



УКРАЇНА

(19) UA (11) 18178 (13) A

(51) 6 G 01 N 31/22

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) ІНДИКАТОРНА МАСА, ЩО САМОРЕГЕНЕРУЄТЬСЯ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ПОВІТРІ

1

(21) 94053075

(22) 03.05.94

(24) 01.07.97

(46) 31.10.97. Бюл. № 5

(47) 01.07.97

(72) Третьяков Володимир Петрович,
Зімцева Галина Петрівна, Рудаков Єлісей
Сергійович, Мінько Лариса Олександрівна
(73) Інститут фізико-органічної хімії та вуг-
лехімії ім. Л.М.Литвиненка АН України (UA)(57) Саморегенерирующая индикаторная
масса для определения оксида углерода в
воздухе, содержащая соли палладия, меди,

2

соединения молибдена, ванадия или вольф-
рама, нанесенные на силикагель, о т л и ч а
ю щ а я с я тем, что она дополнительно
содержит диметилформамид, а в качестве
соли палладия бромид палладия при следу-
ющем соотношении компонентов, мол. %:

Бромид палладия	0,01-0,5
Хлорид или бромид меди	0,06-5
Соединение молиб- дена, ванадия или вольфрама	0,01-0,3
Диметилформамид	7-34
Силикагель	62-93

Изобретение относится к аналитиче-
ской химии, конкретно к составам, предназ-
наченным для экспресс-определения
количества оксида углерода в воздухе.

Изобретение может найти применение
в производстве индикаторных трубок много-
разового использования, предназначенных
для быстрого определения оксида углерода
в выхлопных газах двигателей внутреннего
сгорания, в воздухе производственных по-
мещений шахтных выработок.

Для экспресс-анализа оксида углерода в
воздухе в настоящее время используются
одноразовые индикаторные трубки на осно-
ве йодатов и олеума [авт.св. СССР № 165929,
опубл. 26.10.64], выпуск которых сдержива-
ется необходимостью использования дефи-

цитного 60% олеума. Кроме того, приме-
нение таких трубок в закрытых помещениях
приводит к загрязнению воздуха токсичны-
ми оксидами серы.

Известен способ определения CO в воз-
духе с использованием бромида палладия,
нанесенного на окись алюминия [авт.св.
СССР № 1286994, опубл. 30.01.87]. Количес-
тво CO определяется временем изменения
окраски индикатора из розового через се-
рый в черный цвет в замкнутом сосуде, со-
держащем газовую смесь. Недостатки
метода - длительность контакта CO с инди-
катором до развития окраски (до 4 минут) не
позволяет использовать состав в индикатор-
ных трубках, так как в этом случае невозмож-
но образование четкой границы цветового
перехода, состав на основе дорогостоящего

(19) UA (11) 18178 (13) A

бромид палладия используется однократно.

Известна система Pd^{II} (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdSO_4) — CuCl_2 — оксиды Mo, V, W на инертном носителе, включая SiO_2 , изменяющая цвет в присутствии CO от желтого до голубого, саморегенерирующаяся кислородом воздуха [Патент США № 4043934, кл. В 01 53/34, С 10 К 1/26, опубл. 23.08.77], допускающая многократное использование образца индикатора для анализа CO. Основанный на этой системе метод определения CO состоит в измерении поглощения света индикатором с помощью электронного фотоколориметра с использованием сложной и громоздкой фотоэлектронной аппаратуры.

Для визуального определения CO в воздухе по длине окрашенного слоя в индикаторной трубке многократного использования необходим более чувствительный каталитический состав, обратимо изменяющий цвет под действием оксида углерода и кислорода воздуха.

Задача изобретения — создание саморегенерирующейся индикаторной массы для определения оксида углерода в воздухе с повышенной чувствительностью и усиленной контрастностью цветового перехода, необходимыми для применения массы в индикаторных трубках многократного пользования с визуальным способом индикации CO без дополнительной аппаратуры.

Поставленная задача решена использованием композиции, содержащей, мол. %: бромид палладия 0,01–0,5, соединение молибдена, ванадия или вольфрама, например $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 0,01–0,3, хлорид или бромид меди 0,06–6, диметилформамид 7–34, силикагель 62–93.

Общий признак прототипа и заявляемой композиции — использование системы на основе соединений палладия, меди и молибдена, ванадия или вольфрама нанесенных на инертную подложку.

