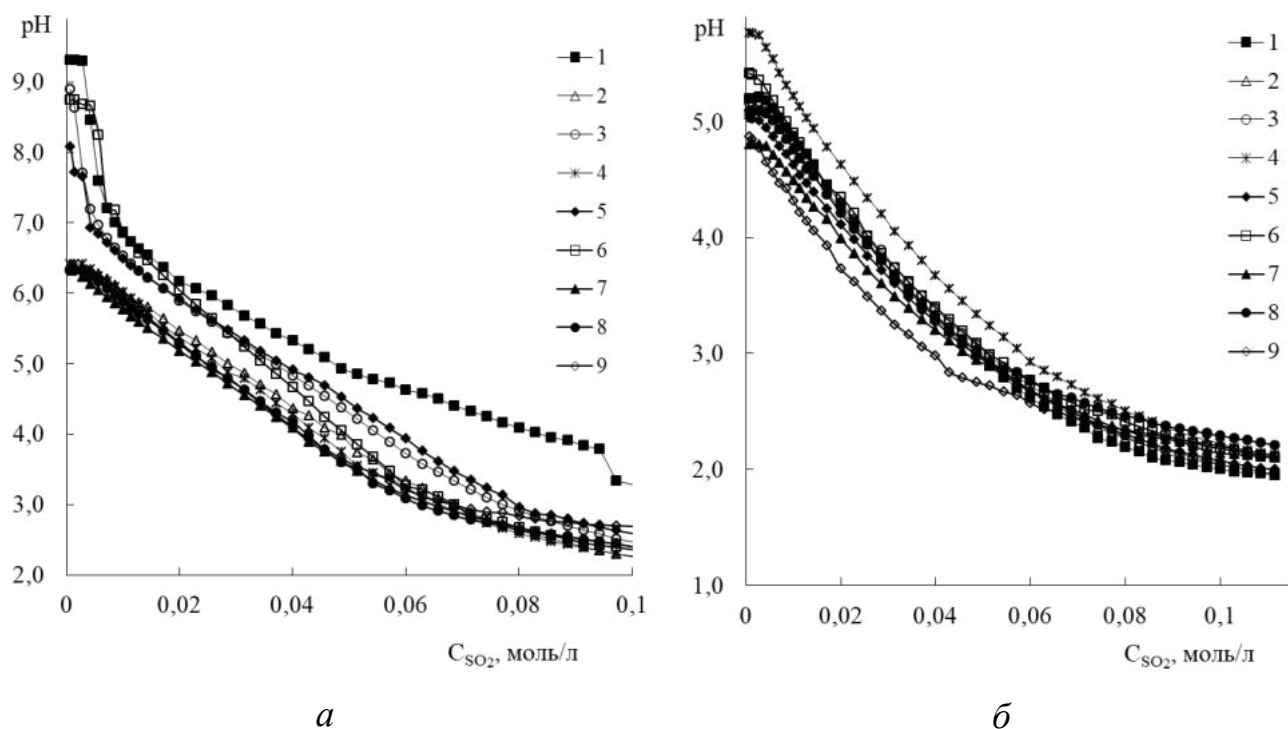


Рис. Г.11. Інтегральні рН-метричні криві титрування водних 0,1 моль/л розчинів $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (а) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ (б) газоподібним SO_2 [21].

Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

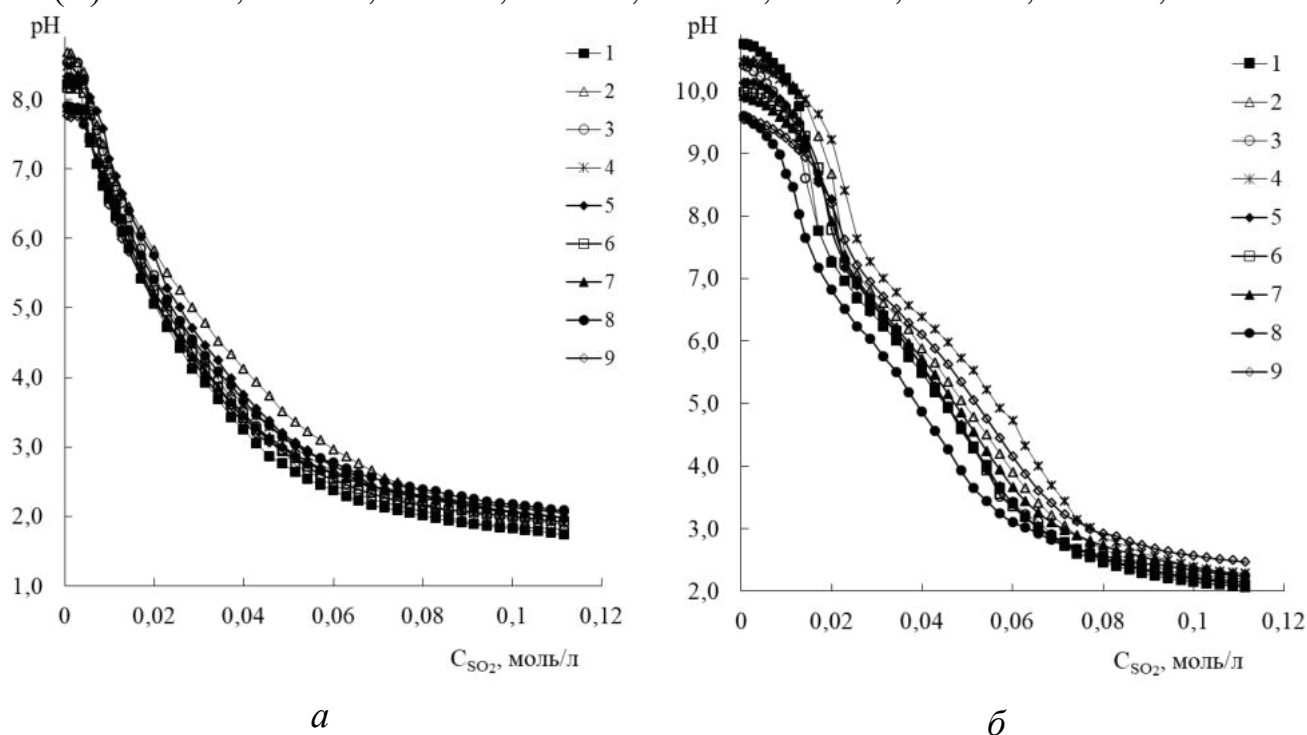


Рис. Г.12. Інтегральні рН-метричні криві титрування буферних розчинів $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ (а) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit} - 3\text{PERA} - \text{H}_2\text{O}$ (б) газоподібним SO_2 [УСНІ].

$C_{\text{MEA}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{MEA}} : C_{\text{Cit}} = 6,0 : 1,0$; $C_{\text{PERA}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{PERA}} : C_{\text{Cit}} = 6,0 : 1,0$.
Т, К: 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

