

Е. Г. Косандрович, П. В. Нестеронк, Л. Н. Шаченкова, академик В. С. Солдатов

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ С АМИНОДИАЦЕТАТНЫМИ ГРУППАМИ

Аннотация. Аминированием полиакрилонитрильного волокна Нитрон С полиаминами с числом повторяющихся звеньев 1–5 и их последующим алкилированием монохлоруксусной кислотой получены полиамфолиты, содержащие в своей структуре аминодицетатные группы. Получены экспериментальные результаты потенциометрического титрования и сорбции противоионов поддерживающего электролита (KCl) синтезированными ионитами, которые позволили определить параметры кислотности функциональных групп: в полиамфолитах обнаруживается присутствие четырех видов катионообменных и двух видов анионообменных групп, установлена последовательность их нейтрализации в процессе титрования.

Ключевые слова: волокнистый ионит, сорбция, потенциометрическое титрование, параметры кислотности

Для цитирования: Кислотно-основные свойства волокнистых полиамфолитов с аминодицетатными группами / Е. Г. Косандрович [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 300–307. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-300-307>

Evgenii G. Kosandrovich, Petr V. Nesteronok, Larisa N. Shachenkova, Academician Vladimir S. Soldatov

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

ACID-BASE PROPERTIES OF FIBROUS POLYAMPHOLYTES WITH AMINODIACETIC FUNCTIONAL GROUPS

Abstract. Polyampholytes, containing aminodiacetic functional groups, on the base of polyacrylonitrile fiber Nitron C were obtained by the amination reaction of nitrile groups with polyamines (number of repeating units from 1 to 5) and subsequent alkylation with monochloroacetic acid. The experimental results of potentiometric titration and sorption of supporting electrolyte (KCl) ions by synthesized ion exchangers were obtained, which made it possible to determine the acidity parameters of functional groups: the presence of four types of cation exchange and two types of anion exchange groups was detected in polyampholytes, the sequence of their neutralization in the titration process was established.

Keywords: fibrous ion exchanger, sorption, potentiometric titration, acidity parameters

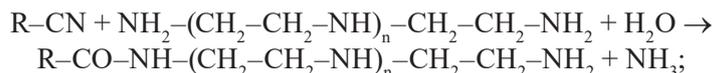
For citation: Kosandrovich E. G., Nesteronok P. V., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Acid-base properties of fibrous polyampholytes with aminodiacetic functional groups. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 3, pp. 300–307 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-300-307>

Введение. Полиамфолиты пространственного строения – мало изученный тип полиэлектролитов. Количество, тип и способность к протонизации функциональных групп определяют их сорбционные свойства по отношению к комплексобразующим катионам в водных растворах и летучим примесям кислотного и основного типов в воздухе. Присутствие в полиамфолитах аминодикарбоксильной группы $R-CH_2N(CH_2COOH)_2$ обуславливает их высокую селективность по отношению к двухвалентным ионам, в особенности ионам тяжелых и переходных металлов. Наличие в этих материалах свободных карбоксильных и аминогрупп обеспечивает их высокое набухание при различных рН контактирующего раствора, а волокнистая форма определяет высокую скорость сорбционных процессов на этих сорбентах. Это уникальное сочетание свойств способствовало тому, что хелатный сорбент этого типа ФИБАН Х-1 нашел применение при очистке воды от следовых количеств ионов тяжелых металлов и используется в качестве сорбента для концентрирования этих ионов при аналитическом определении [1]. Вопросам количественного описания кислотно-основных групп полиэлектролитов уделяется довольно большое

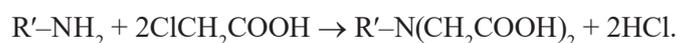
внимание [2–6]. Общий подход к решению этой проблемы был предложен в [7] и будет использован в настоящей работе для описания кислотно-основных свойств аминокарбоксильных полиамфолитов с аминодиацетатными группами.

Экспериментальная часть. *Синтез ионитов.* Полиамфолиты, изученные в работе, получали из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна Нитрон С в две стадии:

1. Аминирование нитрильных групп ПАН волокна водными растворами полиаминов¹: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, где $n = 0$ (этилендиамин (ЭДА)), 1 (диэтилентриамин (ДЭТА)), 2 (триэтилететраамин (ТЭТА)), 3 (тетраэтиленпентаамин (ТЭПА)), 4 (пентаэтиленгексаамин (ПЭГА)). Основные реакции, протекающие на данной стадии – аминирование и гидролиз:



2. Алкилирование полученных анионитов (в дальнейшем будем называть их базовыми ионитами) водным раствором монохлоруксусной кислоты по реакции



Возможно также образование моноаминоацетатных групп в боковых цепях полиамиона:



Детальные условия синтеза полиамфолитов описаны в [8].

