

УДК 541.183: 678.664

СОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ МАКРОПОРИСТЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ И КРЕМНЕЗЕМОМ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГЕКСАДЕЦИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Т. И. Тихомирова, А. В. Хрящевский, В. И. Фадеева, П. Н. Нестеренко, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Изучена сорбция *n*-бутиламина, *n*-октиламина и *n*-додециламина из водных растворов сверхсшитым полистиролом и кремнеземом, химически модифицированным гексадецильными группами. Показано, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра. Рассчитаны значения коэффициентов распределения, а также константы сорбционного равновесия и изменения стандартной энергии Гиббса сорбции, рассмотрено влияние природы сорбента и длины углеводородного радикала молекул амина.

Проблема определения на уровне ПДК опасных органических загрязнителей вод, к которым относятся и длинноцепочечные амины (ПДК 0.25 мкг/мл), занимает одно из центральных мест современной аналитической химии. Большинство методов определения алифатических аминов на уровне ПДК включает стадию предварительного концентрирования. В последние годы для концентрирования аминов из водных растворов используют химически модифицированные кремнеземы с привитыми гидрофобными радикалами, а также макропористые полимерные сорбенты [1–3]. Увеличению эффективности использования этих сорбентов во многом способствовало бы выяснение механизма сорбции соединений с различной структурой. В данной работе изучена сорбция ряда аминов на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами Диасорб С-16 (АО Биохиммак), а также на сверхсшитом полистироле (ССПС) (ИНЕОС РАН), рассчитаны физико-химические параметры сорбционного равновесия.

Экспериментальная часть

Исходные растворы *n*-бутиламина («ч.»), *n*-октиламина («ч.»), *n*-додециламина («хроматогр. ч.») с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точных навесок в 0.1 М соляной кислоте при нагревании. Растворы с меньшими концентрациями готовили непосредственно перед употреблением разбавлением дистиллированной водой. Характеристики сорбентов приведены в табл. 1.

Сорбцию осуществляли по методике [4]. Время установления равновесия составляло 15 мин. При необходимости рН растворов регулировали добавлением 0.1 М растворов соляной кислоты и гидроксида натрия.

Обсуждение результатов

Для описания сорбции органических веществ из водных растворов предложен целый ряд моделей [5, 6], в которых с той или иной степенью приближения учитывались особенности сорбции в этих системах. Стоит отметить, что большинство уравнений, описывающих сорбцию из растворов, близки по форме к классическому уравнению Ленгмюра. Одна из наиболее удачных, на наш взгляд, моделей, описывающих сорбцию органических веществ из водных растворов, предложена в монографии [5]. При выводе уравнений, описывающих сорбцию, авторы исходили из следующих теоретических представлений. Энергия дисперсионных взаимодействий молекул органических веществ с поверхностью гидрофобных сорбентов, являющейся основной причиной сорбции из водных растворов, в большей степени обладает свойством аддитивности. Это позволяет для сорбентов с достаточно однородной поверхностью находить энергию взаимодействия молекулы с поверхностью сорбента суммированием энергий взаимодействия с этой поверхностью всех структурных звеньев, заместителей и функциональных групп молекул. В частности, для молекул алифатических аминов энергия взаимодействия с поверхностью сорбента равна сумме энергий взаимодействия каждого звена цепи углеводородного радикала и аминогруппы с этой

Т а б л и ц а 1

Характеристики изученных сорбентов

Характеристика	Диасорб С-16	ССПС
Удельная поверхность, м ² /г	300	800–1000
Суммарный удельный объем пор, см ³ /г	1.00–1.25	1.0–1.1
Средний диаметр пор, нм	13	100; 1
Содержание привитого углерода, %	14–15	–
Степень сшивки, %	–	100
Размер частиц, мкм	60–100	75–125

поверхностью. Следовательно, изменение стандартной энергии Гиббса сорбции ΔG_i^0 можно представить суммой инкрементов δG^0 , характеризующих вклад в значение ΔG_i^0 каждой структурной единицы молекулы, и рассчитать по формуле

$$\Delta G_i^0 = - \sum \delta G^0 = -R T \ln K_i, \quad (1)$$

где K_i – константа сорбционного равновесия.

При этом под стандартным состоянием понимается отсутствие взаимодействий между молекулами растворенного вещества как в растворе, так и в адсорбционной фазе, что реализуется в области достаточно малых концентраций сорбата. Как видно из уравнения (1), более правильно для расчета ΔG_i^0 использовать константу сорбционного равновесия K_i . В данной работе для расчета ΔG_i^0 был применен этот подход, учитывающий специфику сорбции органических веществ из водных растворов.

