

Онуфрій БАНАХ

ЛЬВІВСЬКА ЦЕОЛІТНО-ХРОМАТОГРАФІЧНА ГРУПА

(розділ з книги «Нас єднала ідея наукового пошуку»)

Друга світова війна загострила проблему енергоносіїв, зокрема нафти й бензину, і це стало в другій половині ХХ століття однією з глобальних проблем людства. Для отримання бензину застосовують різні методи розділення нафти на компоненти. Чи не найефективнішим є хроматографічний метод. Це відкриття виявилось одним із найважливіших епізодів «мирної революції» в науці і значно випередило свій час. Щоправда, до розуміння цього наукова громадськість прийшла не одразу. Мало пройти майже три десятки років, аж поки Рихард Кун довів ефективність методу Цвіта і запровадив його у науковий обіг. Подальший розвиток пов'язаний з іменем англійського вченого Арчера Джона Мартіна. Під його керівництвом у 1941 році в Лідсі було розроблено метод розподільної рідино-рідинної хроматографії, а в 1952-му в Лондоні – розподільну газо-рідинну хроматографію (варіант газової хроматографії).

Одночасно стало відомо про виняткову роль цеолітів у процесах хемічної переробки нафти. Спочатку для цього використовували природні цеоліти – морденіт, клиноптилоліт, фожазит, багаті поклади яких розсіяні по всій планеті. Але природні цеоліти містять різні домішки – тому постала необхідність виробництва їх синтетичних аналогів у чистому вигляді. Першим ученим, який синтезував цеоліт, був Ричард Мейлінг Баррер (1910–1996). Баррер народився у Новій Зеландії, що належала до Британської імперії. По закінченні університету в місті Крайстчерч, де свого часу навчався Ернест Резерфорд, він у 1932 році переїхав до Великобританії і почав працювати в Кембриджському університеті. У 1948 році в Лондоні Баррер синтезував морденіт. Він проводив модифікування цеолітів шляхом іонного обміну. Над цим також працювали американські дослідники Дональд Брек і Роберт Мільтон у Нью-Йорку (опубліковано 1956 року).

В Києві уперше синтез цеолітів типу А та Х здійснив професор Ізраїль Неймарк (1907–1997) у 1959 році. Упродовж 1957–1974 рр. Неймарк завідував лабораторією і відділом синтезу і дослідження сорбентів Інституту фізичної хемії ім. Л. Писаржевського, де створив науковий цеолітний осередок. Також у 1959–1963 роках у Києві формується група академіка Віктора Гутирі (1910–1983); його учнем і продовжувачем став професор Петро Галич (1923–2005). Вони працювали над дослідженням цеолітів як каталізаторів у нафтохемії. Петро Галич упродовж 1963–1989 рр. очолював відділ каталітичного синтезу, який неодноразово змінював своє підпорядкування: від 1961 року перебував у складі Інституту хемії полімерів і мономерів, потім у структурі Інституту високомолекулярних сполук, з 1975 року – Інституту фізико-органічної хемії та вуглехемії, а від 1989 року і дотепер – у складі

Інституту біоорганічної хемії та нафтохемії АН України. Від 1990 року його очолював професор Казимир Патриляк (1938–2015).



Ричард Баррер.



Ізраїль Неймарк

Найширше цеоліти в досліджували у Тбілісі в Інституті фізичної та органічної хемії (ІФОХ) ім. П. Мелікішвілі АН Грузії під керівництвом Георгія Цицишвілі (1915–2012). Академік Цицишвілі упродовж 1947–1989 рр. був директором ІФОХ і очолював у ньому лабораторію фізичної хемії. Тут проводилися масштабні дослідження адсорбційних і каталітичних властивостей цеолітів, зокрема модифікованих форм синтетичних і природних цеолітів; для їх синтезу було вдосконалено методику іонного обміну. Згодом у лабораторії ІФОХ виділилася окрема група, яка займалася дослідженнями цеолітів за допомогою газової хроматографії. На базі цієї групи у 1975 році була організована лабораторія хроматографії під керівництвом Теймураза Андронікашвілі (1928–2013): його вважають засновником грузинської хроматографічної школи. Також слід згадати цеолітний осередок в Ужгороді (Василь Гомонай).



Георгій Цицишвілі.

Одночасно активізувалися дослідження в інших галузях із використанням хроматографічних методів. У Києві теж функціонувало кілька хроматографічних лабораторій – Марти Клісенко, Юрія Тарасевича (1937–2018), Артура Короля. Активні хроматографічні осередки працювали в Ризі (Андрис Андерсон), Тарту (Калле Ільмя), Мінську (Аркадій Перцовський), Харкові (Віталій Чміль), Єревані (Даніел Гайбакян), Баку (Аяз Ефендієв), Ташкенті (Ергаш Арипов), Самарканді (Хайдар Хусаїнов).

