

## АДСОРБЦІЯ ПЕРВИННИХ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ НА ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ

О.О. Дудік<sup>1</sup>, Т.В. Кулик<sup>1</sup>, Б.Б. Паляниця<sup>1</sup>, С.С. Тарнавський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, dudik\_olesya@mail.ru

<sup>2</sup>Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України  
вул. Заболотного, 150, Київ, 04163, Україна

*Досліджено процеси адсорбції–десорбції ряду первинних аліфатичних амінів на поверхні високодисперсних кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії. Розраховано константи адсорбційної рівноваги і величини граничної адсорбції амінів на поверхні досліджених наноксидів. Виявлено, що максимальна адсорбція амінів спостерігається на поверхні алюмокремнезему.*

### Вступ

Стічні води промисловості, сільського господарства, фармації та виробництва харчових продуктів є основними джерелами надходження в природні води таких небезпечних поллютантів, як аліфатичні аміни [1]. Відомо, що аміни мають високу токсичність, тому їх присутність у водних об'єктах переважно в розчиненому і частково в адсорбованому стані, негативно впливає на органолептичні властивості води. Вони можуть посилювати так звані «заморні» явища у водоймах. Тому одне із центральних місць сучасної аналітичної хімії займає проблема визначення на рівні гранично допустимої концентрації (ГДК) небезпечних органічних забруднювачів води, до яких відносяться аліфатичні аміни. ГДК для різних видів амінів знаходиться в межах від 0,03 до 0,1 мг/л [2]. Актуальним завданням є розробка простих та ефективних методів очищення стічних вод від аліфатичних амінів [3]. Більшість методів визначення аліфатичних амінів у рідких середовищах на рівні ГДК включає стадію попереднього екстракційного або сорбційного концентрування. Для цього часто використовують метод твердофазної екстракції. При глибокому очищенні стічних вод широко застосовуються сорбційні методи [4]. В останні роки для концентрування амінів з водних розчинів використовують хімічно модифіковані кремнеземи із привитими гідрофобними радикалами, а також макропористі полімерні сорбенти [5–8]. Кремнеземні сорбенти мають ряд переваг в порівнянні з органічними носіями: механічну і мікробіологічну стійкість, високу питому поверхню, фізіологічну безпеку [9]. При  $\text{pH} > 2$  (вище точки нульового заряду кремнезему) аміногрупи знаходяться в протонованому стані, внаслідок чого алкіламіни міцно зв'язуються з поверхнею кремнезему.

Адсорбція амінів на кремнеземних мінералах інтенсивно вивчалася раніше. Проводились дослідження адсорбції амінів кварцом [10, 11], цеолітами [12–14], оксидом алюмінію [15–17], кремнеземом [18–20], силікагелем [21–23], силікатами [24, 25], полімерними сорбентами [8, 26] з використанням спектральних [10, 13, 17–19, 21, 24, 25] та хроматографічних методів [8, 15, 17]. Робота [27] присвячена модифікуванню поверхні діоксиду титану аліфатичними амінами. У роботі [28] проведено рентгенографічне дослідження впливу адсорбції амінів на кристалічну структуру заміщених воднем форм кремнеземів  $\text{SiO}_2 \cdot 0,17 \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{SiO}_2 \cdot 0,14 \text{H}_2\text{O}$ . Зміна параметрів елементарної комірки при цьому свідчить, що при адсорбції амінів відбувається

інтенсивне міжшарове розклинення структури. Відомо, що адсорбція амінів різної хімічної природи широко використовується для вивчення кислотних центрів цеолітів [11–14],  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інших оксидів [15–17]. Отже, існує чималий об'єм експериментальних даних по дослідженню адсорбції амінів на поверхні кремнеземних матриць.

Не дивлячись на це, нові дослідження, проведені за останні п'ять років з застосуванням новітніх фізико-хімічних методів, дозволили виявити процеси ізоморфного заміщення атомів кисню силоксанових містків групою N–H з утворенням Si–N зв'язків при взаємодії аліфатичних амінів з поверхнею кремнеземних сорбентів. Проте встановлення детальних механізмів цих процесів вимагає подальших ґрунтовних досліджень. В ряді робіт [29–32] з використанням таких методів, як  $^{29}\text{Si}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, FT-IR, ТГ/ДТГ/ДТА, кількісний аналіз і квантовохімічні розрахунки, було встановлено утворення адсорбційних комплексів первинних, вторинних і третинних аліфатичних амінів по силоксанових зв'язках з подальшою хемосорбцією при нагріванні до 50 °С. Тому фундаментальне значення має встановлення впливу структурної будови амінів на механізми їх взаємодії з поверхнею кремнеземних адсорбентів та, з іншого боку, з'ясування впливу природи поверхні на механізми цієї взаємодії. Крім того, такі дослідження мають практичне значення з огляду на те, що модифікування цеолітів амінами лежить в основі отримання нового класу основних кремнеземних каталізаторів. Збільшенню ефективності використання адсорбентів для аналізу та очищення стічних вод багато в чому сприяло б встановлення структури адсорбційних комплексів амінів на поверхні кремнеземних матриць.