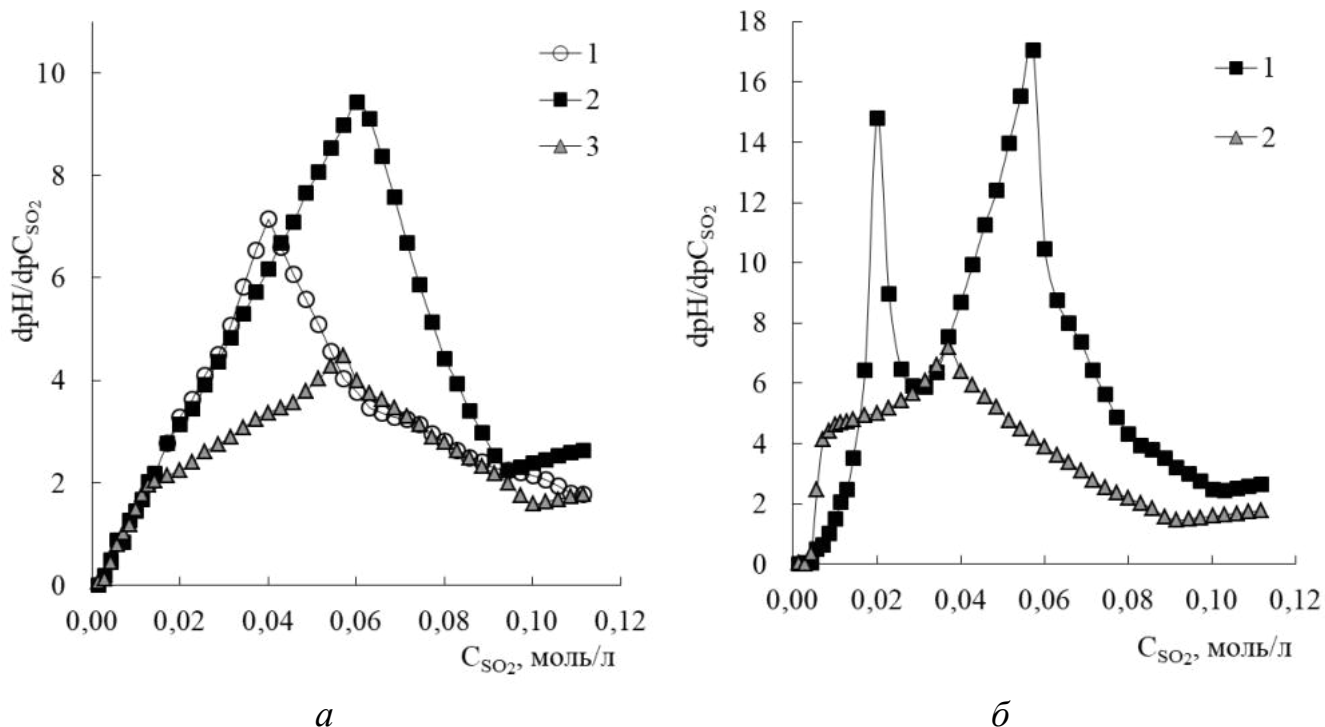


Рис. Г.13. Диференційні рН-метричні криві титрування водних розчинів Na_3Cit (1а), $(MEAN)_3Cit$ (2а), $(PERAN)_3Cit$ (3а) та буферних розчинів $(MEAN)_3Cit - 3MEA - H_2O$ (1б) та $(PERAN)_3Cit - 3PERA - H_2O$ газоподібним SO_2 при 298 К [21].