Уперше у Львівському національному університеті ім. Івана Франка ідею синтезувати і вивчати цеоліти подав доцент Тихон Полонський (1902–1999) у 1960

році. Я на той час навчався в аспірантурі на кафедрі фізикоїдної хемії, він був моїм науковим керівником. Починаючи з весни 1961 року, ми працювали за методикою Ричарда Баррера: змішували розчини силкату й алюмінату натрію з лугом і отримували синтетичні цеоліти типів А та X.



Теймураз Андронікашвілі.

У червні 1961 року мені довелося побувати у науково-дослідному інституті при нафтопереробному заводі, де вже було налагоджене промислове виробництво цеолітів типу А та інших. На них ми почали вивчати особливості розділення парів сумішей спиртів і вуглеводнів. Десь тоді ж у Львівському політехнічному інституті (тепер Національний університет «Львівська політехніка») на кафедрі технології нафти і газу також звернули увагу на промислові цеоліти: тут на них розділяли нафтопродукти; від 1963 року над цим працював доцент Леонід Квітковський (1929–2020), колишній співробітник київської групи Гутирі і Галича.

У червні 1969 року мені пощастило познайомитися із Георгієм Цицишвілі і Теймуразом Андронікашвілі. На той час я працював у Луцьку. Грузини займалися синтезом іонообмінних модифікацій цеолітів і вивчали їх властивості за допомогою газової хроматографії і запропонували мені поїхати на стажування до Тбілісі. У результаті в Луцьку було організовано хроматографічну лабораторію, оснащену найкращим на той час газовим хроматографом «Цвет-4-67». Тут, починаючи від листопада 1970 року, я працював над дослідженням синтетичного цеоліту типу Y, модифікованого катіонами лужних металів – літію, калію, рубідію, цезію, а також срібла з різними ступенями заміщень; у роботі використовував газо-хроматографічний метод.



Карл Сакодинський

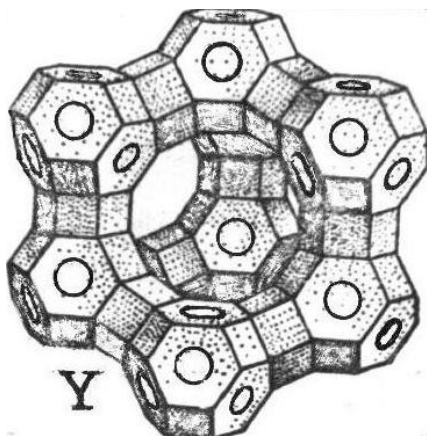


Вітор Берьозкін



З Тихоном Полонським. 6.V.1963. Львів.

Технологія була розроблена в ІФОХ під керівництвом академіка Цицишвілі. Подрібнений цеоліт я засипав у хроматографічні колонки, де вивчав час затримання на них різних газів при різних температурах. За результатами розраховував хроматографічні і термодинамічні параметри адсорбції газів – хроматографічні об'єми затримання, ширину хроматографічних зон, теплоту й ентропію адсорбції і будував графіки залежності зміни вказаних параметрів від ступеня заміщення катіонів у цеоліті.



Модель структури синтетичного цеоліту типу Y.

В Луцьку основні експериментальні роботи велися до серпня 1973 року.

Для більшості газів спостерігалися плавні зміни параметрів, які корелювали з підвищенням ступеня заміщення катіонів у цеоліті. Але для етану, метану і кисню при низькому ступені заміщення (9,8%) катіонів Na^+ на K^+ ці зміни раптово і стрімко зростали, іноді в десятки разів більше від очікуваних. Цей несподіваний сплеск, виявлений у 1972 році, отримав назву «ефекту малих заміщень» [1]. Він справджувався і на тих зразках цеоліту, в яких було заміщено 6% Na^+ на Rb^+ або 5% Na^+ на Cs^+ . Також у 1972 році були виявлені два нові види інверсії – зміни послідовності виходу компонентів (з прямої на обернену) із хроматографічної колонки. Одна з них – інверсія під впливом вмісту одного з компонентів у досліджуваній пробі газу, а друга – інверсія в залежності від ступеня заміщення катіонів у цеоліті. Отримані результати лягли в основу моєї кандидатської дисертації [2], захищеної у травні 1977 року у Тбіліському університеті. Проте квінтенсенцією досліджень, проведених у луцькій лабораторії, стало виявлення влітку 1973 року специфічної селективності срібловмісних цеолітів типу Y щодо чадного газу. Це був перспективний матеріал, але поки що надто свіжий; необхідно було перевірити результати і відпрацювати методику застосування.

