
УДК 543.544:549.64:614.72

О. С. БЛНАХ, Р. І. БАРАНСЬКИЙ,
І. М. ЖИБАК, В. П. РОГОВИК

**АДСОРБІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ
НА ЦЕОЛІТАХ CuNaY
ТА ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ
ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II)**

У роботі [5] обґрунтована доцільність застосування синтетичного цеоліту типу Y та закарпатського природного морденіту, які модифіковані катіонами срібла та міді, для вилучення, концентрування і подальшого розділення та кількісного газохроматографічного визначення оксидів вуглецю в сумішах інших газів.

Метою роботи є потреба довести доцільність і можливість заміни срібловмісних цеолітів дешевшими і доступнішими мідєвмісними.

Методом іонообміну нами виготовлена серія модифікацій цеоліту типу Y, у яких катіонами міді (II) заміщена частина натрію у вихідному порошку NaY-II-1298 виробництва Горківської дослідної бази НДІПП (відмитому від домішок до рН=8,5). Після хімічного аналізу одержаних мідних похідних,

Таблиця 1
Абсолютні питомі об'єми затримування для N₂ і CO на цеолітах CuNaY при 20 °C

Ступінь заміщення, C _{Cu} , %	Азот	Оксид вуглецю CO	Відносне затримування CO : N ₂
±0,2	±2,0	±0,2	±10%
0	18,6	59,0	3,2
10	6,9	1,6 · 10 ⁷	2,3 · 10 ⁶
20	5,9	1,6 · 10 ⁵	2,7 · 10 ⁴
40	5,0	2,5 · 10 ³	5,0 · 10 ²
60	5,6	5,0 · 10 ²	8,9 · 10 ¹
90	5,8	5,6 · 10 ¹	9,7 · 10 ⁰
8--Ag ⁺	19,2	1,0 · 10 ³	5,2 · 10 ³

за відношенням вмісту еквівалентів обмінних катіонів до суми їх та залишкових іонів Na⁺, розраховані в процентах ступені заміщення C_{Cu}, за якими були відібрані зразки для вивчення газохроматографічного затримування [4] оксиду вуглецю (II) та основного компонента повітря азоту (табл. 1). Дані останньої графі наочно ілюструють високу селективність поглинання оксиду вуглецю CO на мідних зразках цеоліту при кімнатній температурі. Якщо в цих умовах на вихідному зразку NaY (ступінь заміщення 0) оксид вуглецю CO затримується лише в 3,2 рази довше, ніж азот, то в присутності катіонів міді селективність затримування CO зростає у десятки тисяч разів. А на зразку зі ступенем заміщення 10% цей показник зростає ще на два порядки. Образно кажучи, сорбент здатний відсіяти 2,5 мільйона молекул до проскоку однієї молекули CO. Тому він придатний для концентрування слідових кількостей оксиду вуглецю (II) при хроматографічному аналізі його вмісту в повітрі [2].

Зразки зі середніми ступенями заміщення (20—60%) натрію катіонами міді при кімнатній температурі мають приблизно в сотні разів гіршу спорідненість до оксиду CO, ніж цеоліт із ступенем заміщення 10%, однак залишаються високоселективними адсорбентами. З подальшим ростом вмісту катіонів міді знову поліпшується здатність цеоліту до затримування оксиду

вуглецю (II). Для аналітичних цілей зручно використовувати мідні цеоліти з нижчими ступенями заміщення (8—15%), оскільки з підвищенням температури до 300 °С ці модифікації здатні десорбувати поглинутий СО, як це видно з табл. 2, а при низьких температурах без додаткового охолодження вони надійно вилучають мізерні кількості його з повітря. Тому їх можна використати для контролю вмісту СО у повітрі, а також в атмосфері закритих приміщень і поліграфічних об'єктів.