З цією метою в даній роботі було досліджено адсорбцію-десорбцію та термічні перетворення ряду первинних аліфатичних амінів на поверхні кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів методами ІЧ-спектроскопії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії.

### Експериментальна частина

У роботі було використано ряд первинних аліфатичних амінів каталог «Fluka». Серед первинних лінійних це пентиламін  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ , гексиламін  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ , гептиламін  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$ , октиламін  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , дециламін  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ ; серед первинних розгалужених це ізобутиламін  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ , ізопентиламін  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , трет-бутиламін  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ . Також були використані стандарт-титри NaOH та HCl класифікації «х.ч.», високодисперсний аморфний кремнезем марки А-300 (ГОСТ 14922-77,  $S_{\text{БЕТ}}=283 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та високодисперсні змішані оксиди титанокремнезему  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (14 %  $\text{TiO}_2$ , концентрація атомів Ti на поверхні 7,8 %,  $S_{\text{БЕТ}}=156 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та алюмокремнезему  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (1,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , концентрація атомів Al на поверхні 6,2 %,  $S_{\text{БЕТ}}=207 \text{ м}^2/\text{г}$ ) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Всі зразки кремнеземів були попередньо прогріті протягом 2 год при 400 °С для видалення адсорбованих органічних домішок.

Адсорбцію аліфатичних амінів на поверхні кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів з водних розчинів у діапазоні концентрацій  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  моль/л вивчали в статичних умовах при кімнатній температурі ( $20 \pm 2$  °С). З цією метою до наважок кремнезему (0,2 г) додавали 20 мл водного розчину аміну, та періодично перемішували протягом 1 год. Після цього суспензії центрифугували при 8000 об/хв протягом 20 хв. Твердий залишок відділяли та сушили при кімнатній температурі. Концентрацію амінів у вихідних і рівноважних розчинах визначали методом кислотно-основного титрування [33]. Цей метод заснований на протолітичній реакції:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ). У конічну колбу, що містила розчин аміну, додавали 2–3 краплі індикатору (0,1 % водний розчин метилового оранжевого), титрували 0,005 моль/л

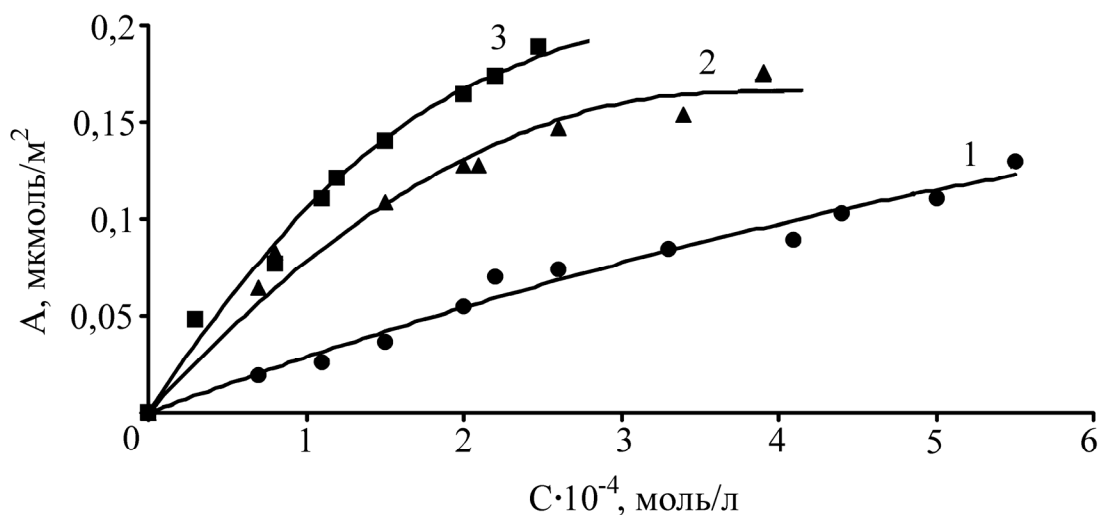
соляною кислотою до переходу забарвлення розчину з жовтого в рожеве. Розрахунки концентрації аміну проводився по формулі:  $C_{\text{аміну}} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} / V_{\text{аміну}}$ . Величину адсорбції амінів (A) розраховували за стандартною формулою  $A = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{рівн.}}) \cdot V / m$ , де  $C_{\text{вих.}}$  – концентрація аміну у вихідному розчині (моль/л),  $C_{\text{рівн.}}$  – концентрація аміну у розчині після адсорбції (моль/л), V – об'єм розчину (мл), m – маса зразка сорбента (г).

Зразки з концентрацією 0,1-0,6 ммоль·г<sup>-1</sup> відповідного аміну на поверхні кремнезему були одержані методом просочування кремнезему розчином відповідного аміну у воді та гексані. До 1 г кремнезему додавали 25 мл водного або інертного розчину аміну, перемішували і витримували при кімнатній температурі протягом 24 год, сушили при кімнатній температурі. Одержані зразки використовували для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії і термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).

ІЧ-спектроскопічні дослідження проведені на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet) з використанням приставки дифузного відбиття. Використовувався метод розведення зразка в KBr в масовому співвідношенні 1:5 (загальна маса складала 0,3 г). ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною в роботах [34, 35].