Наприкінці 1975 року я повернувся до Львова і почав працювати у медичному інституті (тепер Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького). Згодом тут сформувалася Львівська цеолітно-хроматографічна група.

Її початком можна вважати 1976 рік. Базою стала лабораторія кафедри загальної гігієни Львівського медінституту.

На кафедрі загальної гігієни у той час проводилися дослідження впливу забруднень повітря на працездатність людей і тварин під керівництвом професорки Ірини Даценко (1925–2006). Аналізували вплив забрудненого повітря на здоров'я і працездатність людей, які тривалий час перебувають у закритих приміщеннях, зокрема на підводних човнах. Нерозв'язаною залишалася проблема точного визначення мікроконцентрацій чадного газу у навколишньому повітрі.



Ірина Даценко

Ось тут і пригодилися наші спільні з грузинами напрацювання стосовно катіонного модифікування цеолітів, зокрема сріблом. Із закордонних публікацій було відомо про високу адсорбційну селективність срібловмісних цеолітів типу X. Проте остаточно нез'ясованими залишалися кількісні характеристики і аналогічні можливості щодо чадного газу срібловмісних цеолітів типу Y. Це стало відправною точкою нашої подальшої спільної роботи. Ірина Даценко гаряче підтримала мою пропозицію визначити мікроконцентрації чадного газу в забрудненому повітрі саме за допомогою срібловмісних цеолітів типу Y. У мене вже були розроблені різні модифікації таких цеолітів, зокрема з малим вмістом катіонів срібла, і вивчені їхні хроматографічні властивості. До того ж з'явився певний досвід застосування їх при аналізі мікроконцентрацій CO у крові і видихуваному повітрі – разом з Іваном Федоровичем (нар. 1941 р.) та Борисом Пластуновим (нар. 1953 р.), молодими науковцями Львівського медінституту. За цю роботу ми отримали згодом авторське свідоцтво на винахід [3] і нагрудний знак Товариства винахідників і раціоналізаторів, яким відзначали за вагомі досягнення у фундаментальній науці.

Таким чином, викристалізувалася ідея, навколо якої почала розвиватися Львівська цеолітно-хроматографічна група. На кафедрі загальної гігієни була організована хроматографічна лабораторія. Спочатку робота велася на малоефективних хроматографах ХЛ-69 та ЛХМ-8-МД.

На підставі розрахунків мені вдалося встановити надзвичайно високу селективність срібловмісних цеолітів типу Y щодо чадного газу. Наприклад, зразок цеоліту AgY, у якому всі катіони Na^+ заміщені на Ag^+ , при кімнатній температурі здатний затримувати в собі кожен молекулу CO, при цьому відсіюючи близько 100 мільйонів частинок азоту із забрудненого повітря. Більше того, сконцентрований у цеоліті чадний газ можна при нагріванні до 300°C видалити і використати для інших цілей або спалити. Одним словом, срібловмісний цеоліт типу Y проявляє властивості справжнього «цеолітного фільтра». Образно кажучи, він подібний до служби безпеки, що на кордонах великої держави здатна упізнати, виявити і затримати кожного злочинця серед ста мільйонів чесних громадян.

Однак для практичного застосування зручнішим є такий цеоліт, в якому не всі катіони Na^+ заміщені сріблом, а значно менше (до 10%). Тоді такий фільтр стає придатним для вилучення з навколишнього повітря щонайменших кількостей чадного газу. Потім газ можна десорбувати і провести хроматографічний аналіз. Так був апробований зразок цеоліту з умовною формулою $0,1 \text{ AgNaY}$, що містить 8,5% обмінних катіонів Ag^+ . Він став серцевиною створених нами високоефективних дешевих у виробництві адсорбентів – цеолітних фільтрів, придатних для багаторазового використання, а також розроблених за допомогою них методик кількісного аналізу мікроконцентрацій (порядку $10^{-4} \%$ і менше) чадного газу у навколишньому повітрі.

