

---

УДК 543.544:549.64:614.72

Р. І. БАРАНСЬКИЙ, О. С. БАНАХ,  
Л. М. ЧАРНЕЦЬКА, І. М. ЧЕРГАВА

### **ВИЛУЧЕННЯ З ПОВІТРЯ ОКСИДІВ ВУГЛЕЦЮ ТА ЇХ ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ З ДОПОМОГОЮ ЦЕОЛІТІВ**

Одержання систематичної інформації про концентрацію оксидів вуглецю у повітрі сприяє своєчасній розробці профілактичних заходів у виробничих приміщеннях і поліграфічних цехах [6]. З цією метою досліджували адсорбційно-роздільні властивості модифікованих цеолітів, які придатні для вилучення з повітря та хроматографічного аналізу оксидів вуглецю CO і CO<sub>2</sub>.

На основі синтетичного цеоліту NaY і природного закарпатського морденіту методом іонообміну [1] одержували зразки адсорбентів, які містять невелику кількість катіонів срібла або міді. Хроматографічний аналіз оксидів вуглецю здійснювали на однометрових колонках газового хроматографа «Цвет» (модель 4—67), заповнених гранулами (0,5...1,0 мм) цеолітів. Через термостатовані колонки продували газ-носії (гелій або азот з витратою 50 см<sup>3</sup>/хв під тиском 1 атм.). Пробу повітряної суміші брали на аналіз з допомогою шприца або крана-дозатора і реєстрували хроматографічні піки розділених компонентів детектором за теплопровідністю.

Дослідження проводили в інтервалі температур 273...573 К. Особливості адсорбції компонентів при хроматографічному аналізі оцінювали з допомогою обчислювання [5] об'ємів затримання. Відношення затримуваних об'ємів оксиду вуглецю та азоту, який є основним складником повітря, може бути кількісною мірою селективності поглинання його цеолітом.

Дані табл. 1 свідчать, що на вихідному зразку NaY, який не має катіонів срібла, при кімнатній температурі 293 К (20 °С) оксид вуглецю СО затримується лише в 3,2 раза довше, ніж азот. При заміні 8,5% натрію іонами срібла газ СО затримується в цих же умовах уже в 2000 разів довше, а в інтервалі 473... 573 К — лише в 7,6 раза більше, ніж азот повітря. Після повнішого обміну натрію на катіони срібла включно до 60,4% показник селективності цеоліту при 293 К досягає 4 млн., а при нагріванні до 533... 573 К понижується майже до 100.

Таблиця 1

Вплив температури на селективність затримання СО

Ступінь обміну, %	Температура колонки, К						
	573	553	533	473	373	313	293
0	1,2	1,2	1,3	1,5	2,2	2,9	3,2
8,5	7,6	7,6	7,6	13,5	$2,0 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$
16,9	10,0	10,3	11,9	32,0	$5,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
34,1	17,2	24,4	35,9	118,5	$2,0 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
60,4	79,3	89,8	134,5	591,5	$1,9 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^6$

Таким чином, підвищення обміну натрію сріблом, а також пониження температури цеоліту приводить до значного зростання селективності затримання СО, що використовують при виборі сорбента для поглинання при кімнатній температурі та подальшій десорбції СО нагріванням. Це дає змогу здійснювати

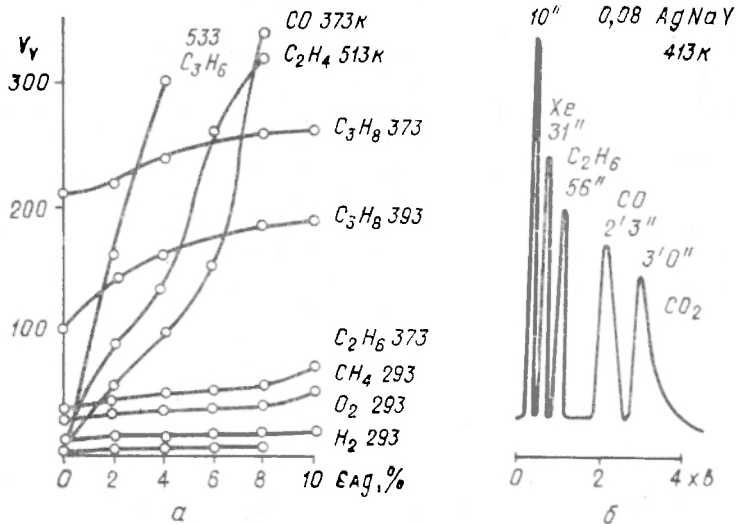


Рис. 1. Залежність затримуваних об'ємів ( $V_v$ ) від ступеня заміщення ( $C_{Ag}$ ) натрію катіонами срібла (а) та хроматограма розділення газів (б) на срібному зразку цеоліту типу Y.

концентрування слідових кількостей СО при кімнатних температурах з наступним газохроматографічним аналізом його в присутності інших газів, які забруднюють повітря виробничих приміщень [2—3].

На рис. 1 показано, що навіть на зразках цеолітів з малим вмістом катіонів срібла затримувані об'єми для СО значно більші, ніж для алканів і олефінів, а час виходу піків СО і СО<sub>2</sub> дає змогу на хроматограмах ідентифікувати їх у суміші забрудників.