### Результати та їх обговорення

Ізотерми адсорбції амінів на поверхні кремнезему, титано- та алюмокремнеземів відносяться за класифікацією Джайлса [36] до L-типу (рис.1). Лінеаризацією ізотерм було отримано константи адсорбційної рівноваги та величини граничної адсорбції (табл. 1). Аналіз адсорбційних даних у перерахунку на одиницю поверхні показав (табл. 2), що сорбційна здатність амінів зростає в такому порядку кремнезем < титанокремнезем < алюмокремнезем. Очевидно, це пов'язано з наявністю додаткових льюїсівських кислотних центрів на поверхні змішаних оксидів.



**Рис. 1.** Ізотерми адсорбції пентиламіну з водних розчинів на поверхні кремнезему (1), титанокремнезему (2), алюмокремнезему (3).

Десорбцію аліфатичних амінів з поверхні кремнезему у воду та фізіологічний розчин (0,9 г NaCl у 100 г води) було проведено в статичних умовах. З дослідженого ряду сполук лінійні аміни десорбуються краще, ніж розгалужені. При десорбції у воду формується такий ряд: ізобутиламін (до 38%) ~ трет-бутиламін (до 42%) <

гептиламін(58%); у фізіологічний розчин: ізобутиламін (до 40%) ~ трет-бутиламін (до 42%) < гептиламін(72%).

**Таблиця 1.** Фізико-хімічні параметри адсорбції аліфатичних амінів на поверхні наноксидів

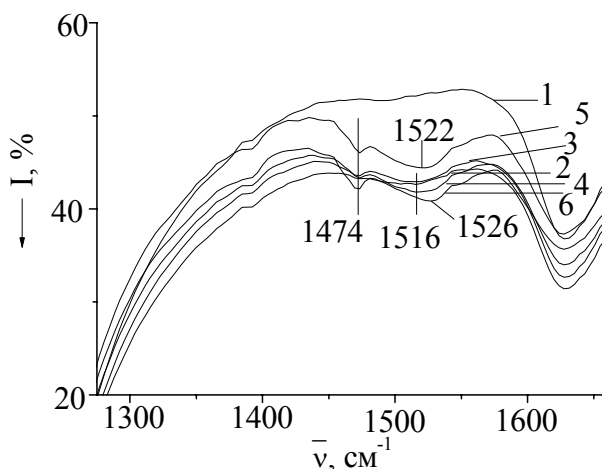
Амін	Адсорбент	$K_p$ , л/моль	$A_\infty$ , ммоль/г	$R^2$
пентиламін	SiO <sub>2</sub>	89,63	0,190	0,9805
	ST14	$5,7 \cdot 10^3$	0,037	0,9630
	SA1	$7,4 \cdot 10^3$	0,053	0,9579
ізобутиламін	SiO <sub>2</sub>	$7,45 \cdot 10^2$	0,066	0,9607
	ST14	$1,33 \cdot 10^3$	0,094	0,9739
	SA1	$8,6 \cdot 10^3$	0,057	0,9492
трет-бутиламін	SiO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^3$	0,058	0,9622
	ST14	$4,3 \cdot 10^3$	0,058	0,9599
	SA1	$1,35 \cdot 10^3$	0,264	0,9794

**Таблиця 2.** Величини максимальної адсорбції аліфатичних амінів на поверхні наноксидів, зафіксовані в умовах рівноважної адсорбції з водних розчинів з вихідними концентраціями амінів  $C_0=10^{-4}$  -  $10^{-3}$  моль/л

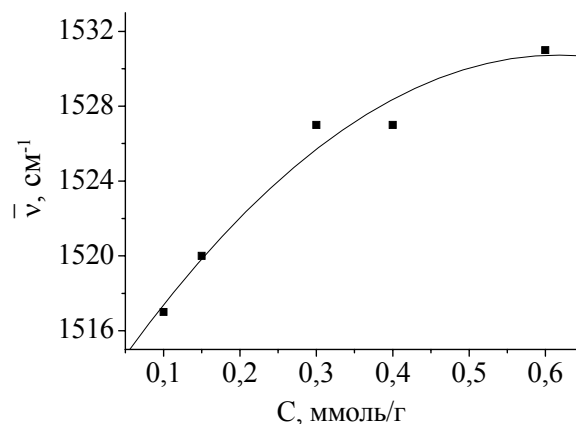
Амін	$A_{\text{макс}}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>		
	SiO <sub>2</sub> $S_{\text{пит}}=270$ м <sup>2</sup> /г	ST14 $S_{\text{пит}}=156$ м <sup>2</sup> /г	SA1 $S_{\text{пит}}=207$ м <sup>2</sup> /г
пентиламін	0,130	0,167	0,193
Ізобутиламін	0,111	0,256	0,256
Трет-бутиламін	0,115	0,212	0,227