В отличие от известного саморегенерирующегося состава композиция содержит бромид палладия и диметилформамид, нанесение компонентов на подложку осуществляется не из водных растворов, а из диметилформамидных. Использование бромида палладия (II) вместо сульфата, нитрата или хлорида приводит к усилению контрастности цветового перехода. Предлагаемая индикаторная масса при контакте с CO изменяет цвет до черного, а не до голубого, как в случае сульфата палладия. Исключение воды в стадии нанесения компонентов на силикагель приводит к увеличению чувствительности состава в 3–4 раза. Введе-

ние диметилформамида в индикаторную массу наряду с увеличением чувствительности и скорости развития окраски позволяет получить четкую границу фронта цветового перехода.

Использование такой композиции позволяет визуально определять CO в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ — 20 мол. % с четкой контрастной границей фронта (лимонный, бежевый — темно-фиолетовый, коричневый, черный). Длина окрашенного слоя линейно зависит от количества определяемого CO. Чувствительность индикаторной массы и скорость ее регенерации зависят от соотношения компонентов состава. Время реокисления состава изменяется от минуты до нескольких суток в случае композиции для определения концентраций CO ниже $5 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

Увеличение содержания бромида палладия в составе выше 0,5 мол. % приводит к снижению контрастности цветового перехода за счет более глубокой окраски индикаторной массы. Наблюдаемый цветовой переход в этих случаях из коричневого в черный. При содержании PdBr_2 ниже 0,01 мол. % развитие окраски происходит без видимого фронта, с более низкой скоростью (в течение 4 минут).

При постоянной концентрации PdBr_2 содержание меди в системе влияет на скорость регенерации индикаторной массы и ее чувствительность. При соотношении $\text{Cu}:\text{Pd} < 1:7$ индикаторная масса теряет обратимость. При содержании $\text{Cu(II)} > 5$ мол. % масса полностью теряет чувствительность в области концентраций CO < 1 мол. %.

Соединения Mo, V или W влияют на свойства индикаторной массы в интервале концентраций 0,01–0,3 мол. %. При их концентрации выше 0,3 мол. % свойства индикаторной массы не улучшаются. При содержании ниже 0,01 мол. %, как и в их отсутствие, изменение цвета индикаторной массы происходит во времени, без четкой границы, чувствительность массы падает за счет неполного окисления оксида углерода.

Пример 1. $8,2 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $9,3 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $4,9 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 5 см^3 диметилформамида (ДМФА), к раствору добавляли $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . ДМФА удаляли при температуре 140°C до остаточного содержания в смеси $2 \cdot 10^{-3}$ моля. В этом примере и во всех последующих готовым составом заполняли стеклянные трубки с внутренним диаметром 5,6 мм на высоту 90 мм. Сквозь индикаторную массу прогоняли смесь CO с воздухом с объемной скоростью 3000 час⁻¹.

Определяли длину (l) зоны изменения окраски для 100 или 1000 см³ смеси.

Длина окрашенного слоя, 100 см³ газовой смеси:

Содержание CO, мол. %	l, мм
1	5
2	10
3	15
4	20
5	24
10	50

Время регенерации массы от 1 минуты при анализе однопроцентной смеси до 30 минут для десятипроцентной. Время реокисления индикаторной массы может быть значительно уменьшено прогоном сквозь массу после анализа воздуха, не содержащего CO.

Пример 2. $8,2 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $9,3 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 см³ ДМФА, к раствору добавляли $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Состав готовили как в примере 1. При анализе 100 см³ 2% смеси CO с воздухом длина зоны изменения окраски 5 мм, время развития окраски 2 минуты, цветовой переход без четкой границы, глубина окисления CO – 25%, время регенерации состава 2 минуты.

Пример 3. $8,2 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $2,4 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 6 см³ диметилформамида, к раствору добавляли $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . ДМФА удаляли до остаточного содержания в смеси $1,36 \cdot 10^{-2}$ моля. Анализ 100 см³ 2% смеси CO – длина окрашенной зоны 900 мм, изменение окраски при комнатной температуре необратимо.

Пример 4. $8,2 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $1,1 \cdot 10^{-4}$ моля Cu_2Br_2 , $4,9 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ наносили из раствора в ДМФА на $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . ДМФА удаляли до остаточного содержания в смеси $2 \cdot 10^{-3}$ моля.

Длина окрашенного слоя (100 см³ смеси CO – воздух):

Содержание CO, мол. %	l, мм
$1,4 \cdot 10^{-2}$ (1000 см ³)	2
0,5	12
1	24
2	45

Время регенерации состава 30 минут.

Пример 5. В раствор, содержащий $1,65 \cdot 10^{-4}$ моля PdBr_2 , $9,3 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2,9 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ в 6 см³ ДМФА, вносили $5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Образец сушили до сыпучего состояния. Содержание ДМФА в образце $2,4 \cdot 10^{-2}$ моля.

