

УДК 544.723.21:543.27-43

Р. М. Длубовский¹, Р. Е. Хома^{1,2}¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина;
e-mail: eskvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

ИНДИКАТОРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В работе описаны основные принципы синтеза гранулированных индикаторных адсорбентов нового поколения с индикацией момента отработки поглотительной емкости. Адсорбенты предназначены для снаряжения фильтров систем подготовки газовых проб газоанализаторов и способны селективно удалять мешающие нормальной работе чувствительных элементов неизмеряемые компоненты анализируемой газовой смеси. Важным отличительным свойством гранул поглотителя является изменение их цвета в процессе поглощения того или иного удаляемого компонента, что фиксируется визуально сквозь прозрачную стенку корпуса фильтра, облегчая решение проблемы своевременной замены адсорбента. В качестве основы для синтеза индикаторных адсорбентов использованы гранулированные макропористые иониты, которые в результате определенной химической модификации приобретали способность селективно извлекать из анализируемых газовых смесей такие мешающие компоненты, как галогены, амины, NH_3 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HI , HCN , NO_2 , O_3 , SiF_4 , NO .

Ключевые слова: газоанализатор, фильтр, анионит, адсорбент, изменение цвета.

При проведении газового анализа зачастую недостаточная селективность чувствительных элементов газоанализаторов, используемых для контроля состава окружающей среды и параметров технологических процессов промышленного производства, не позволяет с достаточной точностью идентифицировать индивидуальные компоненты в реальной анализируемой газовой смеси.

В таких случаях необходима предварительная подготовка газовой пробы, заключающаяся в пропускании анализируемой газовой смеси через специальные фильтры, селективно удаляющие мешающие компоненты [1-4].

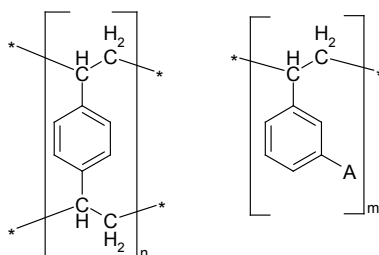
В таких фильтрах мешающие определению измеряемого компонента примеси удаляют путем пропускания анализируемой газовой пробы через слой пористых носителей (силикагель, фарфор, шамот, пемза, стекловата и т.п.), импрегнированных различными химреагентами. Сведения о конструкции и составе поглотителей таких фильтров, используемых в серийных газоанализаторах, весьма ограничены и зачастую противоречивы [5-9]. Опыт эксплуатации показал, что они имеют ряд серьезных недостатков и не полностью удовлетворяют следующим основным требованиям, которые предъявляются к подобного рода устройствам:

- сохранность представительности пробы;
- количественное удаление мешающих примесей;
- постоянство характеристик при работе в широком диапазоне температур, влажности и концентраций измеряемого и удаляемого газов;
- длительное время хранения фильтра;
- надежный контроль за своевременной заменой поглотителя.

Последнее требование обусловлено тем, что концентрация мешающих примесей в реальных анализируемых газовых смесях практически никогда неизвестна, так что определение момента замены отработанных поглотителей в таких фильтрах представляет собой определенные трудности.

Нами разработаны адсорбенты нового поколения, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям и обладающие рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными: они обладают большей поглотительной способностью, не отравляются парами воды, работают в широком диапазоне значений температур и влажности анализируемых газовых смесей, не токсичны. Еще одним важным отличием является свойство гранул поглотителя изменять свой первоначальный цвет в процессе поглощения того или иного удаляемого газа.

Индикаторные свойства указанных адсорбентов связаны с наличием четкого цветового перехода, обусловленного образованием окрашенных продуктов реакции при поглощении мешающих примесей активными центрами. Этот переход легко фиксируется визуально сквозь прозрачную стенку корпуса фильтра в любой момент времени эксплуатации адсорбента, что значительно облегчает решение вопроса его своевременной замены. Основой для таких поглотителей являются пористые сополимеры стирола и дивинилбензола – так называемые иониты, которые благодаря наличию макро- и мезопор в своей структуре обладают достаточно развитой удельной поверхностью. В отличие от неполярных гидрофобных сорбентов типа полисорбов, хромосорбов и поропаков, имеющих аналогичное строение, иониты содержат в своей структуре ионогенные активные функциональные группы различной природы:



где: А – функциональная группа

Для придания необходимых хемосорбционных и колористических свойств функциональные группы ионитов подвергались химической модификации, в процессе которой в их состав вводились легко окисляемые в газовой фазе неорганические анионы, ионы переходных металлов, органические кислотнo-основные индикаторы и другие соединения, вступающие в реакции окисления-восстановления, комплексообразования, солеобразования и нейтрализации, сопровождающиеся изменением цвета гранул адсорбента.

