

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**УДК 541.183  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-164-168>Поступило в редакцию 13.09.2018  
Received 13.09.2018**Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, академик В. С. Солдатов***Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА, МОНО-, ДИ- И ТРИЭТИЛАМИНА  
В СИСТЕМЕ «ВОДНЫЙ РАСТВОР–ГАЗОВАЯ ФАЗА»**

**Аннотация.** В статических условиях исследовано равновесное распределение аммиака, этиламина, диэтиламина и триэтиламина между их водными растворами и газовой фазой при  $25 \pm 0,1$  °С. На основании полученных результатов, путем комбинирования уравнений закона Генри и констант ионизации, рассчитаны константы Генри указанных соединений с учетом их взаимодействия с водой. Закон Генри соблюдается, по крайней мере, в интервале концентраций аминов в воздухе 0–200 мг/м<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** аммиак, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, константа Генри

**Для цитирования.** Косандрович, Е. Г. Распределение аммиака, моно-, ди- и триэтиламина в системе «водный раствор–газовая фаза» / Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 164–168. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-164-168>

**Evgenii G. Kosandrovich, Larisa N. Shachenkova, Academician Vladimir S. Soldatov***Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***DISTRIBUTION OF AMMONIA, MONO-, DI- AND TRIETHYLAMINE  
IN THE WATER SOLUTION–GAS PHASE SYSTEM**

**Abstract.** The equilibrium distribution of ammonia, ethylamine, diethylamine and triethylamine between their aqueous solutions and the gas phase at  $25 \pm 0.1$  °C have been investigated under equilibrium conditions. Based on the results obtained (using the equations of Henry's law and the ionization constant), Henry's constants for these substances have been calculated with the consideration of their interaction with water. It was established that Henry's law is valid, at least, in the range of amine concentrations in the air 0–200 mg/m<sup>3</sup>.

**Keywords:** ammonia, ethylamine, diethylamine, triethylamine, Henry's constant

**For citation:** Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Distribution of ammonia, mono-, di- and triethylamine in the water solution–gas phase system. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 164–168 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-164-168>

**Введение.** Распределение летучего вещества между газовой фазой и жидкостью описывается эмпирическим законом Генри [1], по которому растворимость газообразного вещества в жидкости  $C_L$  (моль/л) прямо пропорциональна парциальному давлению этого вещества в газовой фазе  $P_G$  (Па):

$$C_L = K_{\text{Henry}} P_G, \quad (1)$$

где  $K_{\text{Henry}}$  – константа Генри.

Это предельный закон, строго справедливый для идеальных растворов и  $P_G \rightarrow 0$ , но с достаточной точностью соблюдающийся в широкой области парциальных давлений. На практике чаще

применяются аналоги (1), в которых парциальное давление заменяется на пропорциональную ему концентрацию распределяющегося компонента газовой фазы. В зависимости от области использования этого закона, концентрации в обеих фазах могут быть выражены в различных единицах и в литературе можно встретить различные численные значения констант, производных от константы  $K_{\text{Henry}}$  в (1).

Это уравнение имеет следующие ограничения: оно относится к постоянной температуре и к межфазному распределению веществ, не вступающих в химические взаимодействия с жидкостью. В справочной и научной литературе имеется много данных о константе Генри для наиболее распространенных газов в равновесии с водой, особенно для веществ, имеющих технологическое или биологическое значение (например: оксид углерода, углеводороды, азот, кислород и др.).

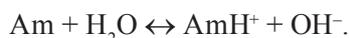
В последнее время актуализировались вопросы, связанные с очисткой дыхательного воздуха от токсичных и дурно-пахнущих примесей в различных отраслях (микроэлектроника, сельское хозяйство и т. д.) [2–4]. К таким веществам относятся и этиламины, рассматриваемые в настоящем сообщении. Данные по константам Генри для их распределения между водой и воздухом отсутствуют.

В наших предыдущих работах было показано, что наиболее эффективными сорбентами воздушных примесей различной природы являются волокнистые иониты [5–7]. При этом разнообразии областей и условий применения свидетельствует о необходимости теоретической оценки эффективности очистки, а также величины сорбции этих соединений в каждом конкретном случае, так как экспериментальное определение данных параметров требует длительного времени и больших трудозатрат. Нами разработана теоретическая модель [8; 9], позволяющая априорно рассчитывать эффективность очистки воздуха от таких примесей в зависимости от их концентрации и влажности воздуха. В качестве основного параметра в ней используются константы Генри. Они были определены в настоящей работе для аммиака, моно-, ди- и триэтиламина и будут применены в дальнейшем для расчета оптимальных и граничных условий использования волокнистых ионитов при очистке воздуха от этих веществ.