Длина окрашенного слоя (100 см³ смеси CO – воздух):

Содержание, CO мол. %	l, мм
0,5	5
1	10
2	20
3	30

Время восстановления окраски 10 минут.

Пример 6. В 7,5 см³ $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора PdBr_2 в ДМФА растворяли $1 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2,4 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. В раствор вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Образец сушили до сыпучего состояния.

Длина зоны изменения окраски, 100 см³ смеси CO с воздухом:

Содержание, CO мол. %	l, мм
0,1	4
0,5	19
1	38
2	75

Время регенерации индикаторной массы 60 минут.

Пример 7. $12,3 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $7 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2,4 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 5 см³ ДМФА, в раствор вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Массу сушили до сыпучего состояния.

Длина зоны изменения окраски, 100 см³ смеси CO с воздухом:

Содержание, CO мол. %	l, мм
0,5	5
1	10
2	20
3	30

Время регенерации индикаторной массы 8 минут.

Пример 8. В диметилформамидный раствор (5 см³), содержащий $2,5 \cdot 10^{-6}$ моля PdBr_2 , $1,5 \cdot 10^{-5}$ моля CuCl_2 и $2,4 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Избыток ДМФА удаляли. Состав полученного индикатора, мол. %: PdBr_2 – 0,01, CuCl_2 – 0,06, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ – 0,1, ДМФА – 34, SiO_2 – 65. При анализе 100 см³ 1% смеси CO с воздухом изменение окраски в зоне 10 мм.

Время регенерации состава до 4 часов.

Пример 9. $8,2 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $2,3 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2,4 \cdot 10^{-6}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 6 см³ ДМФА. В раствор вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Массу сушили до остаточного содержания ДМФА $1,36 \cdot 10^{-2}$ моля.

Длина окрашенного слоя, 100 см³ смеси CO с воздухом:

Содержание, мол. %	l, мм
0,5	10
1	20
2	40
3	60
4	80

Цветовой переход через зеленый в черный. Время восстановления окраски индикаторной массы 15 минут.

Пример $10,82 \cdot 10^{-5}$ моля PdBr_2 , $1,75 \times 10^{-5}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 5 см^3 ДМФА. В

раствор вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . ДМФА удаляли до остаточного содержания $1,36 \times 10^{-2}$ моля.

Длина зоны изменения окраски при анализе смесей CO с воздухом:

Содержание CO в смеси, мол. %	Объем смеси, см^3	Количество CO, мол. %	l, мм	Цветовой переход
$(3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	1000	$(1,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	1	Коричневый
$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	1000	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	2	Темно-коричневый
$7 \cdot 10^{-3}$	100	$2 \cdot 10^{-7}$	1	Черный
$7 \cdot 10^{-3}$	1000	$2 \cdot 10^{-6}$	8	Черный
$1,4 \cdot 10^{-2}$	100	$5,6 \cdot 10^{-7}$	2	Черный
$1,4 \cdot 10^{-2}$	1000	$5,6 \cdot 10^{-6}$	18	Берный
0,1	100	$4 \cdot 10^{-6}$	13	Черный
0,2	100	$8 \cdot 10^{-6}$	25	Черный

Время восстановления индикаторной массы 4 сутки.

Пример $1,17 \cdot 10^{-4}$ моля PdBr_2 , $1,5 \cdot 10^{-3}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5,8 \cdot 10^{-5}$ моля фосфорномолибденванадиевой кислоты наносили из диметилформамидного раствора на $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 .

Длина окрашенной зоны, 100 см^3 смеси CO с воздухом:

Содержание, CO моль. %	l, мм
0,5	7
2	19
5	30
10	55

Время регенерации индикаторной массы 30 минут.

Пример $12,17 \cdot 10^{-4}$ моля PdBr_2 , $1,5 \times 10^{-3}$ моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3,1 \cdot 10^{-5}$ моля фосфоровольфрамовой кислоты растворяли в 5 см^3 ДМФА, в раствор вносили $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля SiO_2 . Массу сушили до сыпучего состояния.

Длина окрашенного слоя, 100 см^3 смеси CO с воздухом:

Содержание, CO моль. %	l, мм
0,5	1
2	4
5	18
10	35
20	75

Цветовой переход из бежевого в темно-серый, время регенерации индикаторной массы 2 минуты.

Преимущества заявляемой индикаторной массы:

1. Возможность многократного использования.

2. Возможность индикации оксида углерода визуальным способом без дополнительной аппаратуры за счет повышения чувствительности и контрастности цветового перехода композиции.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М.Самборська

Замовлення 4270

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101