В ІЧ-спектрах аліфатичних амінів на поверхні кремнезему були зафіксовані смуги поглинання в області 2800–3000 см<sup>-1</sup>, що відповідають антисиметричним і симетричним валентним коливанням зв'язку С–Н для -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> груп та смуга поглинання близько 1470 см<sup>-1</sup>, що обумовлена деформаційними антисиметричними коливаннями С–Н зв'язків метильних груп. Також присутні смуги поглинання, які відповідають симетричним деформаційним коливанням протонованої аміногрупи NH<sub>3</sub><sup>+</sup> при 1515–1535 см<sup>-1</sup>, що свідчить про утворення алкіламмонієвої солі по силанольній групі поверхні. Смуга поглинання антисиметричних деформаційних коливань  $\delta_{N-H}$  усіх досліджених в роботі амінів на поверхні кремнезему не зафіксована, оскільки вона накладається на смугу поглинання адсорбованої води при 1630 см<sup>-1</sup>. Слід відмітити, що смуга поглинання  $\delta_{N-H}$  симетричних деформаційних коливань амінів, нанесених на поверхню з інертного розчинника, лежить в більш високочастотній області порівняно зі зразками, отриманими з водних розчинів. Тобто при нанесенні аміну з інертного розчинника кількісно переважає комплекс, для якого смуга поглинання  $\delta_{N-H}$  знаходиться в більш високочастотній області. Відомо, що протонованій первинній аміногрупі притаманні характеристичні смуги поглинання: антисиметричне деформаційне коливання  $\delta_{N-H}$  1560–1625 см<sup>-1</sup> та симетричне деформаційне коливання  $\delta_{N-H}$  1500–1550 см<sup>-1</sup> [37]. Смуга антисиметричного деформаційного коливання  $\delta_{N-H}$  гідрохлоридів усіх досліджених в роботі амінів за літературними даними лежить у межах 1590-1606 см<sup>-1</sup> [38].

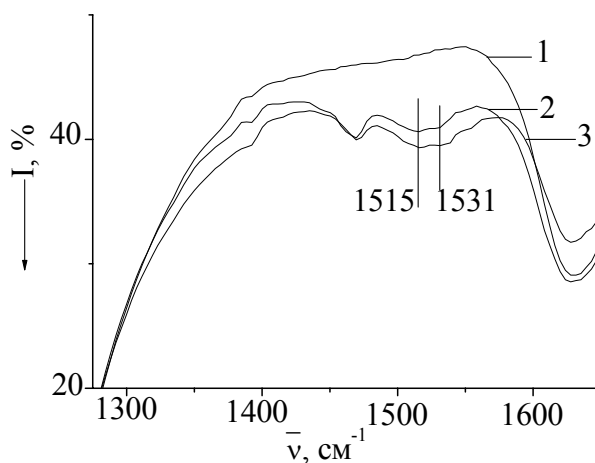
При переході до вищих концентрацій смуга  $1515\text{ см}^{-1}$  ( $0,1\text{ ммоль/г}$ ) зміщується в височастотну область до  $1530\text{ см}^{-1}$  ( $0,6\text{ ммоль/г}$ ) (рис. 2, 3). Для деяких концентрацій чітко видно два максимуми поглинання: при  $1515$  і  $1531\text{ см}^{-1}$ , що може бути обумовлено двома нерівноцінними адсорбційними станами амінів на поверхні кремнезему (рис. 4).



**Рис. 2.** ІЧ-спектри кремнезему (1) та кремнеземів, модифікованих гексил-аміном, з різною концентрацією його на поверхні:  $0,1\text{ ммоль/г}$  (2),  $0,15\text{ ммоль/г}$  (3),  $0,3\text{ ммоль/г}$  (4),  $0,4\text{ ммоль/г}$  (5),  $0,6\text{ ммоль/г}$  (6).