**Материалы и методы исследования.** В колбу емкостью 1 л помещали 300 мл водного раствора целевого соединения, герметично закрывали и выдерживали в термостате при  $25 \pm 0,1$  °C в течение 7 сут. После установления равновесия производили анализ концентрации вещества в равновесной газовой (с использованием газоанализатора КОЛИОН-1В) и водной (с использованием С-анализатора Multi N/C UV HS) фазах.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице представлены первичные экспериментальные данные по зависимости концентрации исследуемых веществ в газовой фазе от их равновесной концентрации в растворе при  $25 \pm 0,1$  °C.

Аммиак и его алкильные производные (Am) взаимодействуют с водой образуя положительно заряженные ионы ( $\text{AmH}^+$ ):



Аммиак и амины в водной фазе присутствуют в свободной [Am] и ионизированной [ $\text{AmH}^+$ ] формах. В газовой фазе они присутствуют только в непротонизированном состоянии. Закон Генри устанавливает взаимосвязь между концентрацией вещества в газовой фазе и молекулярной (неионизированной) формой этого вещества в водной фазе. Поэтому напрямую полученные экспериментальные данные (таблица) для расчета константы Генри использовать нельзя, так как часть аммиака и этиламинов в водном растворе находится в ионизированной форме, а экспериментальные данные отражают суммарное содержание всех форм соединения в растворе. Взаимосвязь между ионизированной ( $\text{AmH}^+$ ) и неионизированной (Am) формой аммиака или аминов выражается константой равновесия  $K_b$ :

$$K_b = [\text{AmH}^+][\text{OH}^-] / [\text{Am}] \sim [\text{AmH}^+]^2 / [\text{Am}]. \quad (2)$$

Численное значение данной константы известно из справочной литературы [11] и характеризует кислотно-основные свойства рассматриваемых веществ: аммиак –  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>; этиламин –  $K_b = 5,62 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; диэтиламин –  $K_b = 9,55 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; триэтиламин –  $K_b = 7,41 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Равновесные концентрации аммиака, этиламина, диэтиламина, триэтиламина  
в водной и газовой фазе при  $25 \pm 0,1$  °C**

**Equilibrium concentrations of ammonia, ethylamine, diethylamine, triethylamine  
in the aqueous and gas phase at  $25 \pm 0.1$  °C**

Соединение Compound	Равновесная концентрация в растворе, мг/л Equilibrium concentration in the solution, mg/l	Равновесная концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup> Equilibrium concentration in the air, mg/m <sup>3</sup>
Аммиак*	15	10,0
	110	75,0
	165	120,0
	230	170,0
Этиламин	35	3,1
	120	21,6
	298	86,3
	430	152,5
Диэтиламин	50	23,6
	104	75,0
	184	143,0
	245	179,0
Триэтиламин	43	7,2
	61	18,5
	183	101,0
	266	170,0

Примечание. \* – расчетные значения получены по эмпирической формуле из [10].  
Note. \* – the calculated values are obtained by the empirical formula presented in [10].

Общая концентрация аммиака или аминов ( $[Am^{total}]$ ) в растворе является суммой ионизированной и неионизированной форм и численно равна экспериментально определенной концентрации в растворе (таблица)

$$[Am^{total}] = [AmH^+] + [Am]. \quad (3)$$

Выражая  $[AmH^+]$  из (3), подставляя его в (2) и раскрывая выражение в конечном итоге получаем