Определение обменной емкости и параметров кислотности. Для изучения кислотно-основных свойств полученные образцы переводили в H^+-Cl^- форму обработкой в колоночных условиях 0,5н раствором соляной кислоты, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 3,2-3,5$. После отмывки полученные образцы сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянного веса. Содержание воды в воздушно-сухом ионите определяли гравиметрически по потере массы после высушивания в течение 4 ч при температуре 105 ± 5 °С.

Обменную емкость (E) определяли титриметрически: навеска образца массой 0,2–0,3 г заливалась 20 мл 0,1н раствора NaOH на фоне 1н NaCl (катионообменная емкость, E_a) или 0,1н раствора HCl на фоне 1н NaCl (анионообменная емкость, E_b) и выдерживалась в течение времени, гарантирующего наступление равновесия (~16 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбиралась аликвота раствора и титровалась раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотно-основному индикатору (бромфеноловый синий, pH перехода 3,0–4,6). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид ионов в образце, вытесняя его 0,1н раствором HNO_3 и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии индикатора (дифенилкарбазон) [9]. Обменная емкость рассчитывалась из количества титранта, пошедшего на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид ионов в образце. Ошибка в определении E_a и E_b составляет $\pm 0,05$ м-экв/г.

Кислотно-основные свойства изучены методом потенциометрического титрования, изложенным в [10], с использованием многих навесок на фоне 1М KCl . В герметичные сосуды помещали отдельные навески ионита массой 0,5 г, заливали 30 мл 1М раствора KCl и определенное количество 1М раствора титранта – KOH или HCl . Сосуды плотно закрывали крышками, чтобы избежать попадания углекислого газа из воздуха. Равновесие устанавливалось в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Затем ионит отделяли от раствора центрифугированием в течение 20 мин при 4000 об/мин. С помощью стеклянного электрода на pH -метре Hanna (модель $\text{pH} 213$) определяли pH раствора. Сорбированные ионитом ионы K^+ и Cl^- элюировали 0,1н раствором азотной кислоты. В собранном элюате содержание вытесненных ионов хлора определяли мерку-

¹ Способ получения волокнистого полиамфолита: пат. 15904 Респ. Беларусь: МПК С 08 J 5/20 (2006.01), D 01 F 11/06 (2006.01) / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Д. Е. Мицкевич, А. В. Жилинская, Е. М. Полховский, дата публ.: 30.06.2012.

риметрическим методом [9], а ионов калия – методом капиллярного электрофореза на приборе КАПЕЛЬ104Т. Способ интерпретации полученных результатов и разделения ионообменных групп на отдельные виды по их кислотной силе подробно изложен в [7].

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 для базовых ионитов и продуктов их алкилирования приведена суммарная ионообменная емкость по катионообменным и анионообменным группам.

Т а б л и ц а 1. Ионообменная емкость полученных аминодиацетатных полиамфолитов и их базовых ионитов

Table 1. Ion exchange capacity of synthesized aminodiacetic polyamfolytes and its base ion exchangers

| Аминодиацетатный ионит Aminodiacetic ion exchanger | | Базовый ионит Base ion exchanger | | |
|---|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------|
| E_a , м-экв/г | E_b , м-экв/г | E_a , м-экв/г | E_b , м-экв/г | Аминирующий агент |
| 5,9 | 2,6 | 2,2 | 4,5 | ЭДА |
| 3,9 | 2,4 | 1,5 | 4,1 | ДЭТА |
| 3,6 | 1,8 | 1,4 | 3,8 | ТЭТА |
| 3,9 | 1,9 | 1,1 | 4,7 | ТЭПА |
| 3,8 | 2,0 | 1,1 | 4,9 | ПЭГА |

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 1, следует, что суммарная анионная емкость базовых ионитов мало зависит от молекулярной массы аминирующего агента и составляет 3,8–4,9 м-экв/г, что обусловлено, вероятно, компенсацией увеличивающегося количества аминогрупп в ионите возрастанием его массы в результате аминирования. Катионная емкость уменьшается от ЭДА к ПЭГА от 2,2 до 1,1 м-экв/г, поскольку масса продукта аминирования возрастает, а количество карбоксильных групп остается одинаковым в расчете на массу исходного ПАН волокна.