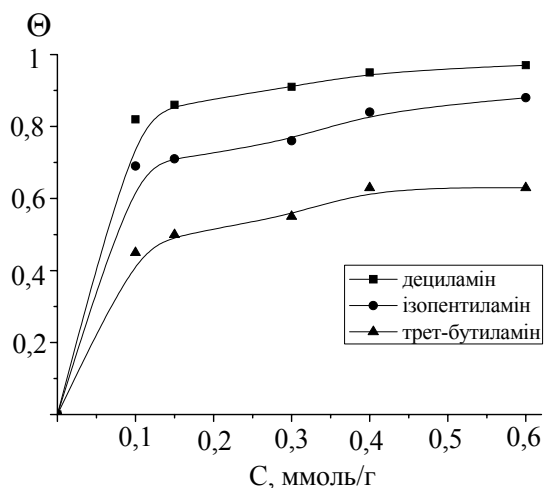


**Рис. 3.** Залежність частоти смуги поглинання  $\delta_{N-H}$  від концентрації ізопентиламіну на поверхні кремнезему.



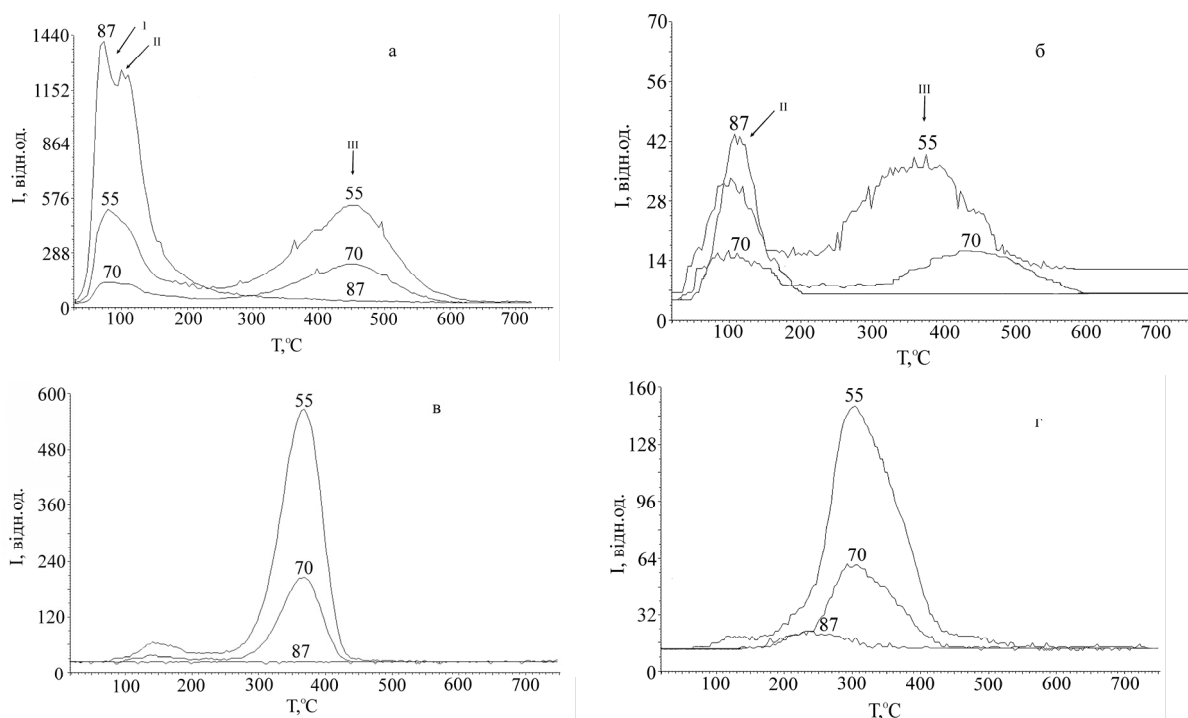
**Рис. 4.** ІЧ-спектри кремнезему (1) та кремнеземів, модифікованих октиламіном (2) і пентиламіном (3), одержаних шляхом просочування ( $0,3\text{ ммоль/г}$ ).

ІЧ-спектральні дані свідчать, що для лінійних амінів спостерігається вищий ступінь збурення силанольних груп порівняно з розгалуженими (рис. 5). Це пов'язано з впливом стеричних факторів об'ємних замісників. Якщо в аміні є об'ємні групи, то в катіоні, який утворюється при протонуванні аміногрупи, виникає напруження внаслідок зближення об'ємних замісників [39]. Це спостерігається при протонуванні силанольною групою трет-бутиламіна, в молекулі якого три метильні групи створюють стеричні перешкоди.



**Рис. 5.** Залежність ступеня збурення вільних силанольних груп від концентрації амінів на поверхні кремнезему (зразки, отримані просочуванням кремнезему розчином аміну в гексані).

Результати термолізу адсорбованих зразків амінів на кремнеземі, алюмо- і титанокремнеземах представлені на рис. 6. Криві термодесорбції отримані при термічному розкладі пентиламіну на поверхні кремнезему (а), алюмокремнезему (б) і титанокремнезему (в). ТПД-криві побудовані для молекулярного іона пентиламіну з  $m/z$  87, молекулярного іона пентену з  $m/z$  70 і дочірнього іона з  $m/z$  55.



**Рис. 6.** Криві термодесорбції термічного розкладу н-пентиламіну, побудовані по іонах з  $m/z$  87, 70, 55: а – зразок н-пентиламіну, отриманий методом просочування кремнезему (0,6 ммоль/г); б – зразок н-пентиламіну на поверхні кремнезему, отриманий методом рівноважної адсорбції (35 мкмоль/г); в – зразок н-пентиламіну на поверхні алюмокремнезему, отриманий методом рівноважної адсорбції (40 мкмоль/г); г – зразок н-пентиламіну на поверхні титанокремнезему, отриманий методом рівноважної адсорбції (26 мкмоль/г).

Аналіз мас-спектрометричних даних показав (рис. 6), що десорбція досліджених первинних амінів в молекулярній формі з поверхні кремнезему відбувається в дві стадії для зразків, отриманих методом просочування (рис. 6 а, I, II), і в одну стадію (рис. 6 б, II)

для зразків, отриманих в умовах рівноважної адсорбції. Очевидно, стадія I обумовлена фізично сорбованою формою аміну. Для адсорбованих зразків ця стадія відсутня внаслідок того, що ця кількість аміну залишається в розчині після центрифугування і відділення адсорбенту. Математична обробка ТПД-кривої для молекулярного іона пентиламіну з  $m/z$  87, отриманої для адсорбованого зразка, дозволила розрахувати кінетичні параметри II стадії, яка обумовлена розкладом алкіламонієвого адсорбційного комплексу (схема 1, табл. 3):