Навяні в 1970-их роках газоаналізатори, зокрема хроматографи, були нечутливими до таких мізерних кількостей газу. Науковцям доводилось перетворювати чадний газ на метан і використовувати чутливі детектори, робота яких базувалася на іонізації полум'я. Але такий метод був ненадійним, оскільки не було гарантії, що разом із чадним газом (CO) не перетвориться у метан і вуглекислий газ (CO_2), який і в нормі завжди присутній у повітрі. Трохи кращим був метод концентрування, тобто підвищення вмісту компонента CO в пробі для подальшого кількісного аналізу. Чинні на той час методи концентрування ґрунтувалися на використанні адсорбентів, зокрема і цеолітів, але при цьому вимагалось попереднє глибоке

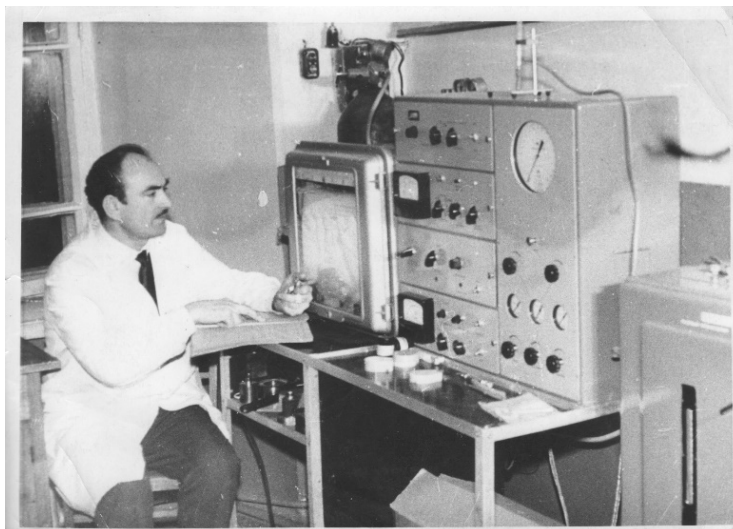
охладження зрідженим азотом або зрідженим повітрям. Цей метод був громіздким, незручним та дорогим.

Натомість наш срібловмісний цеоліт давав змогу працювати при кімнатній температурі і вилучати з повітря мізерні кількості чадного газу на рівні ГДК (гранично допустимої концентрації, яка становить 20 мг СО на 1 м³ повітря і не впливає на самопочуття і працездатність людини). Ми засипали подрібнений цеоліт 0,1 AgNaY (в зернах розмірами 0,5–1 мм) у невелику трубочку товщиною близько 5 мм і довжиною 10–15 см, формуючи так звану цеолітну пастку. Цеолітна пастка надзвичайно ефективна: при температурі навколишнього повітря, наприклад, 20°С пропускає крізь себе 5 тисяч молекул повітряного азоту, при цьому затримуючи кожен молекулу СО, які концентрує у своїх порах. Більше того, після нагрівання цеоліт виділяє їх (десорбує). Тепер весь СО можна легко проаналізувати кількісно за допомогою будь-якого газового хроматографа, який має детектор (катарометр) для вимірювання теплопровідності газів. Навіть 0,02 мг чадного газу хроматограф здатний зафіксувати у вигляді піка на діаграмній стрічці (хроматограмі).

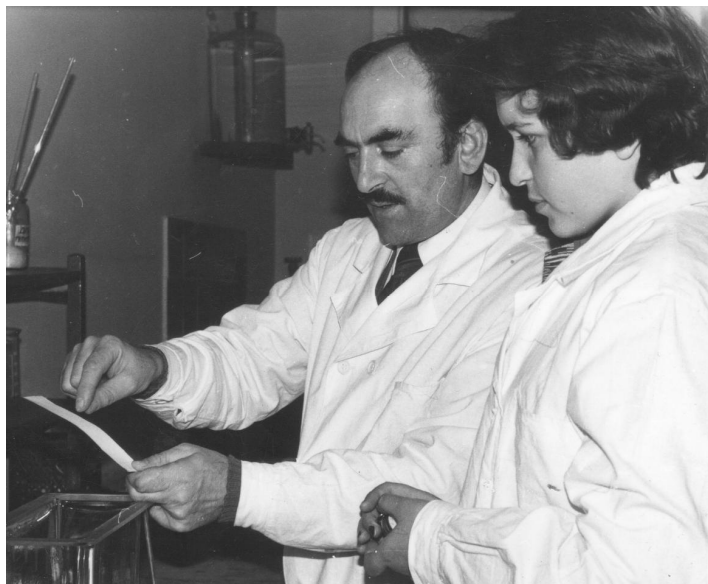
Отримані результати були вперше оприлюднені на міжнародному симпозіумі з хроматографії у Самарканді в 1976 році і опубліковані в листопаді 1977 року у журналі «Гігієна і санітарія» [4]. Публікація викликала жвавий інтерес. Звідусіль, із Києва, Донецька, а також з-за кордону – Польщі, Чехословаччини, Угорщини, Німеччини, Югославії, Індії надходили листи із проханнями надати зразки срібловмісних цеолітів і поділитися досвідом аналізу на них чадного газу.