В процессе второй стадии модификации происходит образование, кроме диаминоацетатных, карбоксильных и, возможно, моноаминоацетатных групп. Их количество нельзя контролировать априорным заданием условий синтеза. При алкилировании всех исходных анионитов суммарная катионная емкость возрастает на 2,2–2,8 м-экв/г.

В качестве объекта для детального рассмотрения результатов потенциометрического титрования нами выбраны иониты, полученные аминированием ПАН волокна диэтилентриамином

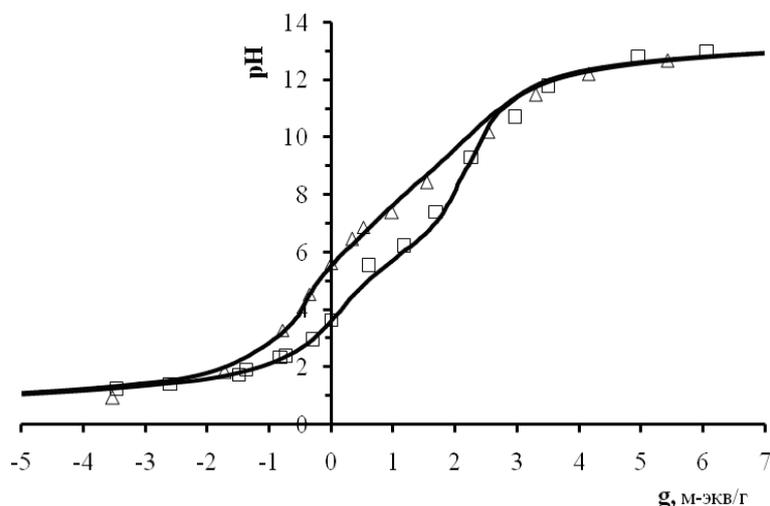


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования аминодиацетатного полиамфолита (\square) и базового ионита, полученного с использованием ДЭТА (\triangle): обменная емкость ионитов приведена в табл. 1; концентрация фоновго электролита (KCl) = 1 М; символы – экспериментальные данные; кривые рассчитаны по параметрам кислотности (табл. 2), как описано в [7]

Fig. 1. Potentiometric titration curves of aminodiacetic polyamfolyte (\square) and base ion exchanger synthesized with DETA (\triangle): the exchange capacity of ion exchangers is given in table 1; concentration of supporting electrolyte (KCl) = 1 M; symbols – experimental data; the curves were calculated according to the acidity parameters (table 2) as described in [7]

(базовый ионит) и аминодиацетатный полиамфолит, полученный его алкилированием монохлоруксусной кислотой. На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования указанных материалов. Титрование Н/ОН-форм ионитов проводилось растворами КОН (область положительных значений оси абсцисс g , м-экв/г) и HCl (область отрицательных значений оси абсцисс g , м-экв/г) с использованием раствора нейтрального фонового электролита 1 М KCl.

В интервале pH 2–9 кривая титрования аминодиацетатного полиамфолита расположена ниже кривой титрования базового анионита, что свидетельствует о накоплении в нем кислотных групп. Кривая титрования имеет две визуально различимые вертикальные точки перегиба, хотя из условий синтеза очевидно, что количество типов функциональных групп в этом полиамфолите больше. Отсутствующие на кривой точки эквивалентности, неразрешенные в виде точек перегиба, могут быть найдены с использованием ранее разработанной теории [10–12] и компьютерной программы [13], позволяющей представить общую зависимость $\text{pH} = f(g)$ в виде суммы зависимостей $\text{pH} = f(g_i)$ для каждой присутствующей в полиамфолите группы i . Связь pH раствора нейтрального фонового электролита со степенью нейтрализации каждой ионообменной группы полиамфолита описывается аппроксимирующим уравнением

$$\text{pH} = pK_i + \Delta pK_i (x_i - 1/2) + b_i \lg C_m,$$

в котором x_i – ионная доля обменных мест (степень заполнения групп типа i противоионом титранта); константы pK_i , ΔpK_i и b_i называются параметрами кислотности. По физическому смыслу, pK_i является константой равновесия обмена противоионов K^+ или Cl^- на ионы H^+ или OH^- в зависимости от того, является группа кислотной или основной. Величина pK_i является коэффициентом равновесия этих обменных равновесий, линейно зависящая от x_i и логарифма концентрации противоиона титранта ($\lg C_m$).