Константа сорбционного равновесия с учетом ряда приближений [5] выглядит следующим образом:

$$K_i = \frac{a_i \Phi_i}{\left[V_a - a_i (V_{M,i} - V_{M,H_2O}) \right] c_i}, \quad (2)$$

где a_i – удельная сорбция i -го компонента, ммоль/г; c_i – его равновесная концентрация в растворе, ммоль/л; $\Phi_i = f_{a,i} / f_i$ – отношение коэффициентов активности молекул сорбата в фазе сорбента и в водном растворе; $V_{M,i}$, $V_{M(H_2O)}$ – молярные объемы сорбата и воды, л/моль; V_a – удельный суммарный объем сорбированных веществ (сорбата и воды), мл/г. В линейной форме уравнение (2) имеет вид

$$V_a / a_i \Phi_i = (V_{M,i} - V_{M(H_2O)}) / \Phi_i + 1 / c_i K_i. \quad (3)$$

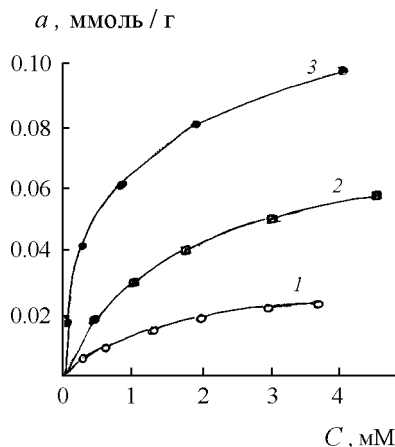


Рис. 1. Изотермы сорбции: 1 – *n*-бутиламина, 2 – *n*-октиламина, 3 – *n*-додециламина на Диасорб-С16 из водного раствора (рН 6.5, $m_c = 0.02$ г, $V_v = 5$ мл)

Нетрудно заметить, что в области малых концентраций при $\Phi = 1$ уравнение (3) аналогично линейной форме уравнения Ленгмюра, хотя некоторые величины, в него входящие, имеют иной физический смысл:

$$1/a_i = 1/a_m + 1/a_m K c_i, \quad (4)$$

где a_i – удельная сорбция i -го компонента (ммоль/г), c_i – его равновесная концентрация в водном растворе (ммоль/л); K – константа Ленгмюра (ммоль⁻¹), a_m – сорбционная емкость (ммоль/г).

Следует отметить, что произведение $a_m K$ представляет собой коэффициент распределения D в области линейности изотермы сорбции.

Тогда константа сорбционного равновесия K_i , найденная по уравнению (3) как котангенс наклона прямой зависимости V_a / a_i от $1/c_i$ численно равна коэффициенту распределения D_i , рассчитанному по уравнению (4), деленному на удельный суммарный объем сорбированного вещества

$$K_i = D_i / V_a. \quad (5)$$

Изотермы сорбции аминов из водных растворов при рН 6.5 на Диасорб С-16 и ССПС приведены на рис. 1, 2. Для подтверждения соответствия полученных изотерм сорбции уравнению Ленгмюра и расчетов коэффициентов распределения зависимости $1/a$ от $1/c$ в диапазоне равновесных концентраций аминов 0.01– 5 ммоль/л были обработаны линейным МНК согласно линейной форме уравнения (4). Полученные значения коэффициентов корреляции (не менее 0.98) указывают на удовлетворительное соответствие изотерм уравнению Ленгмюра в указанном диапазоне концентраций. Рассчитанные по уравнению (4) значения коэффициентов распределения приведены в табл. 2.

Суммарный удельный объем сорбированных веществ, (V_a), необходимый для расчета значений K_i и ΔG_i^0 для сорбентов типа ССПС, содержащих микропоры ($d_n < 2$ нм) и макропоры ($d_n > 50$ нм), можно рассчитать

