EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA • GEOLOOGIA. 1974, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ • ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 3

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.3.12

УДК 620.191.2+614.72

Валентина ПИККОВ, П. ЛУЙГА

КУМУЛЯТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Valentina PIKKOV, P. LUIGA. SÜSINIKOKSIIDI KUMULATIIVNE MÄÄRAMINE
Valentina PIKKOV, P. LUIGA. CUMULATIVE METHOD FOR ESTIMATING CARBON MONOXIDE

Ежегодно в атмосферу поступает $3{,}8 \cdot 10^{15}$ *г* олиси углерода [1], что обусловливает всемирный фон CO в атмосферном воздухе 0,1 *мг/м*^{3} [2]. Из общего количества CO в результате действия человека в атмосферу выбрасывается $2{,}7 \cdot 10^{14}$ *г*, где на долю автотранспорта приходится 70%. Окись углерода, выделяющаяся в результате действий человека, локализируется в воздухе вблизи ее источников: в промышленных районах, на городских улицах, шоссейных дорогах, в туннелях, где ее концентрация иногда достигает десятков миллиграмм на кубический метр. Для обнаружения области скопления CO, выявления периодов наивысшей концентрации и дальности рассеивания требуется густая сеть точек наблюдений. Следовательно, применяемая методика должна быть экономной и малотрудоемкой. В настоящее время среди методов определения CO наиболее подходящей является кумулятивный метод.

В основу кумулятивного определения CO положена редуцирующая реакционная способность окиси углерода в абсорбирующем образце. Например, возможно использование реакции

$$J_2O_5 + 5CO \rightarrow 5CO_2 + J_2$$

в присутствии серной кислоты. Но образцы, содержащие серную кислоту, реагируют со многими непредельными углеводородами и являются гигроскопичными, вызывая трудноустранимые помехи [3–5].

В данной работе использовалась реакция

$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow CO_2 + Pd + 2HCl$, где выделяемый металлический палладий вызывал потемнение образца, содержащего $PdCl_2$. Степень потемнения в зависимости от концентрации CO и времени экспонирования замерялась на экстинкционно-регистрирующем приборе, записывающем различную окраску в виде кривой экстинкции, с одновременным определением площади под этой кривой.

Экспериментальная часть

Для основы абсорбирующих CO образцов была отобрана хроматографическая бумага "Whatman" № 540 (производство фирмы "Balston Ltd", Англия). Полосы бумаги размерами 10×50 *мм* предварительно пропитывались ацетатным буферным раствором (pH 5,8) и высушивались. Затем они погружались в 0,2—5%-ный водный раствор $PdCl_2$ с 10%-ным содержанием глицерина. Для удаления излишек раствора бумаги пропускались между роликами усилием 1 *кг*. Готовые образцы хранились в стеклянных банках с относительной влажностью около 60%.

Качество образцов испытывалось в лабораторных условиях при помощи установки, представленной на рис. 1.

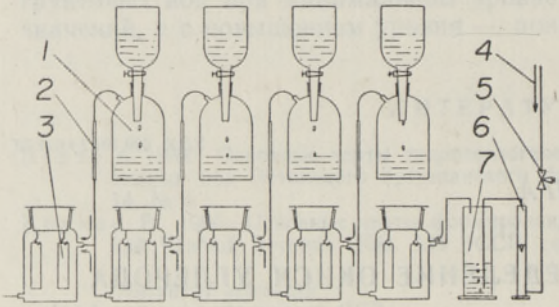

Рис. 1. Установка получения низких концентраций окиси углерода.

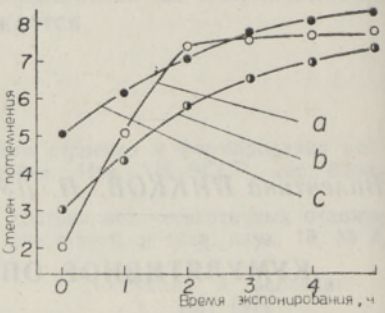

Рис. 2. Испытание различных вариантов подготовки бумаги для образцов:
a — пропитаны 1%-ным водным раствором $PdCl_2$, *в* — с добавкой буферного раствора, *с* — с добавкой глицерина.