Параметры кислотности определяются путем их подбора так, чтобы расчетная и экспериментальная кривые титрования ионита совпали (рис. 1). Зная параметры кислотности можно рассчитать кривую титрования каждого типа кислотных и основных групп в ионите. Эта информация прямо показывает, сколько ионов титранта находится на группе i при заданном pH, т. е. g_i (количество м-экв иона титранта, заполняющее емкость каждого типа ионообменных групп). Общую зависимость $g = f(\text{pH})$ находят, суммируя g_i для каждого значения pH.

Однако этой информации недостаточно для полного описания процессов поглощения катионов и анионов полиамфолитом, так как кривая титрования не позволяет различить в каких областях pH происходит поглощение катионов, а в каких анионов. В [4] был предложен простой и надежный способ получения такой информации. Он заключается в том, чтобы экспериментально определить количество катиона и аниона, сорбированного полиамфолитом в каждой точке кривой потенциометрического титрования.

В табл. 2 представлены результаты определения кислотно-основных свойств ионообменных групп всех исследованных ионитов; на рис. 2 – экспериментальные и расчетные зависимости величин сорбции противоионов K^+ и Cl^- аминодиацетатным полиамфолитом на основе ДЭТА от pH равновесного раствора.

Кривые сорбции противоионов позволили надежно отнести ионообменные группы к катионо- или анионообменному типам. Результат отнесения особенно интересен тем, что имеет место процесс одновременной сорбции катиона и аниона в одной и той же области pH. На рис. 2 видно, что такой эффект наблюдается при $\text{pH} = 2,0\text{--}6,0$. Сорбционная емкость по ионам K^+ и Cl^- составляет $\sim 0,5$ м-экв/г по каждому компоненту, что может представлять практический интерес при обессоливании воды различного назначения.

Используя экспериментальные данные работ [5; 6; 14] по потенциометрическому титрованию заведомо монофункциональных ионитов с аминодиацетатными группами нами были рассчитаны pK_a карбоксильных групп в составе аминодиацетатных групп, которые оказались равны 3,5 и 9,8. Атом азота, как анионообменный центр в составе такой группы, характеризуется $pK_a = 0,8$, что соответствует очень слабоосновной группе. Используя эти значения параметров кислотности, нами установлена очередность ионообменных процессов, происходящих при титровании полиамфолита, проиллюстрированная дифференциальными кривыми сорбции противоионов

Т а б л и ц а 2. Параметры кислотности полученных аминодиацетатных полиамфолитов (параметр кислотности ΔpK_i во всех случаях равен 1; параметр кислотности b_i не определялся, так как при потенциометрическом титровании использовалась 1 М концентрация фонового электролита)

Table 2. The acidity parameters of the synthesized aminodiacetic polyamfolytes (the acidity parameter ΔpK_i in all cases is 1; the acidity parameter b_i was not determined, because during potentiometric titration was used concentration of supporting electrolyte = 1 M)

| Параметр Parameter | Номер (i) и тип группы Group number (i) and type | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1, Ан | 2, Ан | 3, Кт | 4, Кт | 5, Кт | 6, Кт |
| <i>Полиамфолит на основе ЭДА</i> | | | | | | |
| E , м-экв/г | 1,75 | – | 1,80 | 1,41 | 1,80 | 1,39 |
| pK_a | 1,74 | – | 3,70 | 5,80 | 9,00 | 11,10 |
| <i>Полиамфолит на основе ДЭТА</i> | | | | | | |
| E , м-экв/г | 1,39 | 0,24 | 0,60 | 1,30 | 0,60 | 1,30 |
| pK_a | 1,72 | 5,57 | 3,70 | 6,00 | 9,00 | 11,96 |
| <i>Полиамфолит на основе ТЭТА</i> | | | | | | |
| E , м-экв/г | 1,50 | 0,27 | 0,50 | 0,74 | 0,50 | 1,30 |
| pK_a | 2,80 | 5,73 | 3,70 | 6,20 | 9,00 | 10,80 |
| <i>Полиамфолит на основе ТЭПА</i> | | | | | | |
| E , м-экв/г | 1,47 | 0,39 | 0,60 | 1,70 | 0,60 | 0,91 |
| pK_a | 1,93 | 5,95 | 3,70 | 5,85 | 9,00 | 11,40 |
| <i>Полиамфолит на основе ПЭГА</i> | | | | | | |
| E , м-экв/г | 1,80 | 0,22 | 0,60 | 1,45 | 0,60 | 1,05 |
| pK_a | 2,10 | 5,90 | 3,70 | 5,60 | 9,35 | 11,30 |