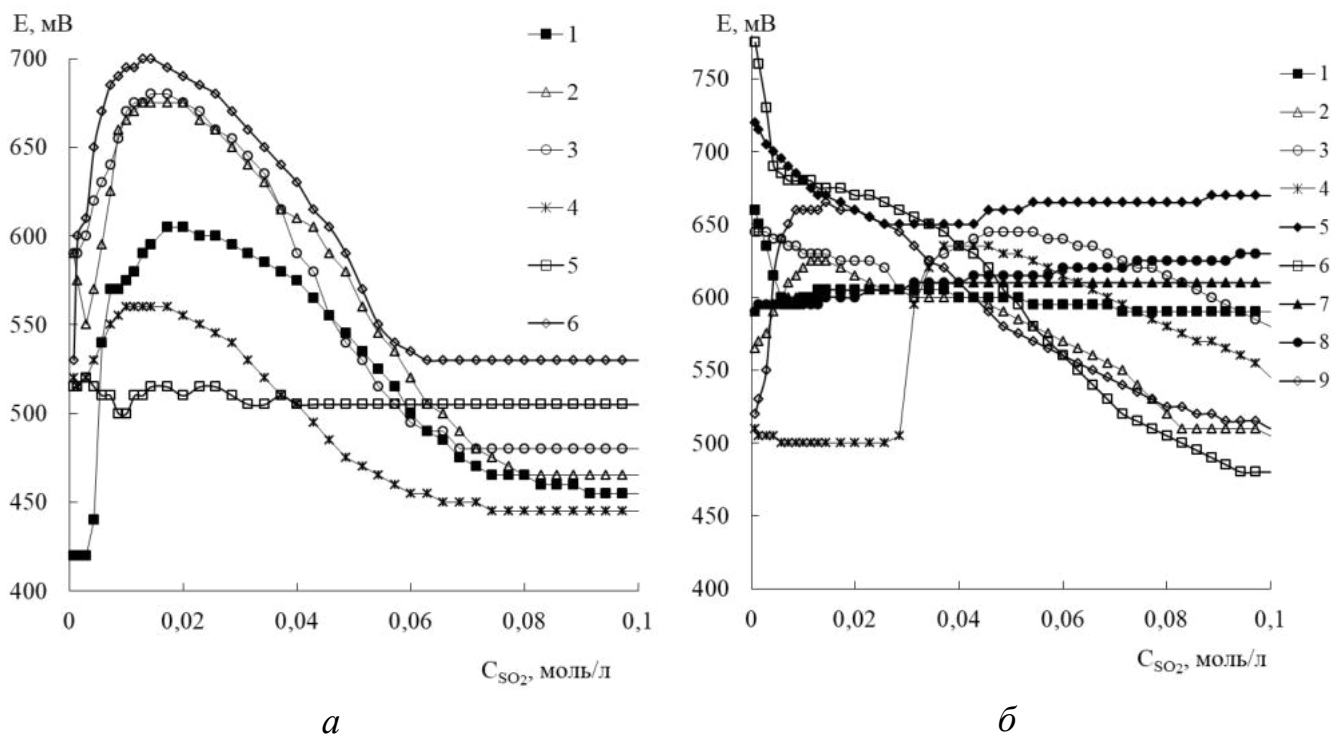


Рис. Г.14. Редокс-метричні криві титрування водних 0,1 моль/л розчинів Na_3Cit (а) та $(MEAN)_3Cit$ (б) газоподібним SO_2 [21].
Т, К: 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 298 – 4; 303 – 5; 313 – 6.

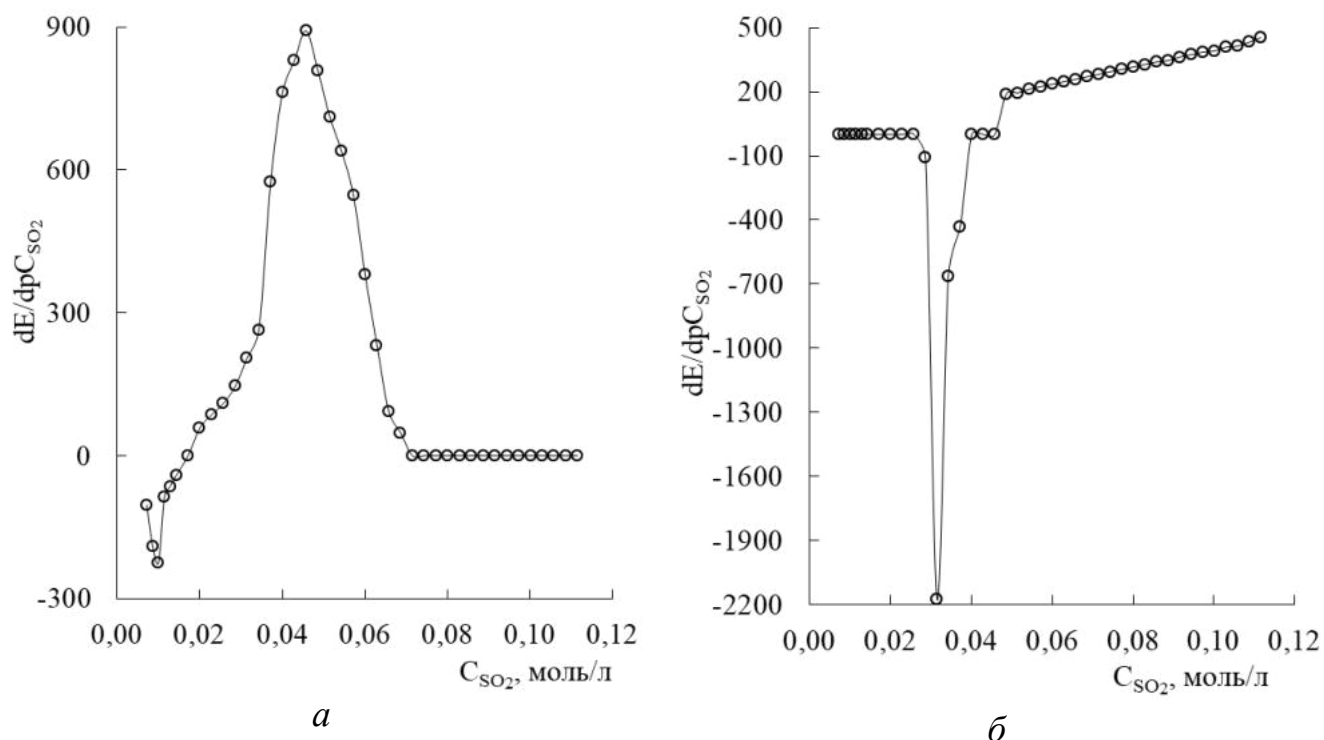


Рис. Г.15. Диференційні редокс-метричні криві титрування водних 0,1 моль/л розчинів Na_3Cit (а) та $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (б) газоподібним SO_2 при 288 (б) та 293 (а) К [21].