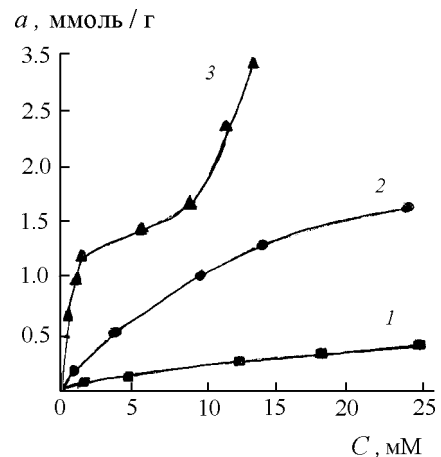


Рис. 2. Изотермы сорбции: 1 – *n*-бутиламина, 2 – *n*-октиламина, 3 – *n*-додециламина на ССПС из водного раствора (рН 6.5, $m_c = 0.02$ г, $V_v = 5$ мл)

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов распределения аминов в системе сорбент – вода

Амины	D, л/г	
	Диасорб С-16	ССПС
<i>n</i> -Бутиламин	0.017±0.004	0.030±0.005
<i>n</i> -Октиламин	0.059±0.009	0.19±0.02
<i>n</i> -Додециламин	0.52±0.05	9.4±0.6

по уравнению

$$V_a = V_{\text{мик}} + V_{a,\text{мак}} = V_{\text{мик}} + S_{\text{мак}} h_a, \quad (6)$$

где $V_{\text{мик}}$ – объем микропор, $V_{a,\text{мак}}$ – суммарный удельный объем веществ, сорбированных на поверхности макропор, равный произведению удельной поверхности макропор $S_{\text{мак}}$ на высоту мономолекулярного сорбционного слоя h_a , т.е. $V_{a,\text{мак}} = S_{a,\text{мак}} h_a$.

При этом необходимо обосновать наиболее вероятную ориентацию молекул на поверхности сорбента, поскольку она определяет высоту сорбционного слоя. Если молекулы сорбата ориентируются углеводородной цепью параллельно поверхности сорбента, то высоту сорбционного слоя в первом приближении принимают равной 0.35 нм [5].

Как видно из рис. 1, изотерма сорбции *n*-додециламина выходит на плато, что соответствует плотному заполнению сорбционного слоя. Значение сорбционной емкости ССПС в этой области изотермы составляет приблизительно 1.3 ммоль/г. Зная значения удельной поверхности сорбента $S_{\text{уд}}$ и считая, что область плато на изотерме соответствует заполнению мономолекулярного слоя, площадь, экранируемую одной молекулой *n*-додециламина S_i , можно оценить по формуле

$$S_i = \frac{S_{\text{уд}} 10^{21}}{a_m N_A}, \quad (7)$$

Т а б л и ц а 3

Константы сорбционного равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса при сорбции аминов на ССПС и Диасорб-С16 из водных растворов ($T = 20 \pm 2^\circ$)

Амины	ССПС		Диасорб С-16	
	K_i	$-\Delta G_i^0$, кДж/моль	K_i	$-\Delta G_i^0$, кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин	51	9.6	86	10.8
<i>n</i> -Октиламин	380	14.5	294	13.8
<i>n</i> -Додециламин	18800	24.0	2580	19.1

где N_A – число Авогадро (моль⁻¹). Значение S_i , рассчитанное при $S_{\text{уд}} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и $a_m = 1.3 \text{ ммоль/г}$ составляет 1.3 нм^2 . Это значение соответствует площади, экранируемой одной молекулой *n*-додециламина при ориентации углеводородной цепи параллельно поверхности сорбента. Подчеркнем, однако, что, несмотря на хорошее соответствие литературным данным [5] рассчитанного значения S_i , говорить об ориентации всех молекул амина параллельно поверхности ССПС не совсем корректно, поскольку в структуре ССПС, наряду с макропорами ($d_n = 100 \text{ нм}$) имеются также микропоры ($d_n = 1 \text{ нм}$), которые при плотном заполнении адсорбционного слоя (область плато на изотерме) должны быть практически полностью заполнены молекулами амина.

Тем не менее, на наш взгляд, в данном случае можно говорить о преимущественной ориентации молекул параллельно поверхности ССПС, по крайней мере на поверхности макропор.

Кроме того, в случае сорбентов, для которых значение $V_{\text{мик}}$ не слишком велико (для ССПС эта величина составляет около 0.2 мл/г), удельную поверхность макропор $S_{\text{мак}}$ в уравнении (6) можно в первом приближении заменить величиной $S_{\text{уд}}$. При этом суммарная погрешность в определении V_a с учетом всех сделанных приближений не превышает нескольких процентов. Таким образом, для ССПС с $V_{\text{мик}} = 0.2 \text{ мл/г}$ и $S_{\text{уд}} = 800\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ среднее значение V_a , рассчитанное по уравнению (6), составляет 0.5 мл/г.