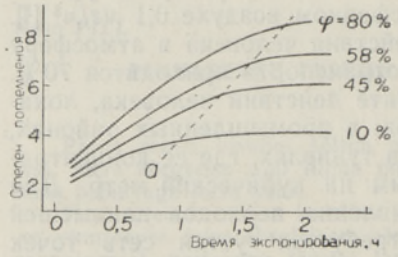

Рис. 3. Влияние влажности на чувствительность $PdCl_2$ образцов при φ=10, 45, 58, 80%.

Образцы (*3*) помещались в склянки, через которые проходил постоянный ток воздуха (*4*). Количество воздуха замерялось ротаметром (*6*). Постоянная относительная влажность обеспечивалась насыщенными растворами солей в склянке (*7*). Из сосудов (*1*), содержащих воздух с определенной концентрацией CO (от 0,01 до 1,8%), можно направлять медленный поток этой смеси к основному потоку воздуха и создать в склянках (*3*) желаемые низкие концентрации CO. Например, если в сосуде (*1*) воздух содержит 0,1% CO (скорость выхода из сосуда 100 *мл/ч*, скорость основного потока 10 *л/ч*), то концентрация CO в сосуде с образцом будет около 10 *мг/м*³.

На этой установке испытывались различные варианты подготовки бумаги для образцов, пропитанных 1%-ным водным раствором $PdCl_2$. Как видно из рис. 2 (кривая *a*), образцы, пропитанные только раствором $PdCl_2$, под действием CO темнеют в начале очень интенсивно, но в дальнейшем, по-видимому, с выделением HCl процесс ингибируется и чувствительность образцов снижается. Для создания образцов с более устойчивым pH мы изготовляли образцы, предварительно смачиваемые

буферным раствором. Результаты испытания этих образцов представлены на рис. 2 (кривая *в*). Кроме того, были изготовлены образцы с добавкой глицерина для гигроскопичности и понижения точки замерзания (кривая *с*). При сравнении кривых *а* и *с* выясняется, что образцы, содержащие глицерин, более чувствительны по сравнению с остальными. Это объясняется быстрой реакцией между $PdCl_2$ и CO во влажной среде.

Влияние влажности на чувствительность образцов показано (рис. 3) на образцах, приготовленных без буферного раствора и глицерина. Выясняется, что с увеличением влажности увеличивается и реакционная способность. При низких влажностях понижение чувствительности образца в отношении CO происходит раньше, чем при более высоких (кривая *а*). Это, очевидно, результат тормозного действия освобождающейся при реакции HCl, которая в образцах при низких влажностях более ускоренно понижает pH среды.

Исследования проводились также с образцами, содержащими различное количество $PdCl_2$. Образцы, пропитанные раствором, содержащим незначительно $PdCl_2$, имели светлый фон и металлический палладий был ярче выражен. Однако оказалось, что в условиях низкой влажности образцы с повышенным содержанием $PdCl_2$ дают лучшие результаты.

Разработанная методика определения CO применялась при изучении распределения окиси углерода в некоторых районах г. Таллина. При помощи кумулятивных образцов удалось выяснить ряд центров повышенной концентрации CO и дальность рассеивания от ее источников.

Выводы

1. Для кумулятивного определения CO в атмосферном воздухе можно использовать образцы из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором $PdCl_2$.
2. Предварительная обработка бумаг буферным раствором повышает равномерность чувствительности образцов в течении их экспонирования, а добавление глицерина повышает чувствительность в условиях пониженной влажности и при низких температурах.
3. Применение $PdCl_2$-образцов для кумулятивного определения CO в полевых условиях позволяет экономно и с малой трудоемкостью выяснить центры накопления CO, определить рассеивание CO и обнаружить ее источники.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Air Poll. Control Assoc., **22**, 750 (1972).
2. Lloyd W. G., Rowe D. R., Env. Sci. Technol., **5**, 1133 (1971).
3. Hesse B., пат. ГДР 37788, 15/V 1965.
4. Мохов Л. А., Лабораторн. дело, **1**, 48 (1957).
5. Shepherd M., Anal. Chem., **19**, 78 (1947).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/II 1973