В один із тихих літніх досвітків, коли повітря особливо свіже і чисте, ми вирішили перевірити, чи є в ньому хоча би натяк на чадний газ. Ми взяли пробу повітря у медінститутському саду, 1 літр його пропустили через цеолітну пастку, а потім проаналізували хроматографічним методом. На наше здивування, навіть у вранішньому недільному повітрі, коли немає автотранспорту, вміст СО значно перевищував ГДК. Що тоді казати про чистоту повітря на магістральних вулицях великих міст, коли він у сотні і тисячі разів перевищує ГДК?

Наприкінці серпня 1977 року у нас в лабораторії з'явився хроматограф «Цвет-4-67». Тепер можна було розширювати обсяг досліджень. Від 1978 року з нами почали працювати Роман Баранський (1938–2010) і Любомира Чарнецька (1930–1996) – викладачі Українського поліграфічного інституту ім. Івана Федорова (тепер Українська академія друкарства), а також Людмила Стрільчук (нар. 1937 р.), з якою ми раніше викладали хемію в одному з вишів Луцька. Одночасно запрацював студентський науковий гурток на кафедрі фізичної та колоїдної хемії Львівського медінституту; окремі його учасники вливаються до нашої групи: від 1977 року – Олександр Тимкевич (нар. 1960 р.), через 2 роки – Ірина Жибак (нар. 1962 р.), ще через рік приєдналися Анатолій Вох (нар. 1960 р.), Ірина Голос (нар. 1957 р.) та Ірина Чергава (нар. 1963 р.). Упродовж 1980–1982 років у складі групи працював старший науковий співробітник науково-дослідного сектору медінституту Теофіл Томашевський (нар. 1934 р.). У 1982 році його змінив молодший науковий співробітник кафедри фізхемії медінституту Володимир Роговик (нар. 1957 р.), а наступного року долучилася старший лаборант кафедри біохемії медінституту Надія Фартушок (нар. 1949 р.). Вони склали ядро Львівської цеолітно-хроматографічної групи.



Біля хроматографа Цвет-4. 1972. Луцьк.



З Іриною Жибак. 23.XI.1979. Львів.

Головним об'єктом досліджень залишалися катіонні модифікації синтетичного целіту типу Y. Їх діапазон було розширено за рахунок іонів лужноземельних металів, а також міді і кадмію. На них ми вивчали умови хроматографічного розділення інертних і низькокиплячих газів. Діапазон досліджуваних температур

також розширювався за рахунок пониження від 0° до -60°C . Отримані результати лягли в основу кандидатської дисертації Людмили Стрільчук, захищеної в 1984 році у Тбіліському університеті [5].



Володимир Роговик зі студентами біля хроматографа, 1985.



З Іриною Чергавою, Іриною Голос, Олесем Тимкевичем. 1986.

Роман Баранський займався модифікаціями цеолітів типу Y катіонами міді та срібла з низькими ступенями іонообміну. Як виявилось, на срібних цеолітах ефект малих заміщень не спостерігався, зате мідновмісні модифікації поєднували в собі

його із високою селективністю щодо чадного газу й олефінів. Любомира Чарнецька вивчала дифузію газів у цеолітах, Теофіл Томашевський – вплив катіонів лужно-земельних металів на хроматографічні властивості цеолітів типу Y. Ірина Чергава досліджувала хроматографічні властивості синтетичних цеолітів типу Y, модифікованих поглинутими (оклюдованими) безводними солями.

Від 1979 року арсенал досліджуваних адсорбентів поповнився синтетичними цеолітами типів A, X та M. Завданням Олександра Тимкевича було вивчити синтетичний цеоліт типу X із дуже низьким вмістом катіонів срібла. Як виявилося, мізерні кількості катіонів срібла в цеоліті типу X створюють ще більше можливостей вловлювати чадний газ, етилен, пропан, бутан, аніж аналогічні зразки цеолітів інших типів. До того ж, вченому світі досі вважали, що на всіх цеолітах $AgNaX$, незалежно від вмісту в них катіонів срібла, ці гази хемосорбуються, а не вимиваються з них. Дослідження Тимкевича підтвердили, що на поверхні таких зразків при різних температурах відбуваються і адсорбція, і десорбція цих газів, а хемосорбція – лише на цеолітах типу X із високим вмістом катіонів срібла.