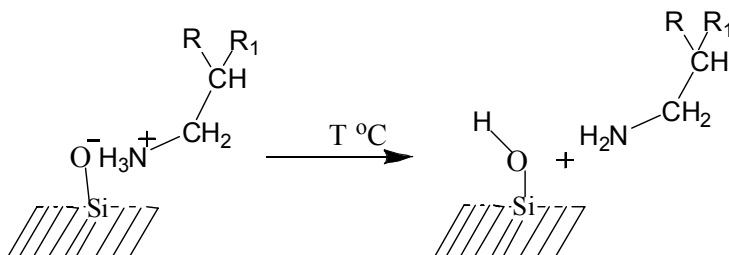


Схема 1. Розклад алкіламонієвого адсорбційного комплексу на поверхні високо-дисперсного кремнезему

**Таблиця 3.** Кінетичні параметри ( $n$  – порядок реакції,  $E^\#$  – енергія активації,  $\nu_0$  – передекспоненційний множник,  $dS^\#$  – зміна ентропії активації у ході реакції,  $R^2$  – коефіцієнт детермінації) термічних перетворень пентиламіну на поверхні наноксидів

Метод нанесення та концентрація на поверхні наноксиду	Нано-оксид	Схема реакції	$T_{\max}$ , °C	$m/z$	$n$	$E^\#$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\nu_0$ , с <sup>-1</sup>	$dS^\#$ , кал·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$R^2$
рівноважна адсорбція, 35 мкмоль·г <sup>-1</sup>	SiO <sub>2</sub>	1	126	87	1	80	$1,24 \cdot 10^8$	-22	0,955
просочування, 0,6 ммоль·г <sup>-1</sup>	SiO <sub>2</sub>	2	450	70	1	113	$6,14 \cdot 10^5$	-34	0,961
рівноважна адсорбція, 26 мкмоль·г <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>	-	310	70	1	99	$2,89 \cdot 10^6$	-30	0,950
рівноважна адсорбція, 40 мкмоль·г <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	-	369	70	1	119	$6,66 \cdot 10^7$	-26	0,993

Відзначимо, що стадія десорбції аміну в молекулярній формі на поверхні алюмокремнезему (рис. 6 в) відсутня, а на поверхні титанокремнезему (рис. 6 г) вона зміщена в високотемпературну область на 125 °C ( $T_{\max}=250$  °C) порівняно з кремнеземом.

Високотемпературна стадія термолізу III обумовлена процесами дезамінування амінів з виділенням в молекулярній формі відповідного алкену (схема 2).

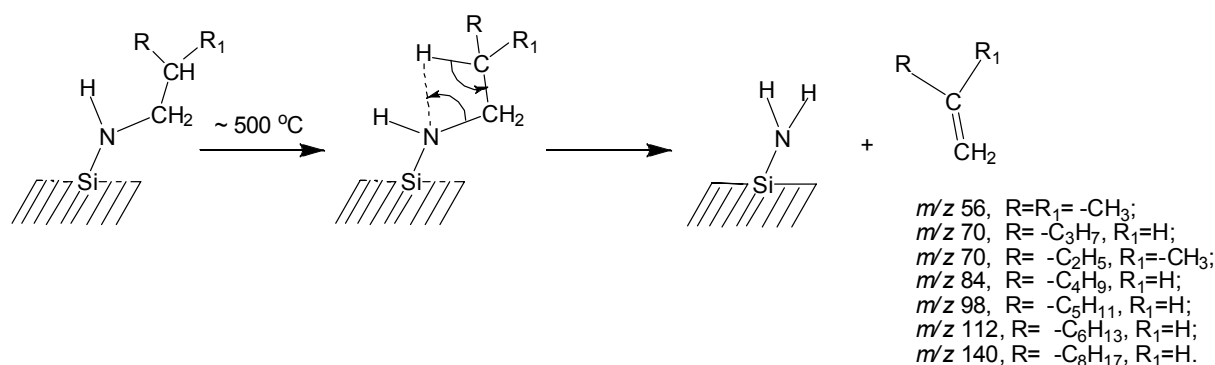


Схема 2. Утворення алкенів з хемосорбованих комплексів амінів на поверхні високодисперсного кремнезему

Вона спостерігається для всіх трьох досліджених оксидів (рис. 6 а - г). У випадку кремнезему інтенсивність цієї стадії для зразків, отриманих методом просочування, значно вища порівняно з адсорбованими зразками (рис.6 а, б). Проте і для адсорбованих зразків амінів на поверхні кремнезему вона спостерігається, а для зразків змішаних оксидів процеси дезамінування є основними.

В табл. 3 наведено кінетичні параметри реакції утворення пентену з хемосорбованого фрагмента пентиламіну на поверхні досліджених високодисперсних оксидів. Як показав розрахунок, дезамінування – це реакція першого порядку. На поверхні змішаних оксидів реакція відбувається при значно нижчій температурі, відповідно і енергія активації цього процесу нижча. Найменша енергія активації спостерігається для титанокремнезему.