В табл. 3 представлены значения K_i и ΔG_i^0 при сорбции аминов на ССПС, рассчитанные по уравнениям (1) и (5) из данных табл. 2 с учетом определенного выше значения V_a .

Использованный выше подход к описанию сорбции аминов из водных растворов на ССПС, на наш взгляд, может быть применен и для описания сорбционных равновесий на таких неполярных сорбентах, как химически модифицированные кремнеземы с привитыми углеводородными радикалами, и в частности Диасорб С-16. Однозначно судить об ориентации молекул аминов на поверхности Диасорб С-16 на основании полученных изотерм сорбции нельзя (рис. 2). Тем не менее экспериментально наблюдаемое улучшение смачиваемости гидрофобной поверхности сорбента при равновесных концентрациях аминов в растворе выше 1 ммоль позволяет сделать вывод о том, что по крайней мере часть адсорбированных молекул аминов ориентируется аминоклассами в сторону раствора. Углеводородные цепи молекул аминов, вероятно, могут при этом проникнуть в глубь углеводородной фазы поверхности сорбента или ориентироваться параллельно этой поверхности. Однако в области малых концентраций амина на поверхности сорбента (меньше 0.1 моль/г) изменениями объема псевдожидкой сорбционной фазы, в качестве которой рассматривается слой привитых углеводородных радикалов, можно пренебречь. В этом случае можно принять, что удельный суммарный объем сорбированных веществ V_a

Таблица 4

Значения инкрементов $\delta(\Delta G^0)$, соответствующих вкладу метиленовой группы в значение ΔG_i^0 сорбции

Амины	$-\delta(\Delta G^0)_{Me}$, кДж/моль		
	ССПС		Диасорб С-16
<i>n</i> -Октиламин/ <i>n</i> -Бутиламин	1.2	1.5*	0.8
<i>n</i> -Додециламин/ <i>n</i> -Октиламин	2.4	2.4*	1.3

* Значения $-\delta(\Delta G^0)$, рассчитанные в предположении, что все микропоры с $d_n = 1$ нм недоступны для молекулы *n*-октиламина и *n*-додециламина.

равен удельному объему привитой углеводородной фазы, считая плотность ее равной плотности гексадекана, и рассчитать по формуле

$$V_a = \frac{P_{CM}}{100 \times 16 M_C d}, \quad (8)$$

где P_C – содержание привитого углерода, мас.%; M – молекулярная масса гексадекана, г/моль; d – плотность гексадекана, г/мл; M_C – молекулярная масса углерода, г/моль.

Таким образом, с учетом рассмотренных приближений для Диасорб С-16 с содержанием привитого углерода 14 мас.% (табл. 1) значение V_a , рассчитанное по уравнению (8), составляет 0.2 мл/г. Максимальную относительную погрешность в определении V_a для каждого амина при допущении, что в указанном интервале концентрации (рис. 2) V_a – постоянная величина, можно оценить, используя максимальное значение удельной сорбции a_i каждого амина по уравнению

$$\Delta V_a / V_a = a_m M / 1000 d V_a, \quad (9)$$

где a_m – максимальное значение сорбции амина в исследованном диапазоне концентраций, ммоль/г, M – молекулярная масса амина, г/моль; d – плотность амина, г/мл. Значения относительных погрешностей в определении V_a , рассчитанные по уравнению (9), составляют для *n*-бутиламина 1%, для *n*-октиламина 5% и для *n*-додециламина 12%. Следовательно, значение V_a можно считать постоянным и равным 0.2 мл/г. В табл. 3 приведены значения K_i и ΔG_i^0 при сорбции аминов на Диасорб-С16, рассчитанные по уравнениям (1) и (5) из данных табл. 2 с учетом $V_a = 0.2$ мл/г.