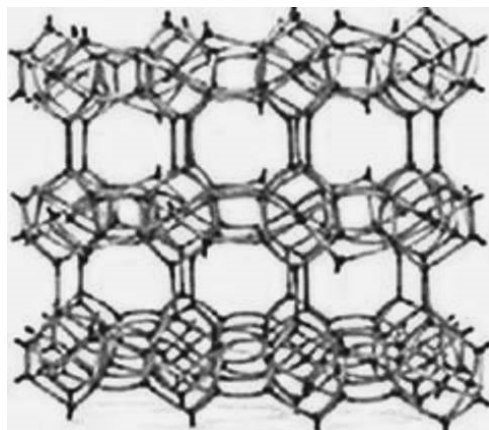
У березні 1980 року ми почали експериментувати з природними цеолітами. Ще у 1972 році Західна геолого-розвідувальна експедиція, яка працювала на Закарпатті, виявила багаті родовища морденіту і кліноптилоліту в Хустському районі біля сіл Сокирниця і Липча. Ми встановили контакт із геологом Ярославом Маслякевичем і отримали від нього перші зразки таких цеолітів.

Дослідженням морденіту зайнявся Анатолій Вох. Він модифікував його спочатку розчинами соляної кислоти, а потім катіонами срібла і міді. В результаті було отримано зразки, які не поступалися модифікаціям синтетичних цеолітів, проте були набагато дешевшими і доступнішими. Аналогічні дослідження закарпатського кліноптилоліту проводила Надія Фартушок. Нею зокрема було виявлено на мідних модифікаціях кліноптилоліту ефект малих заміщень стосовно CO й олефінів. Цю роботу було захищено як кандидатську дисертацію в 1990 році у Львівській політехніці [6].

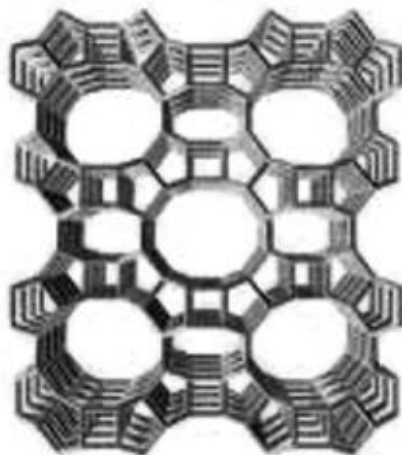
Важливою віхою стала моя зустріч із професором Віктором Берьозкіним в лютому 1981 року. Досі наші експерименти стосувалися безводних (дегідратованих) цеолітів. Віктор Берьозкін звернув увагу на те, що у природних умовах всі вони контактують із повітрям, і тому містять вологу. Відтоді ми розпочали досліджувати модифіковані цеоліти з різним ступенем зволоження. Роман Баранський доповнив свою роботу вивченням властивостей мідновмісних цеолітів типу Y у зволоженому стані; його результати увійшли до кандидатської дисертації, захищеної 1984 року у Львівській політехніці [7]. Варто зазначити, що зростання кількості вологи у мідновмісному цеоліті понижує прояв ефекту малих заміщень аж до його зникнення. Хроматографічні дослідження синтетичних цеолітів типу Y, модифікованих катіонами лужних металів в умовах різного ступеня зволоження, лягли в основу кандидатської дисертації Ірини Голос, захищеної 1989 року у Львівській політехніці [8]. Володимир Роговик займався вивченням зволжених синтетичних цеолітів типу Y із заміщеними катіонами лужноземельних металів і міді. Йому вдалося уточнити нижню і верхню межі появи ефекту малих заміщень на мідновмісних цеолітах. Його кандидатська дисертація була захищена 1994 року також у Львівській політехніці [9].

Окрім порошкоподібних, промисловість випускає і гранульовані форми цеолітів. Гранульовані цеоліти містять зв'язувальні добавки, найчастіше глину. Вивчити хроматографічні властивості гранульованих цеолітів типів X, Y та M,

додатково модифікованих невеликими кількостями катіонів срібла і міді, було доручено Ірині Жибак. Її кандидатська дисертація була захищена у 2003 році у Львівському національному університеті ім. Івана Франка [10]. На мідних модифікаціях таких цеолітів також виявлено ефект малих заміщень. Окрім цього, на зволжених зразках зафіксовано невідомий досі ефект конкурентного впливу температури і вологи в цеоліті на хроматографічні і термодинамічні параметри адсорбції газів.



Модель структури клиноптилоліту



Модель структури морденіту

19 червня 1981 року на засіданні бюро Західного наукового центру (ЗНЦ) у Львові за ініціативою Ірини Даценко було створено робочу комісію з цеолітів при ЗНЦ. До її складу увійшло 9 осіб – представників різних наукових закладів

Західної України, в яких досліджували і використовували цеоліти. Ядром залишалася наша хроматографічна лабораторія у Львівському медінституті. Головою комісії обрали Ірину Даценко, заступником – мене. Так була «уконституйована» Львівська цеолітно-хроматографічна група.