Таблиця 2

Вплив нітрату срібла на селективність затримання СО цеолітами при температурі 20 °С

Тип цеоліту	Витрата AgNO <sub>3</sub> , мас. %	Показники селективності	
		відносний об'єм	логіарифмічний
NaY (синтетичний)	0	3,2	0,51
	5,1	5,0 · 10 <sup>3</sup>	3,70
Морденіт (природний)	10,2	1,6 · 10 <sup>4</sup>	4,20
	0	4,8	0,68
	1,6	6,5 · 10 <sup>3</sup>	3,81
	6,7	9,6 · 10 <sup>5</sup>	5,98

Таблиця 3

Затримувані об'єми (м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) для СО<sub>2</sub> на цеолітах CuNaY

Температура колонки, К	Ступінь заміщення, %				
	0	10	20	60	90
373	189,1	182,0	138,9	112,5	86,9
473	16,1	15,7	13,4	9,2	8,6
573	4,0	3,9	2,8	2,4	2,1

Аналогічні результати одержані після відповідної обробки закарпатського природного цеоліту, який є морденітовою породою з домішкою клиноптилоліту. Срібна форма його порівняно з синтетичною має ще більшу селективність поглинання оксиду вуглецю (табл. 2).

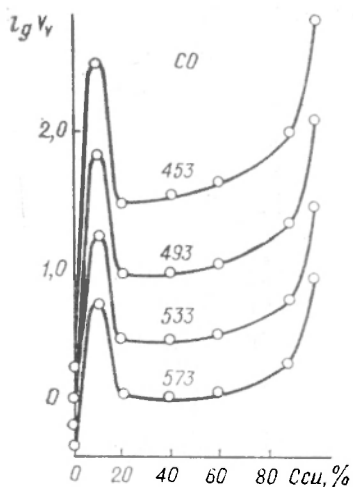


Рис. 2. Залежність логарифма затримуваних об'ємів для СО від температури колонки та ступеня заміщення катіонів натрію міддю в цеоліті типу Y.

Дані табл. 2 свідчать, що для досягнення майже однакових (3,7 і 3,81) логарифмічних показників селективності вилучення СО з повітря потрібно у 3,19 раза менше солі срібла для природного зразка, ніж для синтетичного. Якщо ж природний цеоліт обробити лише в 1,5 раза меншою кількістю нітрату срібла, ніж синтетичний (відповідно 10,2 і 6,7%), то селективність затримання СО природним зразком, модифікованим катіонами срібла, зростає у 60 разів. При цьому відпадає потреба пресування і спікання таблеток при виготовленні гранул адсорбента.

Хроматографічний аналіз оксидів вуглецю проводили, використовуючи газ-носії гелій або водень, оскільки азот не забезпечує високої чутливості та може ускладнити хроматографічну картину внаслідок появи негативних піків. Залежно від вмісту оксиду

вуглецю в аналізованій пробі змінюється форма хроматографічного піка від звичайної до М-подібної, причому середній «зуб» ((негативний) може записуватися навіть з протилежного боку від нульової лінії [4]. Подібне явище відоме для газових сумішей водню з гелієм [7].

Досліджені зразки мідних цеолітів типу Y стосовно CO<sub>2</sub> не мають особливих переваг порівняно з вихідним зразком NaY, бо затримувані об'єми для оксиду вуглецю (IV) зменшуються зі зростанням заміщення катіонів натрію міддю при різних температурах (табл. 3).

Стосовно оксиду вуглецю (II) для мідних цеолітів типу Y характерний ефект низьких заміщень [4], який проявляється у різкому підвищенні затримуваних об'ємів порівняно з аналогічними об'ємами, але одержаними на зразках як з меншим, так і з більшим вмістом обмінних іонів міді (рис. 2). Цей ефект спостерігається також у присутності невеликої кількості водяних парів.

Отже, проведені випробування свідчать про доцільність використання згаданих цеолітів для поглинання оксидів вуглецю та інших газів із забрудненого повітря, а також для кількісного хроматографічного аналізу рівня забруднень атмосфери на робочих місцях поліграфічних та інших цехів.

1. *Банах О. С., Даценко И. И., Баранский Р. И., Голос И. Я.* Приготовление сорбента AgNaY для извлечения окиси углерода из воздуха // Гигиена и санитария. 1982. № 7. С. 65—66. 2. *Банах О. С., Федорович И. П., Пластунов Б. А.* и др. Применение цеолитов для газохроматографического определения загрязнений воздуха окисью углерода // Гигиена и санитария. 1978. № 11. С. 75—78. 3. *Банах О. С., Даценко И. И., Пластунов Б. А., Тымкевич А. З.* Селективный отбор окиси углерода на цеолитный адсорбент // Гигиена и санитария. 1981. № 9. С. 52—53. 4. *Баранский Р. И.* Разработка цеолитных адсорбентов для хроматографического определения загрязнений воздуха: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1984. 5. *Газовая хроматография: Тр. Третьего междунар. симпоз. по газовой хроматографии в Эдинбурге.* М., 1964. 6. *Чижевский И. М.* Охрана труда в полиграфии. М., 1977. 7. *Escoffier P.* Conductibilité thermique des melanges hydrogene-helium. Consequences en chromatographie en phase gazeuse // Technique et Science Aeronautiques et Spatiales. 1966. Vol. 3. № 115. P. 57—66.

This paper analyses ways of obtaining and separation of carbon oxides using Type Y zeolites, containing cations of sodium, silver, copper and Transcarpathian natural zeolite.

Selectivity of above-mentioned adsorbents as filling agents of chromatographic columns and concentrator traps for obtaining and separating of CO and CO<sub>2</sub> is shown. Data on negative peak curves of these gases, as well as on low-concentration substitution effect on zeolite copper forms during dampening is also supplied. The paper includes 3 tables, 2 figures, 7 references.

Стаття надійшла до редколегії 11.03.86