Таблиця 2

Вплив температури на об'єми затримання СО цеолітами CuNaY

Ступінь обміну $\text{Cu} \pm 0,5\%$	Температура хроматографічної колонки, °С						
	300	280	260	240	220	200	180
0	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,1	1,5
2	2,1	3,1	4,7	7,7	12,8	22,4	39,8
4	2,9	4,4	6,9	11,3	18,9	32,3	59,6
6	3,8	5,9	9,6	16,4	29,2	54,9	102,3
8	4,7	8,9	13,4	24,9	48,1	98,3	205,5
10	7,9	13,8	24,7	45,3	93,6	192,8	426,6
12	7,9	13,9	23,7	42,7	81,7	158,5	380,0
14	5,7	9,7	16,2	29,9	57,5	114,1	275,2
16	3,8	6,3	10,7	19,2	36,7	73,0	149,6
18	2,3	3,8	6,2	10,8	20,0	38,2	75,0
20	1,1	1,8	2,8	4,9	8,0	14,1	29,3

Сорбент виготовляють і використовують таким чином. Порошок мідвмісного цеоліту типу Y зі ступенем заміщення Na^+ на Cu^{2+} близько 10% спресовують у таблетки, які прогрівають для зміцнення (3 год при 300 °С), а потім подрібнюють і просявають.

Фракцію гранул розміром 0,5—0,25 мм активують 2—3 год при 300 °С у струмені газу-носія (гелію або азоту), який подається з балона з витратою 50 см³/хв. Потім активовані гранули (3—5 г) переносять у спеціальну U-подібну трубку (форколонку), через яку за допомогою аспіратора пропускають певний об'єм (до 30 л) аналізованого повітря з лінійною швидкістю 5—10 м/с при кімнатній температурі та атмосферному тиску. Активацію сорбента і концентрування мікродошок здійснюють безпосередньо у форколонці, як це описано в роботах [1, 3, 7]. Форколонку після відбору проби ставлять на місце дозувальної петлі крана-дозатора газового хроматографа (див. рисунок) і при нагріванні десорбують сконцентровану кількість СО та подають її у хроматографічну аналізуючу колонку, яка заповнена гранулами цеоліту NaY. Форколонкою може бути

скляна U-подібна трубка висотою близько 15 см із внутрішнім діаметром 2...6 мм. Форколону нагрівають накладанням трубчастої пічки (саморобної або від газоаналізатора типу ВТН-2), причому постійність температури пічки та однакова міра активації цеоліту забезпечують відтворення результатів хроматографічного аналізу.

Вказані процеси виконуються у такій послідовності. Відміряний об'єм повітряної проби 1 може бути очищений у колонці 2, заповненій гранулами луку, CaCl_2 або цеолітом NaY , від води і CO_2 (очисна колонка 2

попередньо продувається аналізованим повітрям), після чого попадає у форколону 4. Тут оксид CO фіксується цеолітом, а повітря видаляється з форколони, на яку потім насаджується попередньо нагріта трубчаста пічка 5. За допомогою крана-дозатора 3 відкривається потік газу-носія у форколону, яка стає з'єднаною із аналізуючою колонкою 6 хроматографа. Відбувається швидка десорбція сконцентрованого на цеоліті оксиду CO , який потоком газу-носія з балона 7 переноситься на хроматографічну колонку 6 (100×0,4 см), заповнену попередньо активованим цеолітом. Звідси проба CO потрапляє у детектор за геллопровідністю (катарометр) і реєструється на діаграмі самописцем у вигляді хроматографічного піка. За площею піка або його висотою з допомогою калібрувального графіка легко знайти кількість оксиду вуглецю (II) у взятому об'ємі проби та концентрацію його в аналізованому повітрі. Для перевірки повноти десорбції CO із форколони можна встановити на виході газу із хроматографа ще одну колонку, заповнену таким же цеолітом і повторно вловити і проаналізувати CO . Доказом повноти його поглинання і десорбції буде однакова площа одержаних хроматографічних піків.