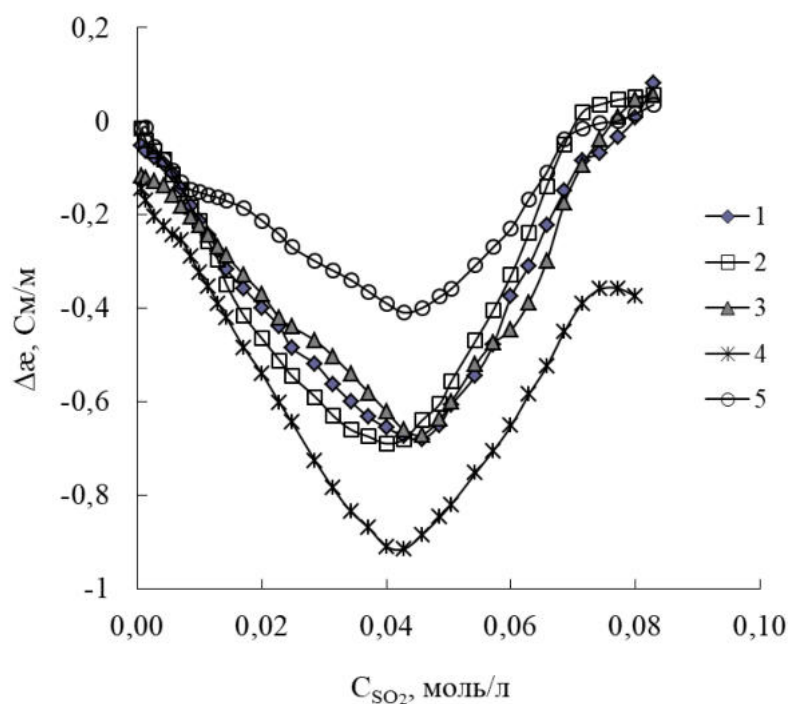


Рис. Г.16. Кондуктометричні криві титрування водного 0,1 моль/л розчину Na_3Cit газоподібним SO_2 [УСН]. Т, К: 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 303 – 4; 313 – 5.