Для синтеза индикаторных адсорбентов были использованы два типа макропористых анионитов: сильноосновный анионит АВ-17П и слабоосновный анионит марки АН-511 [9]. Основные характеристики ионитов приведены в табл. 1.

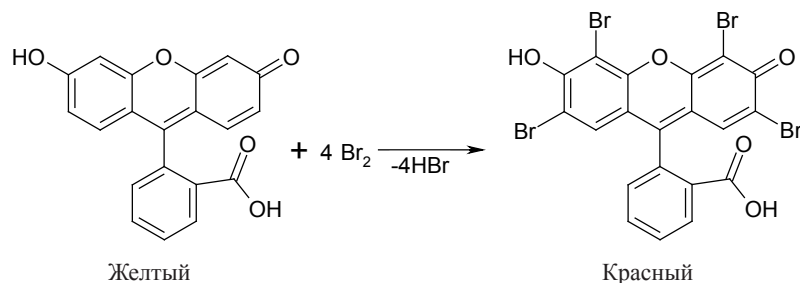
Таблица 1

Основные характеристики макропористых анионитов

Марка анионита	СОЕ* по 0,1н НСl, (ммоль/г)	Средний радиус пор, (А)	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор см ³ /г	Диаметр гранул, мм
АН-511	4,9	90	78	0,36	0,55-1,5
АВ-17П	2,1	55	44	0,25	0,35-1,2

*СОЕ – статическая обменная емкость

Анионит АВ-17П в качестве ионогенных активных групп содержит триметиламмониевые основания следующего строения: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$. Анион гидроксила в функциональной группе анионита является подвижным и в растворе путем соответствующей обработки может быть заменен на другие анионы. Например, при введении в состав активного центра анионов-восстановителей (Γ^- и Br^-) сорбент приобретает способность эффективно улавливать газы и пары, обладающие окислительными свойствами, такие как озон, фтор, диоксид азота, хлор, бром, йод. Анионы (Γ^- и Br^-) окисляются до свободного состояния, при этом гранулы изменяют свой первоначальный белый цвет на коричневый за счет образования полигалогенидных комплексов, остающихся в фазе ионита. Для усиления контрастности цветового перехода на поверхности гранул ионита могут быть иммобилизованы органические соединения, резко изменяющие свой цвет при взаимодействии с продуктами реакций, например, при поглощении хлора бромидной формой анионита, выделяющийся молекулярный бром взаимодействует с молекулами флуоресцеина, иммобилизованного на внешней поверхности гранул адсорбента, образуя тетрабромфлуоресцеин:

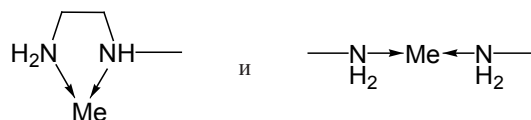


Путем введения в состав активного центра анионов-окислителей (BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cl}_2\text{O}_7^{2-}$) получены адсорбенты, эффективно поглощающие газы, обладающие электронодонорными свойствами, такие как диоксид серы и окись азота и образующие при этом цветные продукты реакции. Дополнительная обработка поверхности гранул кислотно-основным индикатором, имеющим интервал перехода pH 3-4, например метилоранжем, позволяет резко увеличить контрастность изменения цвета за счет образования кислых продуктов реакции (HI, HBr). Колебания относительной влажности анализируемой газовой смеси практически не оказывают влияние на эксплуатационные характеристики таких поглотителей, так как присутствие паров воды не только не мешает, а наоборот, способствует протеканию диффузионных и массообменных процессов за счет гидратации активных групп и увеличения кон-

формационной подвижности цепей полимерной матрицы ионита, при этом гранулы не слипаются, оставаясь сухими, что дает существенное преимущество по сравнению с традиционными поглотителями.

Анионит АН-511 в качестве ионогенных групп содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $\equiv\text{N}$), входящие в состав остатков диэтилентриаммина. Электронодонорные атомы азота этих аминогрупп способны к протонированию с участием так называемой «свободной» воды [10, 11], что позволяет поглощать такие кислые газы, как диоксиды серы и азота, хлорид, фторид и цианид водорода, тетрафторид кремния, а также галогены. Имобилизация на поверхности гранул анионита депротонированных форм таких кислотно-основных индикаторов, как бромтимоловый синий, метилоранж, тропеолин, ализарин и ряда других, интервал перехода окраски которых находится в диапазоне рН от 6,0 до 8,5, позволяет получить отчетливую индикацию обработки сорбентов в широком диапазоне значений величин относительной влажности и концентрации газовых смесей.