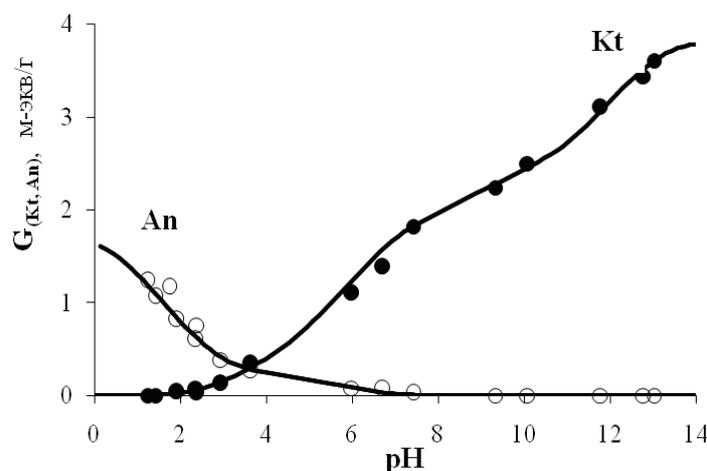


Рис. 2. Зависимость количества поглощенных ионов фонового электролита полиамфолитом с аминодиацетатными группами синтезированным на основе ДЭТА от pH равновесного раствора: символы – экспериментальные точки; кривые рассчитаны с использованием параметров кислотности в табл. 2

Fig. 2. Dependence of the amount of sorbed ions of supporting electrolyte by polyampholyte with aminodiacetic groups synthesized with DETA on the pH of equilibrium solution: symbols – experimental points; curves calculated using acidity parameters in table 2

с идентификацией отдельных видов ионообменных групп на рис. 3. Общая дифференциальная кривая, а также разложение ее на вклад каждого из отдельных видов ионообменных групп рассчитаны при помощи компьютерной программы [13].

В случае кислотной формы полиамфолита наблюдается следующая последовательность. В начале процесса происходит нейтрализация самых слабоосновных протонизированных аминогрупп ($i = 1$ в табл. 2 и на рис. 3), к которым можно отнести атом азота аминодиацетатных групп.

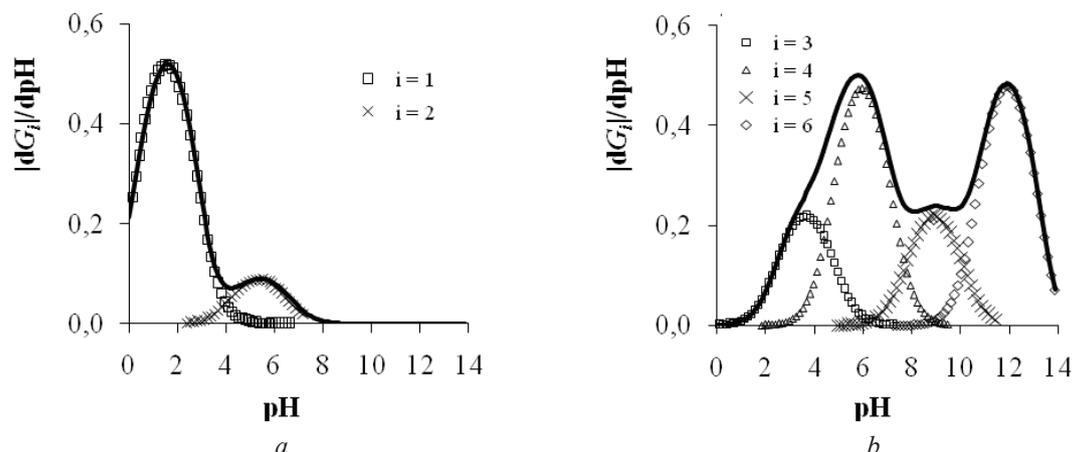


Рис. 3. Рассчитанные по параметрам кислотности дифференциальные кривые сорбции K^+ и Cl^- полиамфолитом с аминодиацетатными группами синтезированного на основе ДЭТА: *a* – анионообменные группы; *b* – катионообменные группы; линии – суммарные кривые; символы – кривые для отдельных видов ионообменных групп, *i* соответствуют обозначениям в табл. 2