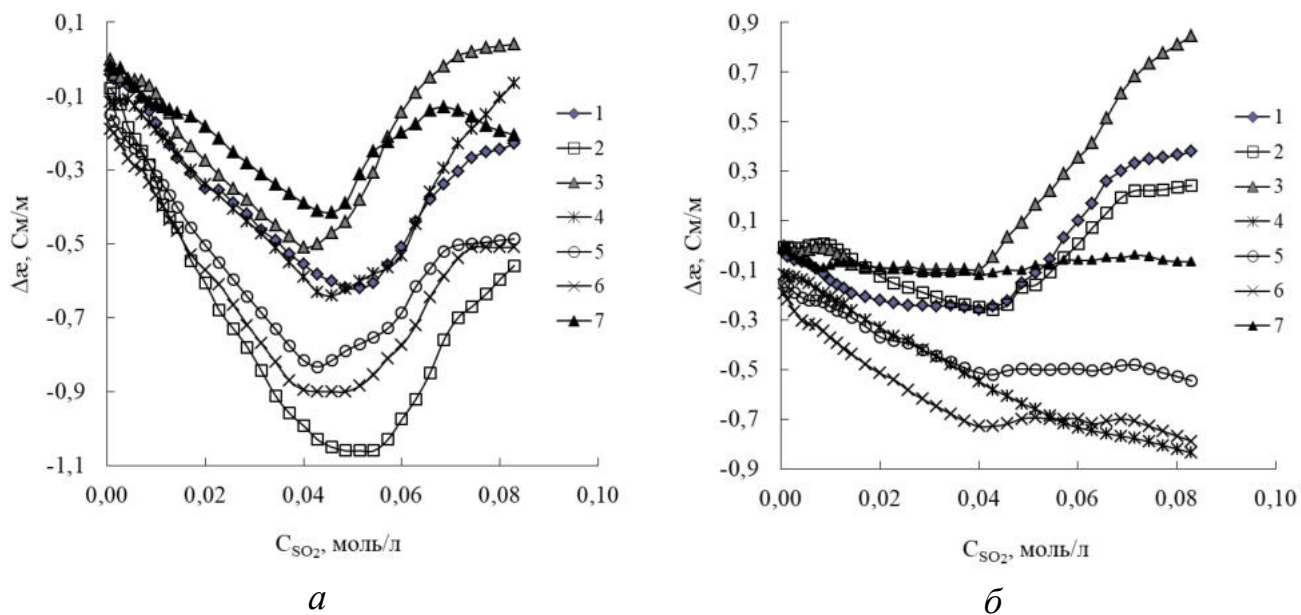


Рис. Г.17. Кондуктометричні криві титрування водних 0,1 моль/л розчинів $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (а) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ (б) газоподібним SO_2 . [21]
 Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

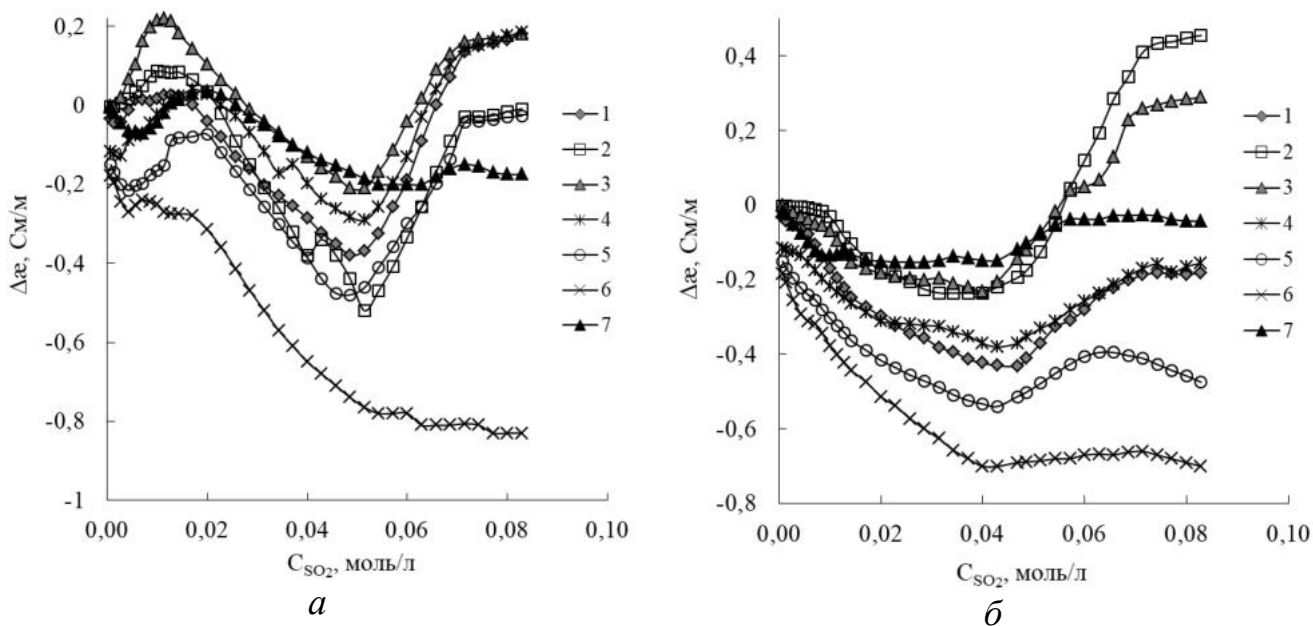


Рис. Г.18. Кондуктометричні криві титрування буферних розчинів $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ – 3МЕА – H_2O (а) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ – 3РЕРА – H_2O (б) газоподібним SO_2 [21].
 Т, К: 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