Описаний сорбент, зокрема зі ступенем іонообміну 10%, не втрачає своїх селективних особливостей відносно CO навіть після термічної активації при температурах понад 300 °С. Він

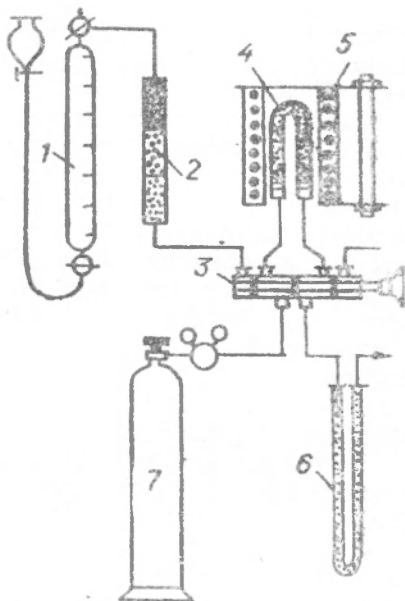


Схема установки для вилучення, десорбції та аналізу CO . (Пояснення в тексті).

може бути використаний багаторазово для аналітичних цілей. Відібрана на ньому проба може аналізуватися негайно або через кілька діб згідно з методикою [5]. При цьому аналіз при звичайній точності газохроматографічних визначень триває не більше 10 хв, включаючи найтривалішу стадію вилучення і концентрування слідів СО.

Запропоновані методики апробовані на різних газових хроматографах (типів «Цвет», ЛХМ-72, КЛ-69), застосовувалися для аналізу повітря, яке містило 10^{-1} — $10^{-4}\%$ (об'ємних) оксиду вуглецю (II).

Однак інтервал концентрацій може бути ширшим, бо цеолітний адсорбент дозволяє концентрувати практично мізерні кількості СО в повітрі, набагато менші від гранично допустимих (ГДК).

Описана методика концентрування і хроматографічного аналізу оксиду вуглецю проста, не вимагає охолодження сорбента вище 0°C , дозволяє поєднати стадію відбору проти СО із стадією селективного вилучення його на одному і тому ж адсорбенті. Методика може бути використана як у лабораторіях, так й у виробничих та природних умовах. Для відбору проби можна використати й інші зразки форколонок [7]. Цим методом можна здійснювати концентрування та аналіз не тільки оксиду вуглецю (II), а й ненасичених вуглеводнів, зокрема, етилену, деяких оксидів азоту та інших газів з використанням відповідних модифікацій цеоліту. Так, для поліграфічних виробництв може становити практичний інтерес використання подібної методики для вилучення із повітря та хроматографічного аналізу забруднень оксидом сірки (IV), яке здійснюється за допомогою літєвих цеолітів типу Y [6].

Отже, проведені випробування свідчать про доцільність використання розробленої методики концентрування і хроматографічного аналізу забруднень повітря як в атмосфері, так і на робочих місцях, поліграфічних та інших цехах.

1. А. с. 842461 СССР. Способ концентрирования окиси углерода / О. С. Банах, И. И. Даценко, Б. А. Пластунов. Бюл. изобрет. 1981. № 24.
2. А. с. 1191423 СССР. Сорбент для извлечения монооксида углерода / М. П. Павловский, И. И. Даценко, О. С. Банах, Р. И. Баранский. Бюл. изобрет. 1985. № 42.
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. 4. Банах О. С., Федорович И. П., Пластунов Б. А., Даценко И. И., Андроникашвили Т. Г., Тиунов Л. А., Шлемкевич М. П., Гладышевская Т. Н. Применение цеолитов для хроматографического определения загрязнений воздуха окисью углерода // Гигиена и санитария. 1978. № 11.
5. Баранський Р. І., Банах О. С., Чарнецька Л. М., Чергава І. М. Вилучення з повітря оксидів вуглецю та їх хроматографічний аналіз з допомогою цеолітів // Поліграфія і видавнича справа. 1987. № 23.
6. Голос И. Я. Влияние влаги на хроматографическое удержание некоторых газозагрязнителей воздуха цеолитами типа V, модифицированными катионами щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов,

1989. 7. Деценко И. И., Баних О. С., Баранский Р. И. Химическая промышленность и охрана окружающей среды. К., 1986.

Стаття надійшла до редколегії 04.03.90