Функциональные группы анионита АН-511, обладая электронодонорными свойствами, при взаимодействии с солями переходных металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) образуют координационные соединения (комплекситы) следующего строения [12]:



Ионы переходных металлов в таких соединениях остаются реакционноспособными и могут вступать в различные химические реакции, что позволило использовать комплекситы в качестве индикаторных селективных и групповых поглотителей различных газов. Так, к примеру, кобальтсодержащий анионит эффективно адсорбирует аммиак и амины из газовой фазы с образованием аминокомплексов, окрашенных в коричневый цвет, а медьсодержащий анионит поглощает газообразный H_2S с образованием черного сульфида меди. Номенклатура разработанных селективных индикаторных адсорбентов приведена в табл. 2.

В заключение необходимо отметить, что вопрос о применимости адсорбентов в системе подготовки газовой пробы того или иного газоанализатора должен рассматриваться отдельно в каждом конкретном случае, и зависит от диапазона концентраций измеряемого и удаляемого компонентов, объема пробы, допускаемой погрешности и ряда других факторов, влияние которых требует дополнительного исследования.

Таблица 2

Основные характеристики индикаторных адсорбентов

Марка	Активная группа	Противо-ион	Химическая реакция	Поглощаемые газы	Анализируемые газы	Динамическая активность, мг/г	Цвет	
							До отработки	После отработки
AB-17П	$-\text{[N(CH}_3\text{)]}^+$	Br^- и I^-	$2\text{Br}^- \xrightarrow{-2e} \text{Br}_2$ $2\text{I}^- \xrightarrow{-2e} \text{I}_2$	$\text{Cl}_2, \text{F}_2, \text{I}_2,$ NO_2, O_3	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2,$ $\text{O}_2, \text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	45-55	желтый*	красный коричн.
		BrO_3^-	$\text{Br}^{+5} \xrightarrow{+6e} \text{Br}^-$	SO_2, NO	$\text{NO}_2, \text{CO}, \text{CO}_2,$ $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{C}_n\text{H}_m$	28-35	желтый**	красный коричн. зеленый
		IO_3^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{I}^{+5} \xrightarrow{+10e} \text{I}_2$ $\text{Cr}^{+6} \xrightarrow{+3e} \text{Cr}^{+3}$					
AH-511	$\equiv \text{N}$ $=\text{NH}$ $-\text{NH}_2$	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$	$\text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3,$ $\text{SO}_2, \text{HCl}, \text{Cl}_2,$ амины	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2,$ $\text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	30-40	голубой	черный синий желтый
		Co^{2+}	$\text{Co}^{2+} + n\text{NH}_3 \rightarrow$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	$\text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O},$ HCl, Cl_2	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2,$ $\text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	35-45	розов.	коричн.
		H_2O	$2\text{Am} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $(\text{AmH})_2\text{SO}_3$ $\text{Am} + \text{HCl} = \text{AmHCl}$	$\text{HCl}, \text{HF}, \text{HI},$ $\text{SiF}_4, \text{SO}_2,$ $\text{NO}_2,$ Cl_2, HCN	$\text{NH}_3, \text{CO}, \text{CO}_2,$ $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO},$ $\text{H}_2\text{S}, \text{C}_n\text{H}_m$	70-120	голубой***	желтый

* – Сорбент обработан флуоресцеином

** – Сорбент обработан метилоранжем

*** – Сорбент обработан бромтимоловым синим

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. Gas-sensing properties of catalytically modified WO_3 with copper and vanadium for NH_3 detection // IEEE Sensors Journal. – 2005. – Vol. 5, No 3. – P. 385 – 391. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2005.846175>
2. Bugayova M.E., Koval V.M., Lashkarev G.V., Lazorenko V.I., Karpina V.A., Khranovskyyet V.D. The gas sensors based on zinc oxide (The review) // Sensor electronics and microsystem technology. – 2005. – No 3. – P. 34-42.
3. Rouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E. Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole // Sensors and Actuators B. – 2001. – Vol. 76, No 1-3. – P. 610-616. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00655-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00655-4)
4. Кац Б.М., Длубовський Р.М. Особенности пробоподготовки при сенсорном анализе топочных газов // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – № 4. – С. 61-66.
5. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. – К.: Техника, 1991. – 175 с.
6. Беккер А.А., Агаев Т.Б. Охрана и контроль загрязнения природной среды. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1989. – 286 с.
7. Каловода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Агасян П.К. Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. – М.: Наука, 1979. – 263 с.
9. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
10. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64–68.
11. Эннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбція оксида сери (IV) волокнистими матеріалами, імпрегнованими поліетиленполіаміном. 2. Хемосорбція оксида сери(IV). // Вестник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
12. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы) – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Стаття надійшла до редакції 03.04.2016