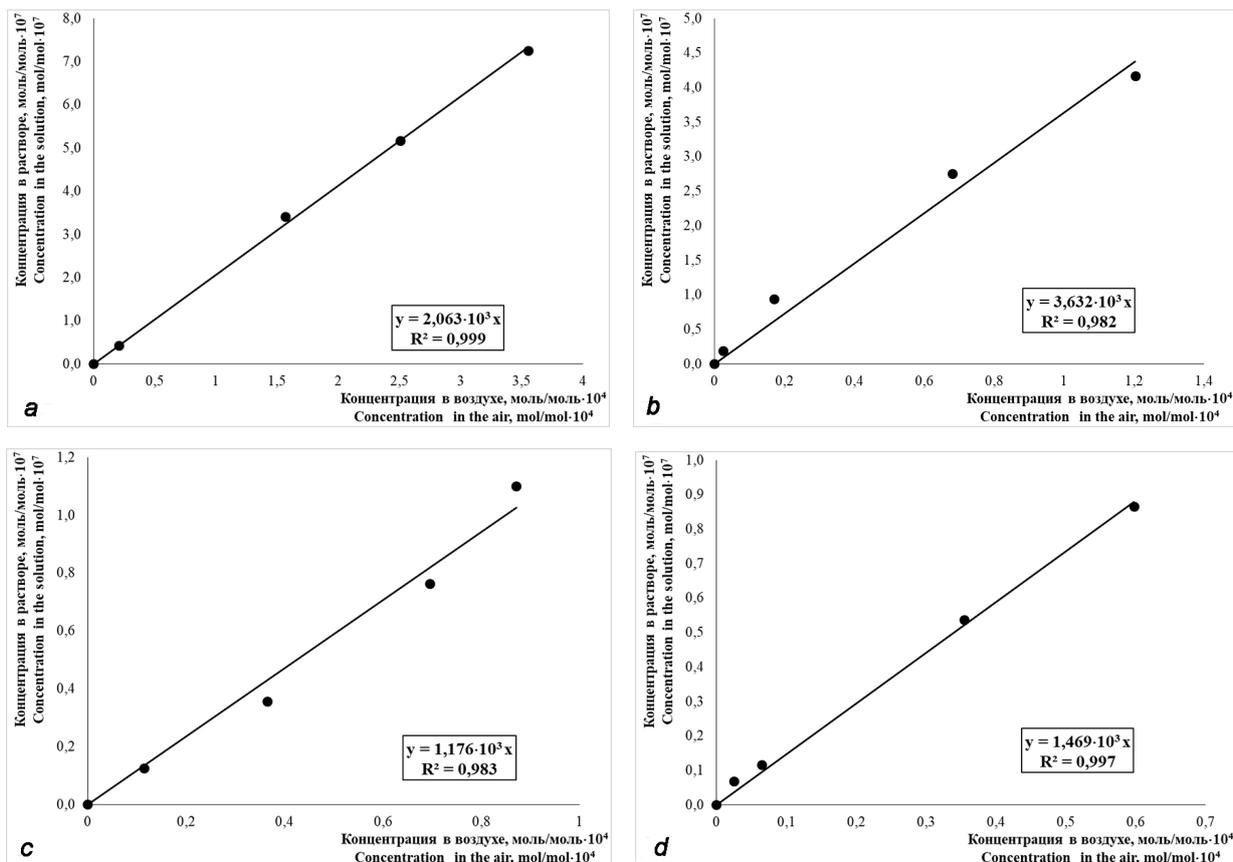
$$[Am]^2 - (2[Am^{total}] + K_b)[Am] + [Am^{total}]^2 = 0. \quad (4)$$

Решая полученное квадратное уравнение, определяем равновесные концентрации неионизированного аммиака или амина ( $[Am]$ ) в каждом конкретном случае, с использованием которых рассчитываем константу Генри. Результаты расчетов представлены в виде графиков на рисунке. Следует обратить внимание на следующее:

1) при решении полученного квадратного уравнения (4) во всех случаях получаем два вещественных корня, один из которых отбрасывается, так как не имеет физического смысла: при нулевой общей концентрации аммиака или амина в растворе ( $[Am^{total}] = 0$ ) он имеет отличное от нуля значение;

2) при расчетах константы Генри концентрации компонентов в газовой фазе выражены в моль/моль воздуха, в растворе – в моль/моль воды.

Как следует из представленных на рисунке результатов, полученные закономерности имеют линейный характер с коэффициентом детерминации  $R^2$  не ниже 0,982 (рисунок), что свидетельствует о правомерности использования закона Генри для всех веществ в исследованном концентрационном диапазоне (при концентрациях аммиака или аминов в воздухе от 0 до 200 мг/м<sup>3</sup>, представляющих наибольший интерес с практической точки зрения ионообменной очистки воздуха). Константа  $K_{Henry}$  определена как коэффициент  $k$  линейного уравнения  $y = kx$  (уравнение представлено на графиках рисунка; для нашей системы оно соответствует (1) с концентрациями компонентов в обеих фазах выраженных в моль/моль). Таким образом, константа  $K_{Henry}$  (моль/моль) равна: 1) аммиак –  $2,063 \cdot 10^3$ ; 2) этиламин –  $3,632 \cdot 10^3$ ; 3) диэтиламин –  $1,176 \cdot 10^3$ ; 4) триэтиламин –  $1,469 \cdot 10^3$ .