## Висновки

Отримано ізотерми адсорбції первинних аліфатичних амінів на поверхні кремнеземів. Лінеаризацією ізотерм розраховано константи адсорбційної рівноваги та величини граничної адсорбції. Виявлено, що сорбційна здатність досліджених кремнеземів щодо первинних аліфатичних амінів зростає в ряду кремнезем < титанокремнезем < алюмокремнезем. Це пов'язано з наявністю додаткових активних центрів на поверхні змішаних оксидів: льюїсівських та бренстедівських місткових кислотних центрів. Встановлено, що з дослідженого ряду аліфатичних амінів первинні лінійні аміни десорбуються у водний та фізіологічний розчини краще, ніж розгалужені.

Методом ТПД МС встановлено, що процеси десорбції/деструкції амінів, адсорбованих на поверхні кремнезему і змішаних оксидів, відбуваються в декілька стадій. Перша пов'язана з розкладанням алкіламонієвої солі по силанольній групі. Друга високотемпературна стадія відбувається з десорбцією в молекулярній формі продукту дезамінування – відповідного алкену. Розраховано кінетичні параметри реакції розкладу алкіламонієвого адсорбційного комплексу та реакції дезамінування на прикладі зразків н-пентиламіну на поверхні досліджених наноксидів.

## Література

1. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения / Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова, А.Л. Бандман // Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова, Б.А. Ивина. – Ленинград: Химия, 1991. – 464 с.



2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / Г.П. Беспамятнов, К.К. Богушевская, А.В. Беспамятнова, Ю.А. Кротов, Л.А. Зеленская, В.Ф. Плехоткин, Г.Г. Смирнов // Ленинград: Химия, 1975. – 207 с.
3. Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F. Treatment of wastewater from ore flotation containing aliphatic amines and hydrofluoric acid // *Toxicol. and Environ. Chem.* – 1992. – V. 34, N 2. – P.113–121.
4. Свергузова С.В., Порожнюк Л.А. Очистка сточных вод с помощью промышленных отходов // *Коммунальное хозяйство.* – 2003. – № 47. – С. 125–128.
5. Jandera P., Ventura K., Hladnikova R., Churacek J. Comparison of various sorbents for the enrichment of samples of aliphatic amines using solid-phase extraction prior to the determination by HPLC with fluorimetric detection // *J. Liq. Chromatogr.* – 1994. – V. 17, N 1. – P. 69–95.
6. Kaczvinsky J., Koishi S., Fritz J. Cation-exchange concentration of basic organic compounds from aqueous solution // *Anal. Chem.* – 1983. – V.55, N 8. – P. 1210–1215.
7. Liska I., Krupcik J., Leclercq P. A. The use of solid sorbents or direct accumulation of organic compounds from water matrices. A review of solid-phase extraction techniques // *J. High Resolut. Chromatogr.* – 1989. – V. 12. – P. 577–590.
8. Хрящевский А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И., Шпигун О.А. Патроны с макропористыми полимерными сорбентами для концентрирования первичных алифатических аминов при их определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журн. анал. химии.* – 1997. – Т. 52, № 5. – С. 485–489.
9. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
10. Vidyadhar A., Rao K.H., Chernyshova I.V., Forssberg K.S.E.I. Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2002. – V. 256, N 1. – P. 59–72.
11. Novich B.E., Ring T.A. A predictive model for the alkylamine-quartz flotation system // *Langmuir.* – 1985. – V. 1, N 6. – P. 701–708.
12. Самодумова И.М., Слиянова И.Б. Адсорбция паров аминов на цеолит-полиметилсилоксанах // *Адсорбция и адсорбенты.* – 1975. – Вып. 3. – С. 61–63.
13. Parrillo D.I., Adamo A.T., Kokotailo G.T., Gorte R.I. Amine adsorption in HZSM-5 // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 67, N 1. – P.107–118.
14. Майнерт Г., Гроссман А., Ширмер В. Влияние структурно-специфических параметров на адсорбцию углеводов и аминов на цеолите типа CaA // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* – Ленинград: Наука. – 1971. – С. 159–164.
15. Koubek J., Volf J., Pašek J. Adsorption of amines on alumina // *J. Catal.* – 1975. – V. 38, № 1–3. – P.385–393.
16. Козлов Н.С., Поликарпов В.А., Тарасевич В.А., Мойсеенок Л.И. Адсорбция алифатических аминов на окиси алюминия // *Докл. АН БССР.* – 1975. – Т. 19, № 2. – С. 150–152.
17. Medema I., Van Bokhoven I.I.G.M., Kuiper A.E.T. Adsorption of bases on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Catal.* – 1972. – V. 25, N 2. – P. 238–244.
18. Rochester C. H., Yong G. H. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – Part 1. – 1980. – V. 76, N 5. – P. 1158–1165.
19. Hertl W., Hair M.L. Hydrogen bonding between adsorbed gases and surface hydroxyl groups on silica // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72, N 13. – P. 4676–4683.
20. Oberg K. I., Hodyss R., Beauchamp J. L. Simple optical sensors for amine vapors based on dyed silica microspheres // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – V. 115, N 1. – P. 79–85.