Как видно из табл. 3, значения K_i и $-\Delta G_i^0$ при сорбции аминов на ССПС и Диасорб С-16 закономерно увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в цепи алкильных радикалов аминов. Абсолютные значения инкрементов $\delta(\Delta G^0)$, соответствующих вкладу каждой метиленовой группы углеводородной цепи молекулы амина в ΔG_i^0 сорбции, рассчитанные для пары *n*-октиламин/*n*-бутиламин, для обоих сорбентов несколько ниже,

чем для пары *n*-додециламин/*n*-октиламин (табл. 4). Увеличение абсолютных значений инкрементов $\delta(\Delta G^0)_{Me}$ при переходе от бутиламина к более высокомолекулярным аминам, на наш взгляд, связано с резким изменением физико-химических свойств аминов с увеличением длины цепи, так как, в частности, *n*-бутиламин хорошо растворим в воде и не проявляет склонность к мицеллообразованию, в то время как более высокомолекулярные амины, начиная с *n*-октиламина, относятся к мицеллообразующим и растворимость их в воде резко уменьшается. Эффект увеличения абсолютных значений $\delta(\Delta G^0)_{Me}$ с увеличением длины цепи молекул аминов может быть объяснен в рамках представления о так называемой гидрофобной гидратации.

Согласно одной из гипотез [7], с увеличением числа углеродных атомов в цепи молекулы до значений больше 8 эффект структурирования воды ослабевает или исчезает совсем, так как большой радикал не может внедряться в плотную структуру воды без ее разрушения. Это приводит к усилению эффекта «выжимания» молекул аминов из водного раствора и, вероятно, отражается на значении $\delta(\Delta G^0)_{Me}$. Однако с увеличением размеров молекул аминов до значений, соизмеримых с диаметром микропор сорбента (1 нм для ССПС), определенная часть микропор становится недоступной для этих молекул. В этом случае V_a уже не является постоянной величиной, как это предполагалось при расчете значений K_i и ΔG_i^0 . Точно рассчитать изменение V_a за счет уменьшения объема микропор, доступных для молекул длинноцепочечных аминов, практически невозможно. Тем не менее можно оценить максимальный вклад этого фактора в изменение значений K_i и ΔG_i^0 , приняв, что все поры ССПС диаметром около 1 нм недоступны для молекул *n*-октиламина и *n*-додециламина и не учитывая их объема при расчете V_a . Однако, как видно из табл. 4, в этом случае абсолютные значения $\delta(\Delta G^0)_{Me}$, рассчитанные для пары *n*-октиламин/*n*-бутиламин, меньше, чем для пары *n*-додециламин/*n*-октиламин. Поэтому можно считать, что это различие скорее всего вызвано именно различием физико-химических свойств растворов *n*-бутиламина и его более высокомолекулярных гомологов, а также возможностью конформационных изменений углеводородных цепей молекул высокомолекулярных аминов.

Рассчитанные значения $\delta(\Delta G^0)_{Me}$ позволяют сравнивать энергии взаимодействия каждой метиленовой группы в углеводородной цепи молекул аминов на гидрофобных сорбентах различной природы. Так, по данным [5], абсолютные значения $\delta(\Delta G^0)_{Me}$ алифатических радикалов молекул ПАВ при сорбции на активных углях 2.2 – 2.3 кДж/моль. Эта величина сравнима со значением, полученным для пары *n*-додециламин/*n*-октиламин при сорбции на ССПС (табл. 4), в то время как при сорбции на Диасорб С-16 абсолютное значение $\delta(\Delta G^0)_{Me}$ почти в два раза меньше. В общем случае энергия сорбции органических молекул на гидрофобной поверхности тем меньше, чем выше степень экранирования атомами водорода углеродного каркаса сорбента.

Трехмерная структура ССПС состоит из ароматических колец, связанных между собой углеводородными

звеньями, в то время как поверхность Диасорб С-16 модифицирована предельным углеводородом. Таким образом, энергия сорбции аминов должна уменьшаться в следующем ряду сорбентов:

активные угли > ССПС > Диасорб С-16,

что в целом соответствует данным табл. 4.

Из полученных данных следует, что при концентрировании аминов в динамическом режиме на ССПС можно ожидать более высоких степеней извлечения, чем на Диасорб С-16.

С другой стороны, благодаря меньшей энергии сорбции аминов на Диасорб-С16 они должны легче элюироваться с этого сорбента, чем с ССПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jandera P., Ventura K., Hladonikova R., Churacek J. // J. Liq. Chromatogr. 1994. **17**. P. 69.
2. Kaczvinsky J., KoiShi S., Fritz J. // Anal. Chem. 1983. **55**. P. 1210.
3. Хряцевский А. В., Нестеренко П. Н., Тихомирова Т.И., Шпигун О.А. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 485.
4. Хряцевский А. В., Тихомирова Т.И., Шпигун О.А. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 586.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
6. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М., 1970.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.

Поступила в редакцию 07.07.98