Учасники нашої групи регулярно брали участь у наукових конференціях, симпозиумах, нарадах, у тому числі всесоюзних і міжнародних – у Тбілісі (1973, 1974, 1979, 1980, 1981, 1986), Ризі (1976), Самарканді (1976), Баку (1976, 1982), Талліні (1982), Волзькому (1982), Єревані (1984), Ялті (1985), налагоджуючи наукові контакти і зв'язки. У дискусіях неодноразово звучала пропозиція організувати всесоюзну конференцію з адсорбції і хроматографії у Львові, аби засвідчити наявність на науковій мапі нашого цеолітно-хроматографічного осередку. Цю ідею вперше висловив Карл Сакодинський у 1979 році у розмові з Теймуразом Андронікашвілі.

Проте всесоюзний науковий форум не вдалося скликати у Львові. Були пропозиції провести його у Яремчі, Бережанах, але київська номенклатура ніяк не погоджувалася на це. Зрештою, вдалося провести його в Косові на Івано-Франківщині, та й то лише в рамках наради, а не конференції. Ми узгодили дату – 21 травня 1986 року. Проте через Чорнобильську катастрофу її довелося відкласти аж до осені. Так само, були складнощі з публікацією наукового збірника [11]. У тому, що, врешті-решт, цю ідею було реалізовано, варто відзначити організаційну роботу В. Роговика, О. Тимкевича та науковця з Івано-Франківська Ігоря Смоленського (1954–2007).

Всесоюзна нарада зі сорбентів для хроматографії відбулася з 21 по 24 жовтня 1986 року в Косові на турбазі «Карпатські зорі». Прибуло понад 150 учасників, зокрема Карл Сакодинський, Андрис Андерсон, Аркадій Перцовський, Аяз Ефендієв, Артур Король. У роботі були задіяні всі учасники Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Таким чином, ми отримали «бойове хрещення» і авторитет поза межами Західної України.

Під кінець 1986 року у київському видавництві «Вища школа» вийшла друком наша спільна з Іриною Даценко та Романом Баранським монографія «Хімічна промисловість та охорона навколишнього середовища» російською мовою [12]. У ній, зокрема, подано відомості про цеоліти і цеолітні фільтри, методику очищення повітря від забруднень.

У листопаді 1988 року відбувався Міжнародний симпозиум з хемії поверхні, адсорбції та хроматографії, присвячений пам'яті професора Андрія Кисельова. На ньому був присутній і виступав із доповіддю Ричард Баррер. Нам із Володимиром Роговиком вдалося поспілкуватися з живим класиком світової цеолітної науки. Професор Баррер виявився енергійною і доброзичливою людиною. Ми ознайомили його з нашою статтею, підготованою для опублікування за кордоном. У ній, серед іншого, повідомлялося про цеолітні фільтри. Баррер порекомендував надіслати її до редакції британського наукового журналу «Zeolites». Проте київська бюрократія і тут чинила перешкоди. Все ж за допомогою академіка Теймураза Андронікашвілі вдалося опублікувати її наступного року [13].

У 90-х роках настали скрутні часи для експериментальної науки. Проте нам вдалося завершити основні роботи. У результаті, ми отримали низку ефективних засобів для тонкого очищення повітря – універсальних, доступних і придатних для багаторазового використання. Першими з них були срібловмісні цеоліти типу Y. Проте не менш ефективними і значно дешевшими виявилися мідновмісні цеолітні

фільтри, створені на базі синтетичних цеолітів типу Y та X і природних кліноптілоліту і морденіту. Все це відображено у моїй докторській дисертації [14], яку було захищено у Львівській політехніці.

У травні 1993 року в Києві скликали Перший з'їзд хроматографістів незалежної України. Головою оргкомітету була Зінаїда Климак з Києва, патроном вважався Карл Сакодинський. На з'їзді було створено Українське хроматографічне товариство (УХТ). Його головою обрали професора Віталія Чміля (нар. 1937), який на той час працював у Київському Інституті здоров'я. Згодом розпочалося створення обласних осередків УХТ. Львівське хроматографічне товариство (ЛХТ) було започатковане 1995 року, ініціаторами стали учасники Львівської цеолітно-хроматографічної групи. За нашим прикладом і сприянням виникли регіональні осередки УХТ в Івано-Франківську (Ігор Смоленський), Тернополі (Петро Грабовий), Луцьку (Людмила Стрільчук), Чернівцях (П. Присяжнюк), Ужгороді (Василь Гомонай). Установчі збори ЛХТ відбулися 11 грудня 1998 року. До складу правління увійшло 7 осіб, головою обрали мене, заступником – Володимира Роговика, секретарем-скарбником – Олександра Тимкевича. О. Тимкевич розробив оновлений варіант статуту УХТ. Його за нашою пропозицією було прийнято як статут УХТ. На той час головою Українського хроматографічного товариства був Модест Герцюк (нар. 1953 р.), працівник Київського Інституту здоров'я, обраний у вересні 1997 року.

