

На правах рукописи

Смирнов Петр Владимирович

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОТРАБОТАВШИХ
ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ ДЛЯ
РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Специальность 05.11.11 – Хроматография и хроматографические приборы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Онучак Людмила Артемовна
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Леонтьева Светлана Александровна Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти доктор химических наук, профессор Ланин Сергей Николаевич Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефте- химического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «28» октября 2008 г. В 15.00 час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.002.259.04 при ИФХЭ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН.

Автореферат размещен на сайте ИФХЭ РАН: <http://phyche.ac.ru>.

Автореферат разослан «__» сентября 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04 кандидат химических наук



Л.Н. Коломиец

Актуальность работы. Значительный и все возрастающий вклад в загрязнение атмосферы вносят выбросы автотранспорта, что пагубно сказывается на здоровье человека и оказывает вредное влияние на все другие живые организмы. Содержание основных загрязняющих веществ в отработавших газах (ОГ) легковых автомобилей с бензиновыми двигателями нормируется Правилами № 49 и № 83 Европейской экономической комиссии при Организации объединенных наций (ЕЭК ООН), зафиксированными в отечественном ГОСТ Р 41.83-2004. Выполнение этих современных экологических требований невозможно без применения каталитических нейтрализаторов отработавших газов. Оценка эффективности каталитических систем проводят на испытательных стендах, определяя с помощью газоанализаторов концентрации нормируемых токсичных веществ (CO , NO_x , суммарное содержание углеводородов) при разных режимах работы двигателя автомобиля. Следует отметить, что использование газоанализаторов в анализе отработавших газов не дает детальной информации об их составе. Кроме того, состав ОГ во многом зависит от марки и качества бензина. В связи с этим совершенствование системы аналитического контроля при исследовании новых каталитических-нейтрализаторов отработавших газов является актуальной задачей. Газовая хроматография является основным аналитическим методом в анализе сложных смесей, содержащих летучие неорганические и органические соединения. В виду сложности состава ОГ, содержащих агрессивные неорганические газы, использование газо-адсорбционных колонок, в том числе капиллярных, в многоколоночной схеме анализа является более оправданным, чем традиционных газо-жидкостных.

Возможности газовой хроматографии могут быть существенно расширены при использовании капиллярных газо-адсорбционных колонок. Колонки этого типа термически стабильны, сочетают высокие селективные свойства по отношению к различным смесям и высокую эффективность разделения, позволяют успешно решать некоторые аналитические задачи по разделению неорганических газов, смесей легких или, напротив, высококипящих углеводородов, когда применение капиллярных газо-жидкостных колонок типа WCOT не дает желаемых результатов. Несмотря на широкое применение кремнеземных адсорбентов в газовой хроматографии, хроматографические свойства открытых капиллярных колонок с этим адсорбентом изучены недостаточно.

Актуальность работы подтверждается поддержкой исследований Правительством Самарской области (проект № 18ОК/05 и областной конкурс «Молодой ученый» 2008 г.), гранта РФФИ р-офи № 07-03-97618.

Цель работы – разработка способа определения неорганических и органических компонентов (CO , CO_2 , NO_x , H_2S , n -алканов и аренов до C_{10}), содержащихся в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания, а также исследование возможностей капиллярных колонок с диоксидом кремния при разделении углеводородов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выбрать оптимальные адсорбенты для разделения летучих неорганических и органических компонентов ОГ.

2. Разработать новый способ получения эффективных капиллярных газо-адсорбционных колонок с развитым слоем высокодисперсных частиц на внутренней поверхности капилляра.

3. Изучить хроматографические свойства полученных капиллярных колонок и сопоставить их с традиционными капиллярными колонками, используемыми для разделения смесей углеводородов.

4. Разработать способ экспрессного газохроматографического определения неорганических и органических компонентов (CO , CO_2 , NO_x , H_2S , n -алканов и аренов до C_{10}) ОГ двигателей внутреннего сгорания легковых автомобилей.