Зависимость концентрации неионизированных форм аммиака и аминов в растворе от их концентрации в воздухе при  $25 \pm 0,1$  °C: *a* – аммиак; *b* – этиламин; *c* – диэтиламин; *d* – триэтиламин

Dependence of the concentration of non-ionized forms of ammonia and amines in solution on their concentration in the gas phase at  $25 \pm 0.1$  °C: *a* – ammonia; *b* – ethylamine; *c* – diethylamine; *d* – triethylamine

**Заклучение.** В статических условиях исследовано равновесное распределение аммиака, этиламина, диэтиламина и триэтиламина между их водными растворами и газовой фазой при  $25 \pm 0,1$  °C. На основании полученных результатов, путем комбинирования уравнений закона Генри и констант ионизации, рассчитаны константы Генри указанных соединений с учетом их взаимодействия с водой. Константа  $K_{\text{Henry}}$  (моль/моль) равна: 1) аммиак –  $2,063 \cdot 10^3$ ; 2) этиламин –  $3,632 \cdot 10^3$ ; 3) диэтиламин –  $1,176 \cdot 10^3$ ; 4) триэтиламин –  $1,469 \cdot 10^3$ . Закон Генри соблюдается, по крайней мере, в интервале концентраций 0–200 мг/м<sup>3</sup> (акцент на данном концентрационном диапазоне обусловлен тем, что в практике ионитной воздухоочистки практически все проблемы загрязненного воздуха, требующие решения, находятся внутри него), о чем свидетельствует линейность зависимости концентрации аммиака и аминов в растворе от их концентрации в воздухе с коэффициентом детерминации  $R^2$  не ниже 0,982.

#### Список использованных источников

1. William, H. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures / H. William // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1803. – Vol. 93. – P. 29–276. <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>
2. Gostelov, P. Odour measurements for sewage treatment works / P. Gostelov, S. A. Parsons, R. M. Stuetz // Water Research. – 2001. – Vol. 35, N 3. – P. 579–597. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00313-4)
3. Hayes, E. T. Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland / E. T. Hayes, T. P. Curran, V. A. Dodd // Bioresource Technology. – 2006. – Vol. 97, N 7. – P. 940–948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.023>
4. Removal of methylamine from air by means of fibrous ion exchangers / H. Wasag [et al.] // III Ogolnopolski Kongres Inzynierii Srodowiska. – Lublin, 2009. – Vol. 59, N 2. – P. 247–253.
5. Soldatov, V. S. Ion exchangers for air purification / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // Ion exchange and solvent extraction, A series of advances. – 2011. – Vol. 20. – P. 45–115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>

6. Косандрович, Е. Г. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 1. Сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 11–15.
7. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 2. Слабокислотный карбоксильный катионит ФИБАН К-4 / О. Н. Дорошкевич [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 16–20.
8. Soldatov, V. S. Chemical equilibria between the ion exchanger and gas phase / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // *Recent advances in Ion Exchange Theory and Practice*. – Cambridge, 2008. – P. 103–110.
9. Солдатов, В. С. Теоретическое описание сорбционных равновесий в системах ионит–газ / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович // *Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр.* – Минск, 2008. – С. 206–228.
10. Мелвин-Хьюз, Э. А. Физическая химия / пер. с англ. Е. Н. Еремина, О. М. Полторака, Ю. В. Филиппова; под общ. ред. Я. И. Герасимова. – М., 1962. – 1148 с.
11. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. – М., 1983. – 405 с.

## References

1. William H. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1803, vol. 93, pp. 29–276. <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>
2. Gostelov P., Parsons S. A., Stuetz R. M. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, 2001, vol. 35, no. 3, pp. 579–597. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00313-4)
3. Hayes E. T., Curran T. P., Dodd V. A. Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, no. 7, pp. 940–948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.023>
4. Wasag H., Guz L., Sobczuk H., Czerwinski J., Kujawska J. Removal of methylamine from air by means of fibrous ion exchangers. *III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska*, Lublin, 2009, vol. 59, no. 2, pp. 247–253.
5. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Ion exchangers for air purification. *Ion exchange and solvent extraction, A series of advances*, 2011, vol. 20, pp. 45–115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>
6. Kosandrovich E. G. Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 1. FIBAN K-1, a strong acid cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry series*, 2014, no. 4, pp. 11–15 (in Russian).
7. Doroshkevich O. N., Kosandrovich E. G., Kashinsky A. V., Shachenkova L. N., Zelenkovsky V. M. Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 2. FIBAN K-4, a weak acid cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry series*, 2014, no. 4, pp. 16–20 (in Russian).
8. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Chemical equilibria between the ion exchanger and gas phase. *Recent advances in Ion Exchange Theory and Practice*. Cambridge, 2008, pp. 103–110.
9. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Theoretical description of sorption equilibrium in ion-gas systems. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sbornik nauchnykh trudov [Chemistry and technology of new substances and materials: collection of scientific papers]*. Minsk, 2008, pp. 206–228 (in Russian).
10. Moelwyn-Hughes E. A. *Physical Chemistry*. New York, 1957. 1295 p.
11. Siggia S., Hannah J. G. *Quantitative organic analysis via functional groups*. New York, 1954. 227 p.

## Информация об авторах

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

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

Kosandrovich Evgenii Genrikhovich – Ph. D. (Chemistry), Associate professor, Leading researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

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

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