Fig. 3. The differential sorption curves of K^+ and Cl^- , calculated according to the acidity parameters, for the polyampholyte with aminodiacetic groups synthesized with DETA: *a* – anion exchange groups; *b* – cation exchange groups; lines – total curves; symbols – curves for individual types of ion exchange groups, *i* correspond to the numbers in the table 2

Затем следуют наиболее сильнокислотные карбоксильные группы с $pK_a = 3,7$ ($i = 3$ в табл. 2 и на рис. 3). Очевидно, что это первая карбоксильная группа аминодиацетатной структуры. Далее начинается одновременная нейтрализация карбоксильных групп, не входящих в хелатную структуру ($i = 4$ в табл. 2 и на рис. 3) и слабоосновных аминогрупп ($i = 2$ в табл. 2 и на рис. 3). Оба вида групп имеют очень близкие значения pK_a , укладывающийся в интервал 5,5–6,0.

Заканчивается процесс титрования нейтрализацией самых слабокислотных карбоксильных групп. Компьютерный анализ позволяет определить в этой области неразрешенную точку эквивалентности и, соответственно, выделить два вида ионообменных групп. Группы с pK_a 9–10 можно отнести к нейтрализации второй карбоксильной группы хелатной структуры [14]. Нейтрализация в области самых высоких значений pH связана с образованием комплексов карбоксильных групп с различными аминогруппами в фазе полимера.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что в области одновременной сорбции катиона и аниона ($pH = 2,0–6,0$) поглощение полиамфолитом ионов Cl^- (рис. 3, *a*) обеспечивается его анионообменными группами с $pK_a = 5,57$ ($i = 2$), а ионов K^+ (рис. 3, *b*) – за счет катионообменных групп с $pK_a = 3,70$ ($i = 3$) и, частично, групп с $pK_a = 6,00$ ($i = 4$).

Закключение. Амнинированием полиакрилонитрильного волокна Нитрон С полиаминами с числом повторяющихся звеньев 1–5 и их последующим алкилированием монохлоруксусной кислотой получены полиамфолиты, содержащие в своей структуре аминодиацетатные группы. Получены экспериментальные результаты потенциометрического титрования и сорбции противоионов поддерживающего электролита (KCl) синтезированными ионитами, которые позволили определить параметры кислотности функциональных групп: в полиамфолитах обнаруживается присутствие четырех видов катионообменных (группы с $pK_a = 3,5–3,8$ и $8,5–9,8$ относящиеся к обмену $K^+–H^+$ на первой и второй карбоксильных группах аминодиацетатной структуры); карбоксильные группы с $pK_a = 5,5–6,5$ и $10,5–11,8$, не входящие в хелатные структуры) и двух видов анионообменных групп (группы с $pK_a = 1,7–2,8$ и $5,5–5,9$); установлена последовательность их нейтрализации в процессе титрования.

Список использованных источников

- Орловская, Л. А. Надежность метода сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов на сорбенте ФИБАН X-1 / Л. А. Орловская, Л. М. Кремко, С. В. Касюль // Здоровье и окружающая среда. – 2008. – № 11. – С. 184–188.
- Kudaibergenov, S. Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application / S. Kudaibergenov, W. Jaeger, A. Laschewsky // Adv. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 201. – P. 157–224. https://doi.org/10.1007/12_078