Научная новизна. Разработан способ формирования развитого слоя из агрегированных высокодисперсных частиц на внутренней поверхности капилляра, основанный на динамическом «аэрозоль-гель» переходе, защищенный патентом РФ. Этим способом получены полые газо-адсорбционные капиллярные колонки с кремнеземным адсорбентом, образованным агрегированными наночастицами диоксида кремния (PLOT/SiO_2), а также колонки, в которых поверхность диоксида кремния модифицирована нематическим жидким кристаллом – 4-метокси-4'-эток시아зоксibenзолом ($\text{SCOT}/(\text{SiO}_2+\text{МЭАБ})$). Изучены сорбционные, селективные свойства и эффективность новых колонок и показана возможность их применения для экспрессного разделения углеводородов в ОГ (до C_{10}) и изомерселективного анализа ароматической фракции в бензине.

Предложен способ определения неорганических (CO , CO_2 , NO_x , H_2S) и органических (n -алканы и арены до C_{10}) компонентов ОГ в одном цикле анализа (без концентрирования и обратной продувки) с использованием многоколоночной системы, содержащей одну капиллярную (PLOT/SiO_2), три насадочных газо-адсорбционных колонки и реактор с медной стружкой для превращения оксидов азота в молекулярный азот. Способ обеспечивает возможность осуществления быстрого и детального анализа компонентов ОГ на уровне 0,1 – 50 ppm суммы углеводородов, 0,2 – 5,0 ppm оксидов азота, 0,4 – 100 ppm монооксида углерода и 0,04 – 1,25 %, об. диоксида углерода.

Практическая значимость работы. Разработанный способ формирования адсорбционного слоя на внутренней поверхности капилляра позволяет получить высокоэффективные капиллярные колонки типа PLOT и SLOT с различными адсорбентами и модификаторами, обладающие высокой термостабильностью и большим сроком эксплуатации. Использование этих колонок расширяет аналитические возможности газовой хроматографии за счет большей экспрессности, селективности и минимизации загрязнения детекторов. Разработанный газохроматографический способ определения неорганических газов (CO , CO_2 , NO_x , H_2S) и углеводородов (n -алканов и аренов до C_{10}) при их совместном присутствии в парогазовой смеси открывает новые возможности оценки качества каталитических нейтрализаторов отработавших газов ДВС. Способ обеспечивает детальный анализ ОГ без их предварительного концентрирования и используется в Исследовательском центре ОАО «АВТОВАЗ» при выполнении проекта «Разработка методов исследования каталитических нейтрализаторов и оптимизация состава каталитических покрытий под требования

норм Евро-5 с целью выполнения норм безопасности автомобилей ВАЗ». Предложенный способ может быть также использован для решения эколого-аналитических задач, связанных с контролем выбросов автотранспорта.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования термодинамических характеристик адсорбции компонентов ОГ на колонках с углеродными (F-2, БАУ) и кремнеземным (аэросил А-175) адсорбентами и обоснование возможности их использования в многоколоночной системе анализа ОГ.
2. Способ и устройство для получения полых капиллярных газо-адсорбционных колонок, основанный на динамическом «аэрозоль-гель» переходе.
3. Результаты исследования сорбционных, селективных свойств и эффективности капиллярных колонок на основе аэросила (PLOT/SiO₂ и SCOT/SiO₂+МЭАБ) по отношению к углеводородам разных классов.
4. Способ газохроматографического анализа ароматических углеводородов (до C₁₀) в бензине с использованием коротких капиллярных колонок PLOT/SiO₂ и SCOT/(SiO₂+МЭАБ).
5. Способ определения неорганических газов (CO, CO₂, NO_x, H₂S) и углеводородов (до C₁₀) в ОГ бензиновых двигателей внутреннего сгорания в одном цикле анализа с применением капиллярной (PLOT/SiO₂) и насадочных газо-адсорбционных колонок.

Апробация работы. Основные материалы диссертации были доложены на Всероссийской конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 2006); Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (Пермь, 2006); Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтеровские чтения)» (Самара, 2006); Всероссийском симпозиуме «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (Москва, 2007), Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия» (Москва, 2008).

Публикация результатов. По материалам диссертации опубликованы 18 работ, в том числе 6 статей, тезисы 11 докладов, получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав, в которых описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы, 55 рисунков, список использованных источников из 187 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы.