Р. М. Длубовський¹, Р. Є. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: rek@onu.edu.ua

ІНДИКАТОРНІ АДСОРБЕНТИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОСПРОМОЖНИХ ПОЛІМЕРІВ

У роботі описані основні принципи синтезу гранульованих індикаторних адсорбентів нового покоління з індикацією моменту відпрацювання поглинальної ємності. Адсорбенти призначені для спорядження фільтрів систем підготовки газових проб газоаналізаторів та здатні селективно видаляти компоненти аналізованої газової суміші що заважають нормальній роботі чутливих елементів. Важливою відмінною властивістю гранул адсорбентів є зміна їх забарвлення у процесі поглинання того або іншого компоненту, який видаляється, що фіксується візуально крізь прозору стінку корпусу фільтра, полегшуючи рішення проблеми своєчасної заміни адсорбенту. Як основа для синтезу індикаторних адсорбентів були використані гранульовані макропористі аніоніти, які в результаті певної хімічної модифікації набували здатності селективно поглинати з аналізованих газових сумішей такі заважаючі компоненти, як галогени, NH_3 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HI , HCN , NO_2 , O_3 , SiF_4 , NO .

Ключові слова: газоаналізатор, фільтр, аніоніт, адсорбент, зміна забарвлення

R. M. Dlubovskiy¹, R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: rek@onu.edu.ua

INDICATING ADSORBENTS BASED ON THE REACTIVE POLYMERS

Summary

The basic principles of synthesis of granulated indicator adsorbents of the new generation with a visual determination of the moment of the operation end are described in the present paper. Adsorbents are designed to equip the gas analyzers filter systems. They are able selectively remove from the gas mixture components complicating the normal operation of sensitive elements. The important feature of the adsorbents is their color change in the absorption process that is fixed visually through the transparent wall of the filter. Thanks to this important quality it is easily possible to determine the time of replacement of the adsorbent in the filter. We used granular macroporous ion exchangers as a basis for the creation of such adsorbents. As a result of specific chemical modification these adsorbents can selectively extract from the analyzed gas mixtures such interfering components as halogens, amines, NH₃, SO₂, H₂S, HCl, HF, HI, HCN, NO₂, O₃, SiF₄ and NO.

Keywords: analyzer, filter, anion exchange, adsorbent, color change

REFERENCES

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. *Gas-sensing properties of catalytically modified WO₃ with copper and vanadium for NH₃ detection* IEEE Sensors Journal., 2005, vol. 5, no 3, pp. 385 – 391. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2005.846175>
2. Bugayova M.E., Koval V.M., Lashkarev G.V., Lazorenko V.I., Karpina V.A., Khranovskyyet V.D. *The gas sensors based on zinc oxide (The review)* Sensor electronics and microsystem technology, 2005, no 3, pp. 34-42.
3. Rouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E. *Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole* Sensors and Actuators B., 2001, vol. 76, no 1-3, pp. 610-616. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00655-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00655-4)
4. Кац Б.М., Длубовский Р.М. *Samples preparation features under fuel gas sensor analysis* Sensor Electronics and Microsystem Technologies., 2006, no 4, pp. 61-66.
5. Talanchuk P.M., Golubkov S.P., Maslov V.P. *Sensory v kontrol'no-izmeritel'noj tehnike* [Sensors in Control and Measuring Equipment]. Kiev, Tehnika, 1991, 175 p. (in Russian).
6. Becker A.A., Agaev T.B. *Ohrana i kontrol' zagryazneniya prirodnoj sredy*. [Natural Environmental Protection and Pollution Control]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1989, 286 p. (in Russian).
7. Kalvoda R. *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. New York, Plenum Press, 1987, 237 p.
8. Agasjan P.K. *Metody opredeleniya gazoobraznyh zagryaznenij v atmosfere*. Moscow, Nauka, 1979, 263 p. (in Russian).
9. Murav'eva S.I., Bukovskij M.I., Prohorova E.K. *Rukovodstvo po kontrolju vrednyh veshhestv v vozduhe rabochej zony*. Moscow, Himija, 1991, 368 p. (in Russian).
10. Ennan A.A., Baidenko V.I. *As to the mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. 1. Role of water* Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 6, pp. 64–68. (in Russian).
11. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylenepolyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption SO₂ chemisorption by fibrous materials* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian).
12. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchie ionity (kompleksity)* [Complexing Ion Exchangers]. Moscow, Khimiya, 1980, 336 p. (in Russian).