Завдяки академікові Андронікашвілі було встановлено наукові контакти з польськими хроматографістами – Зигфридом Віткевичем (нар. 1940 р.) з Варшави і Яном Ружилом із Любліна. Згодом ми повернулися до ідеї проведення міжнародних наукових форумів у Львові. У 1997, 2000 і 2003 роках відбулися три Західно-українські симпозиуми з адсорбції та хроматографії. Незмінним головою оргкомітетів усіх трьох симпозиумів і редактором збірників праць [15–17] доводилося бути мені. Заступником був доцент Володимир Роговик, секретарем – Олександр Тимкевич: на них падав головний тягар організаційних клопотів. Проте саме завдяки їм робота всіх трьох Західноукраїнських симпозиумів з адсорбції та хроматографії пройшла успішно.

Сподіваюсь, що зерна, посіяні учасниками Львівської цеолітно-хроматографічної групи, зійдуть добрим урожаєм на ниві майбутніх здобутків науки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Banakh O.S.* The effect of small substitutions of Na^+ cations for K^+ in Y-type zeolites. *J. Chromatograph. Soc.* 2009. Vol. 9(3–4). P. 18–34.
2. *Banakh O.S.* Investigation of the chromatographic properties of Y-type zeolites containing cations of alkali metals and silver. *Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci.* – Tbilisi, 1977. 24 p.
3. A.s. 842461 USSR, MK14, G 01 N 1/28 C 01 B 31/18. Method of concentration of carbon monoxide / O.S. Banakh, I.I. Datsenko, B.A. Plastunov. – Publ. 30.06.81, Bull. No. 24.
4. Banakh O.S., Fedorovych I.P. et al.. Use of zeolites for gas chromatographic determination of air contaminated with carbon dioxide. *Hygiene and sanitation.* 1978. Is. 11. P.75–78.
5. *Strylchuk L.V.* Effect of cationic modification of type Y zeolites on the nature of the chromatographic separation of a mixture of inert gases. *Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci.* – Tbilisi, 1984. 24 p.

6. *Fartushok N.V.* Modification and chromatographic properties of Transcarpathian clinoptilolite. Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci. – Lviv, 1990. 18 p.
7. *Baransky R.I.* Development of zeolite adsorbents for chromatographic determination of polluted air. Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci. – Lviv, 1984. 23 p.
8. *Golos I.Ya.* Influence of moisture on the chromatographic retention of some air pollutant gases by Y-type zeolites modified with alkali metal cations. Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci. – Lviv, 1989. 18 p.
9. *Rohovyk V.Y.* Interactions of air pollutant gases with cations of alkaline earth metals and copper in hydrated zeolites of type Y. Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci. Lviv, 1994. 17 p.
10. *Zhybak I.M.* Physico-chemical interaction of carbon oxides and hydrocarbons with Ag^+ and Cu^{2+} cations in zeolites M, X and Y. Abstr. Thes. Cand. Chem. Sci. – Lviv, 2003. 19 p.
11. All-Union Conference on sorbents for chromatography. Tez. Repor. – M., 1986. 156 p.
12. *Datsenko I.I., Banakh O.S., Baransky R.I.* Chemical industry and environmental protection. - Kiev: Vyscha. shkola, 1986. 176 p.
13. *Andronikashvili T.G., Banakh O.S., Rogovik V.I.* Chromatographic properties of zeolites modified for analysis of atmospheric pollutants. Pure & Appl. Chem. 1989. Vol. 61(11). P. 2061–2064.
14. *Banakh O.S.* Physico-chemical basis of modification of zeolites for chromatographic determination of air pollution. Abstr. Thes. Doct. Chem. Sci. – Lviv, 1992. 32 p.
15. Proceedings of the 1st Western Ukrainian Symposium on Adsorption and Chromatography. ed. O.S. Banakh. – Lviv, 1997. 216 p.
16. Proceedings of the 2nd Western Ukrainian Symposium on Adsorption and Chromatography / ed. O.S. Banakh. – Lviv, 2000. 319 p.
17. Proceedings of the 3rd Western Ukrainian Symposium on Adsorption and Chromatography / ed. O.S. Banakh. – Lviv, 2003. 240 p.