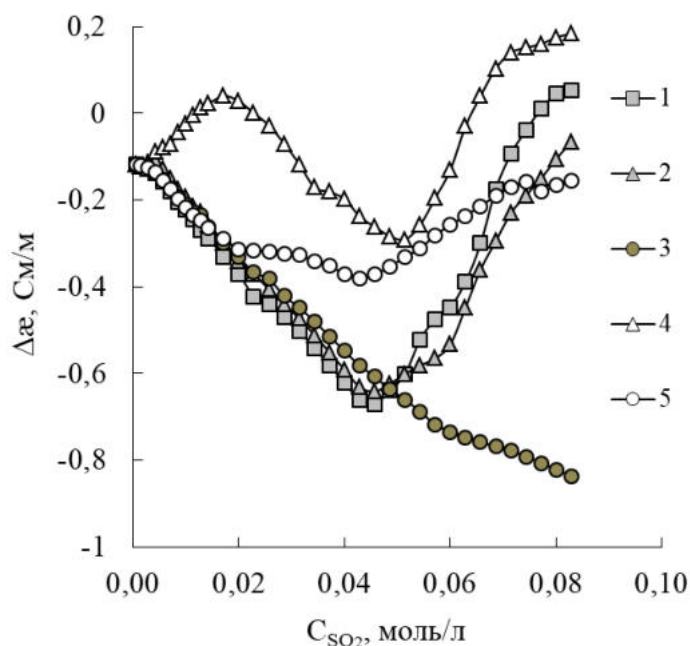


Рис. Г.19. Кондуктометричні криві титрування водних 0,1 моль/л розчинів Na_3Cit (1), $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (2), $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ (3), $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{ЗМЕА} - \text{H}_2\text{O}$ (4) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit} - \text{ЗРЕРА} - \text{H}_2\text{O}$ (5) газоподібним SO_2 при 293 К [21].