3. Nesteronok, P. V. Acid-base properties of ion exchangers: V. Synthesis and properties of ion exchangers on the base of modacrylic polyacrylonitrile–vinylchloride fibers / P. V. Nesteronok, V. S. Soldatov // *React. Funct. Polym.* – 2011. – Vol. 71, N 10. – P. 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.007>
4. Нестеронок, П. В. Протолитические свойства аминокарбоксильных полиамфолитов на основе модакриловой полимерной матрицы / П. В. Нестеронок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 72–79.
5. Harju, L. Determination of equilibrium constants of alkaline earth metal ion chelates with Dowex A-1 chelating resin / L. Harju, T. Krook // *Talanta.* – 1995. – Vol. 42, N 3. – P. 431–436. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01428-e](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01428-e)
6. Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature / R. Biesuz [et al.] // *Talanta.* – 1998. – Vol. 47, N 1. – P. 127–136. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00060-5](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00060-5)
7. Нестеронок, П. В. Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеронок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2013. – № 2. – С. 31–36.
8. Каталитический способ получения полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного волокна / П. В. Нестеронок [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 80–87.
9. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М., 1956. – 736 с.
10. Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. Funct. Polym.* – 1998. – Vol. 38, N 2–3. – P. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
11. Soldatov, V. S. Mathematical modeling of ion exchange equilibria on resinous ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. Polym.* – 1993. – Vol. 19, N 1–2. – P. 105–121. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90016-9)
12. Soldatov, V. S. A simple method for the determination of the acidity parameters of ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. Funct. Polym.* – 2000. – Vol. 46, N 1. – P. 55–58. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(00\)00041-9](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(00)00041-9)
13. Полиамфолиты. Модель потенциометрического титрования и расчет параметров кислотности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://copoka.by/nester/>. – Дата доступа: 03.04.2020.
14. Szabadka, Ö. Studies on chelating resins – II Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups / Ö. Szabadka // *Talanta.* – 1982. – Vol. 29, N 3. – P. 183–187. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80092-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80092-1)

References

1. Orlovskaya L. A., Kremko L. M., Kasiul S. V. Reliability of the method of sorption concentration of heavy metal ions on the sorbent FIBAN X-1. *Zdorov'e i okruzhayushchaya sreda = Health and Environment*, 2008, no. 11, pp. 184–188 (in Russian).
2. Kudaibergenov S., Jaeger W., Laschewsky A. Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application. *Advances in Polymer Science*, 2006, vol. 201, pp. 157–224. https://doi.org/10.1007/12_078
3. Nesteronok P. V., Soldatov V. S. Acid-base properties of ion exchangers: V. Synthesis and properties of ion exchangers on the base of modacrylic polyacrylonitrile–vinylchloride fibers. *Reactive and Functional Polymers*, 2011, vol. 71, no. 10, pp. 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.007>
4. Nesteronok P. V., Soldatov V. S. Protolytic properties of aminocarboxylic polyampholytes based of modacryl polymeric matrix. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 72–79 (in Russian).
5. Harju L., Krook T. Determination of equilibrium constants of alkaline earth metal ion chelates with Dowex A-1 chelating resin. *Talanta*, 1995, vol. 42, no. 3, pp. 431–436. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01428-e](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01428-e)
6. Biesuz R., Pesavento M., Gonzalo A., Valiente M. Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature. *Talanta*, 1998, vol. 47, no. 1, pp. 127–136. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00060-5](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00060-5)
7. Nesteronok P. V., Soldatov V. S. A method for determination of polyampholytes' acidity parameters. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 2, pp. 31–36 (in Russian).
8. Nesteronok P. V., Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Korshunova T. A. Catalytic method for synthesis of polyampholytes from (poly)acrylonitrile fiber. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 80–87 (in Russian).
9. Babko A. K., Piatnitskiy I. V. *Quantitative analysis*. Moscow, 1956. 736 p. (in Russian).
10. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, vol. 38, no. 2–3, pp. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
11. Soldatov V. S. Mathematical modeling of ion exchange equilibria on resinous ion exchangers. *Reactive Polymers*, 1993, vol. 19, no. 1–2, pp. 105–121. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90016-9)
12. Soldatov V. S. A simple method for the determination of the acidity parameters of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, vol. 46, no. 1, pp. 55–58. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(00\)00041-9](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(00)00041-9)
13. *Polyampholytes. Model of potentiometric titration and calculation of acidity parameters*. Available at: <http://copoka.by/nester/> (accessed 3 April 2020).
14. Szabadka Ö. Studies on chelating resins – II Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups. *Talanta*, 1982, vol. 29, no. 3, pp. 183–187. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80092-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80092-1)

Информация об авторах

Косандрович Евгений Генрихович – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Нестеронко Петр Викторович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petr.nester@gmail.com.

Шаченкова Лариса Николаевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sln13102005@mail.ru.

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Kasandrovich Evgenii G. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Nesteronok Petr V. – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petr.nester@gmail.com.

Shachenkova Larisa N. – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sln13102005@mail.ru.

Soldatov Vladimir S. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.