Глава 1 (обзор литературы) посвящена рассмотрению источников загрязняющих выбросов автомобилей и методов снижения токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Особое внимание уделено про-

блемам газохроматографического анализа отработавших газов и бензинов. Показаны возможности применения капиллярных газо-адсорбционных колонок в газовой хроматографии. Отражены преимущества и недостатки газо-адсорбционного варианта хроматографии по сравнению с распределительным.

Глава 2 включает описание объектов и методов их исследования. В качестве модельных сорбатов были использованы: *n*-алканы (C_1 – C_{15}), мооядерные арены (C_6 – C_{10}), нафталин, 1-метилнафталин, антрацен, фенантрен, изомерные бутанолы (*n*-бутанол, изобутанол, *трет*-бутанол); *цис*-декалин, *транс*-декалин, неорганические газы (CO , CO_2 , NO_x , H_2S).

Основные сведения о физико-химических параметрах исследуемых неорганических соединений и метана представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства неорганических газов и метана

Газ	M_r , а.е.м.	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$T_{кр}$, °C	$P_{кр}$, МПа	$\rho_{кр}$, г/см ³	μ , D
CO	28,01	-205	-191,50	-140,23	3,49	0,30	0,11
CO ₂	44,01	-56,6	-78,50	31,00	7,39	0,47	0,00
NO	30,01	-163,70	-151,70	-93,00	6,55	0,52	0,2
NO ₂	46,01	-11,20	21,00	158,00	10,10	0,56	0,4
H ₂ S	34,08	-85,60	-60,35	100,4	9,01	0,35	0,93
CH ₄	16,04	-182,48	-161,49	-82,30	4,71	0,16	0,00

Оксиды азота получали реакцией азотной кислоты с медью, сероводород – взаимодействием раствора соляной кислоты с сульфидом натрия, оксид углерода (II) – медленным прибавлением муравьиной кислоты к концентрированной ортофосфорной кислоте, нагретой до 80 °C. Полученные газы отбирались в газоотборные мешки. Ввод пробы в колонку осуществляли с использованием петли дозирующей петли калиброванного объема.

В работе изучены следующие адсорбенты: высокодисперсный аморфный диоксид кремния (аэросил А-175, диаметр частиц $d_p=10$ нм, $S_{уд}=175$ м²/г), березовый активированный уголь (БАУ, $d_p=0,5$ -1,5 мм, $S_{уд}=780$ м²/г), угольный адсорбент F-2 (МГУ); цеолит СаА (5 Å, $d_p=0,10$ -0,32 мм).

Для изготовления капиллярных колонок PLOT/SiO₂ применяли оригинальный метод, заключающимся в динамическом «аэрозоль-гель» переходе. Метод и устройство для изготовления защищены патентом РФ. Заполнение колонки проводили следующим образом (рис. 1). Инертный газ (азот) из баллона 1 через блок подготовки газа 2 поступает по линии 10 в термостатируемую емкость 3, в которой находится суспензия аэросила А-175 в ацетоне. В результате барботажного контакта инертного газа с суспензией происходит образование аэрозоля. За счет избыточного давления в емкости 3 высокодисперсные частицы адсорбента с парами растворителя по соединительной линии 11 через переключающий кран 5 попадают в предварительно обработанную капиллярную колонку 6, помещенную в термостат 7. Избыточное количество аэрозоля удаляется из емкости 3 через буферный барботер 8, заполненный поглощающим адсорбентом материалом. Соответствующая концентрация твердых частиц в аэрозоле обеспечивается изменением расхода инертного газа и температуры в емкости 3 с помощью регулируемого пневмосопротивления 9 и термостата 4.

Контроль за формированием пористого слоя сорбента осуществляли с помощью микроскопа.

Капиллярная колонка SCOT/(SiO₂+МЭАБ) (20 м × 0,32 мм) была приготовлена модифицированием предварительно изготовленной колонки PLOT/SiO₂ жидким кристаллом МЭАБ.