21. Wardman P., Smith D.R. Electron spin resonance studies of the radiolysis of aliphatic amines adsorbed on silica gel // *Canad. J. Chem.* – 1971. – V. 49, N 11. – P. 1880–1887.
22. Nayar B.C., Rao K. S. Contact angle and oriented adsorption of aliphatic amines & aldehydes on silica gel and silica aerogel // *Indian J. Chem.* – 1981. – V. 20, N 6. – P. 551-555.
23. Ross R.A., Taylor A.H. Further studies of the sorption of ethylamine on silica gels // *J. Catal.* – 1967. – V. 9, N 2. – P.104–114.
24. Chernyshova I.V., Rao K.H., Vidyadhar A., Shchukarev A.V. Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates: a spectroscopic study. 2. Albite // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, N 3. – P. 775–785.
25. Chernyshova I.V., Rao K.H. Mechanism of coadsorption of long-chain alkylamines and alcohols on silicates. Fourier Transform Spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies. // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, N 9. – P. 2711–2719.
26. Тихомирова Т.И., Хрящевский А.В., Фадеева В.И., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Сорбция алифатических аминов макропористым полимерным сорбентом и кремнеземом, химически модифицированным гексадецильными группами // *Вестн. Моск. ун-та. Химия.* – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 365–369.
27. Исирикян А.А., Михайлова С.С., Полунина И.А., Толстая С.Н. Модифицирование поверхности двуокиси титана алифатическими аминами и строение адсорбционных слоев // *Изв. АН СССР.* – 1981. – № 11. – С. 2452–2456.
28. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Расклинивающее действие адсорбции веществ различной природы на кристаллическую структуру водородзамещенных форм  $\text{SiO}_2\text{-Y}$  и  $\text{SiO}_2\text{-X}_2$  // *Адсорбция и адсорбенты.* – 1978. – № 6. – С. 17–20.
29. Han A.J., He H.Y., Guo J., Yu H., Huang Y.F., Long Y.C. Studies on structure and acid base properties of high silica MFI-type zeolite modified with methylamine // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 79. – P. 177–184.
30. Guo J., Han A.J., Yu H., Dong J., He H.Y., Long Y.C. Base property of high silica MFI zeolites modified with various alkyl amines // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 94. – P. 166–172.
31. Narasimharao K., Hartmann M., Thiel H.H., Ernst S. Novel solid basic catalysts by nitridation of zeolite beta at low temperature // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 90, N 1–3. – P. 377–383.
32. Guan X., Zhang F., Wu G., Guan N. Synthesis and characterization of a basic molecular sieve: Nitrogen-incorporated SAPO-34 // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60, N 25–26. – P. 3141–3144.
33. Critchfield F.E., Johnson J.B. Titration of weak bases in strong salt solutions // *J. Anal. Chem.* – 1958. – V. 30, N 7. – P. 1247–1249.
34. Kulik T.V., Vlasova N.N., Palyanytsya B.B., Markitan O.V., Golovkova L.P. Spectroscopic study of biogenic amine complexes formed at fumed silica surface // *J. Coll. Interface Sci.* – 2010. – V. 351. – P. 515–522.
35. Kulyk K.S., Ishchenko V.V., Palyanytsya B.B., Khylya V.P., Borysenko M.V., Kulyk T.V. A TPD-MS study of the interaction of coumarins and their heterocyclic derivatives with a surface of fumed silica and nanosized oxides  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  // *J. Mass Spectrometry.* – 2010. – V. 45. – P. 750–761.
36. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
37. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
38. SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).

39. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Ленинград: Химия, 1991. – 558 с.

### **АДСОРБЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ**

**О.А. Дудик<sup>1</sup>, Т.В. Кулик<sup>1</sup>, Б.Б. Паляница<sup>1</sup>, С.С. Тарнавский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина  
tanyakulyk@gala.net; dudik\_olesya@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт молекулярной биологии и генетики Национальной академии наук Украины  
ул. Заболотного, 150, Киев, 04163, Украина*

*Исследованы процессы адсорбции–десорбции ряда первичных алифатических аминов на поверхности высокодисперсных кремнезема, алюмо- и титанокремнеземов с помощью методов ИК-спектроскопии и ТПД МС. Рассчитаны константы адсорбционного равновесия и величины предельной адсорбции аминов на поверхности исследованных наноксидов. Установлено, что наибольшая адсорбция аминов наблюдается на поверхности алюмокремнезема.*

### **ADSORPTION OF PRIMARY ALIPHATIC AMINES ON NANOSIZED OXIDES SURFACE**

**O.O. Dudik<sup>1</sup>, T.V. Kulyk<sup>1</sup>, B.B. Palyanytsya<sup>1</sup>, S.S. Tarnavskiy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine  
tanyakulyk@gala.net; dudik\_olesya@mail.ru*

<sup>2</sup>*Institute of Molecular Biology and Genetics of the Ukrainian National Academy of Sciences  
150 Akademika Zabolotnogo Str., Kyiv, 04163, Ukraine*

*Adsorption/desorption processes of number of primary amines on high-dispersed silica, alumo- and titanosilica surfaces have been investigated. The used methods are IR spectroscopy and temperature programmed desorption mass spectrometry. The constants of adsorptional balance and values of amines limiting adsorption on nanooxide surfaces are calculated. It turns out that maximum adsorption on alumina/silica surface is observed.*