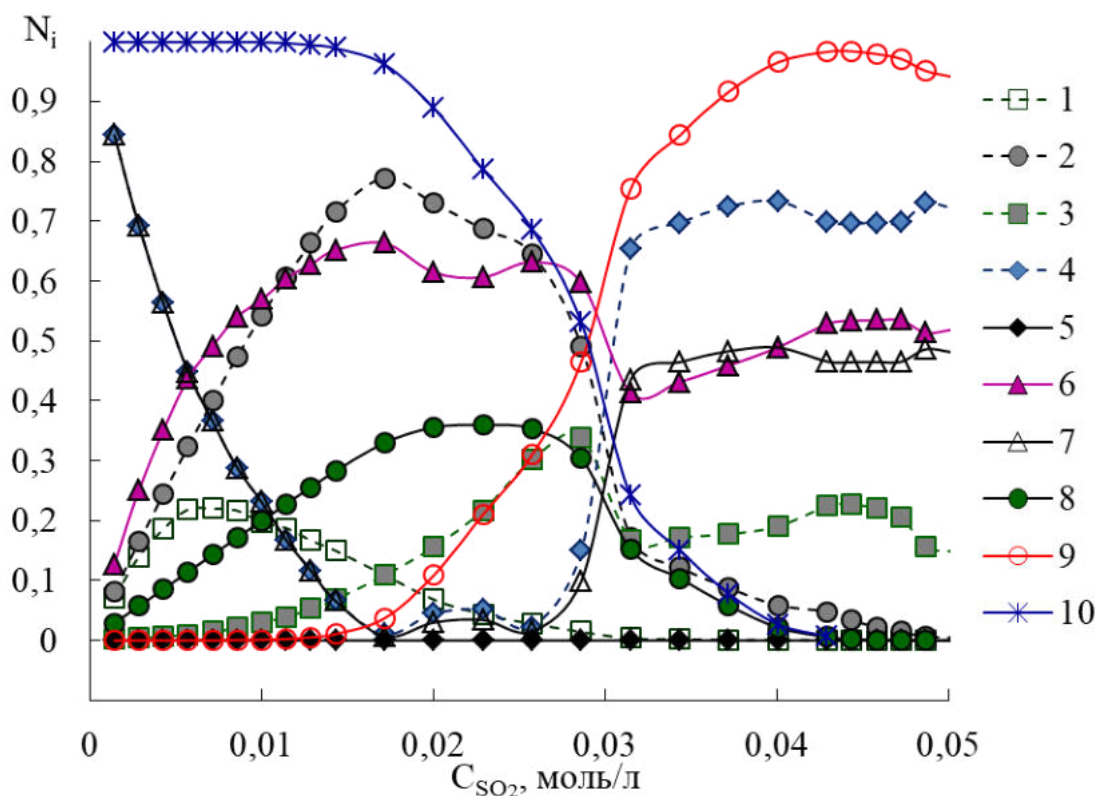


Рис. Г.20. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у розчинах $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ залежно від C_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка Cit^{3-} (1), HCit^{2-} (2), H_2Cit^- (3), $C_{\text{IIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{Va}}$ (4, 7), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5), $\text{N}^+ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6), C_{IS} (8, 10), HSO_3^- (9) відносно загального вмісту цитратів (1–4), азоту (5–8) та сірки (9, 10) [21].

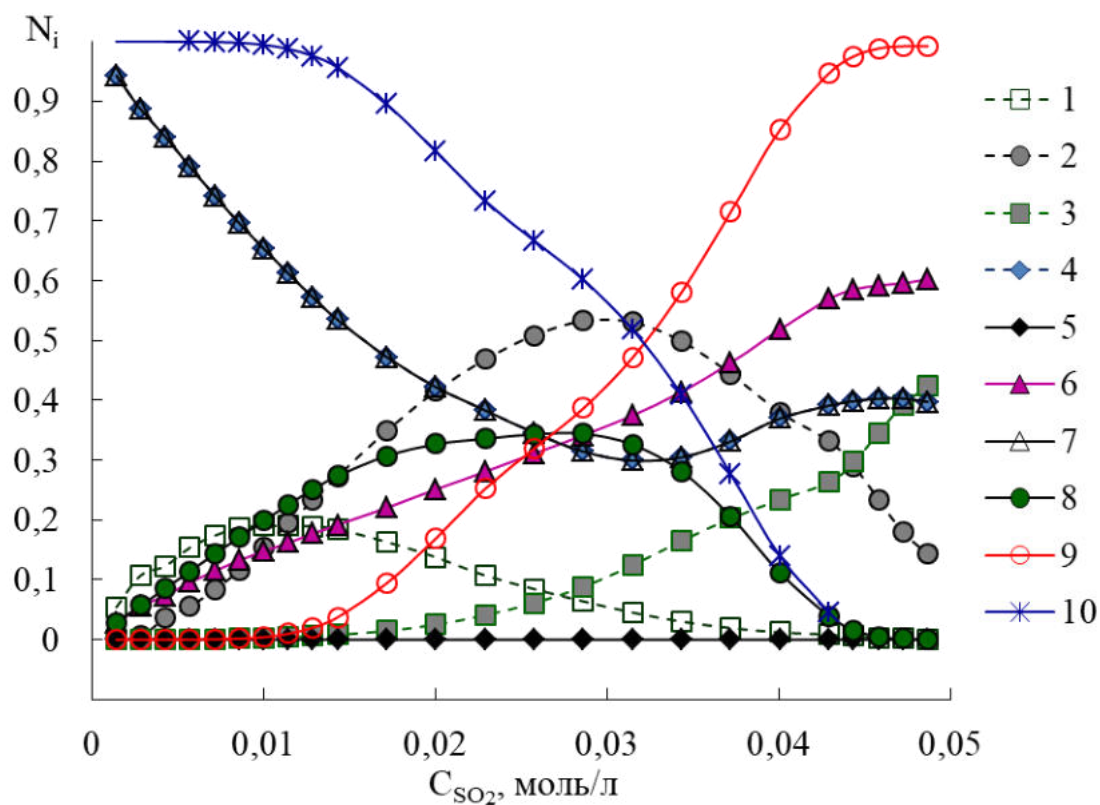


Рис. Г.21. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у розчинах $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - 3\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ залежно від C_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка Cit^{3-} (1), HCit^{2-} (2), H_2Cit^- (3), C_{Va} (4, 7), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5), $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6), C_{IS} (8, 10), HSO_3^- (9) відносно загального вмісту цитратів (1–4), азоту (5–8) та сірки сірки (9, 10) [21].