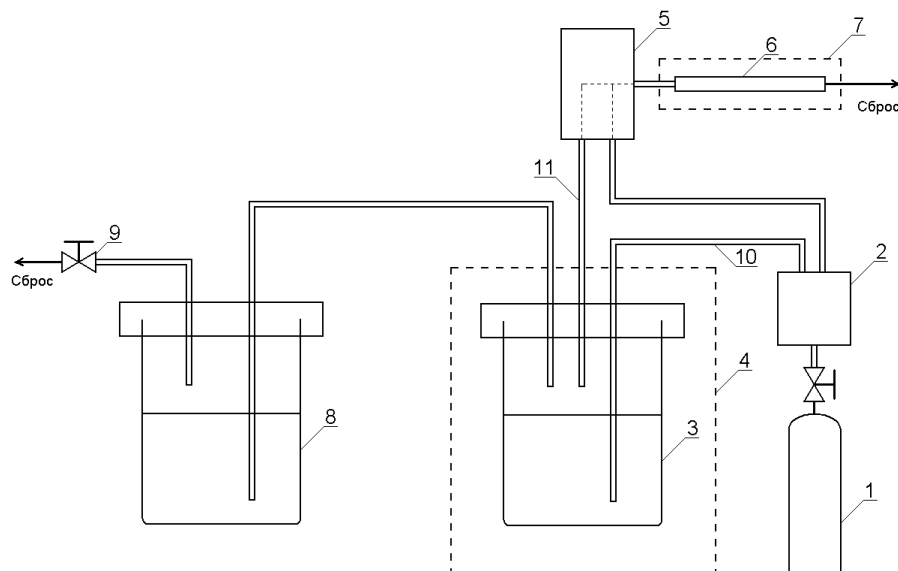


Рис. 1. Устройство для формирования слоя адсорбента на внутренней поверхности капиллярных колонок (обозначения в тексте).

Параметры использованных в работе колонок приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики колонок

№	Тип, материал и геометрические характеристики колонки	Сорбент	Применение
1	Наполненная, стальная; $L = 0,5$ м, $d = 3$ мм	Поверхностно-слойный сорбент: хроматон N AW (0,125-0,160 мм) + аэросил А-175 ($I=15\%$)	Изучение адсорбционных свойств аэросила А-175
2	Наполненная, стеклянная; $L = 1$ м, $d = 3$ мм	уголь F-2 ($d_p=0,1-1,0$ мм)	Изучение свойств нового углеродного адсорбента
3	Наполненная, стальная; $L = 2$ м, $d = 3$ мм	уголь БАУ ($d_p=0,5-1,5$ мм)	При определении состава ОГ (отделение углеводородов, предварительное разделение неорганических газов)
4	Наполненная, стальная; $L = 1$ м, $d = 3$ мм	цеолит CaA (5Å) ($d_p=0,10-0,32$ мм)	При определении состава ОГ (отделение углеводородов, разделение CH ₄ и CO)
5	Наполненная, стальная; $L = 1$ м, $d = 3$ мм	Полисорб-1 ($d_p=0,2-0,3$ мм)	При определении состава ОГ (разделение CO ₂ , H ₂ S и N ₂)
6	Капиллярная, плавленый кварц, коммерческая	100 м × 0,25 мм DB-1 (SE-30), $d_f^*)=0,5$ мкм	Анализ бензинов
7	Капиллярная, плавленый кварц, PLOT/SiO ₂	12 м × 0,53 мм аэросил, $d_f^{**})=40$ мкм	Изучение хроматографических свойств колонки, анализ бензинов, углеводородов в ОГ
8	Капиллярная, плавленый кварц, SCOT/(SiO ₂ +МЭАБ)	20 м × 0,32 мм аэросил + МЭАБ, $d_f^{**})=15$ мкм	Изучение хроматографических свойств колонки, изомерспецифический анализ фракции ароматических углеводородов бензинов

^{*)} d_f – толщина пленки неподвижной жидкой фазы

^{**)} d_f – толщина слоя сорбента на внутренней поверхности капилляра

Газохроматографические эксперименты проводили на газовых хроматографах: «ЛХМ-80», «Цвет 100», «Цвет 500М», «ГАЛС-311» (с АЦП), «Кристалл

2000М»; «Кристалл 5000-2» с детекторами ПИД и ДТП. В качестве газа-носителя использовали азот (осч.) и электролитический водород. Для газовых потоков были определены средние объемные скорости газа-носителя в колонке $F_{\bar{P},T_c}$ (см³/с) и средние линейные скорости газа-носителя $\bar{u}$ (см/с).

Первичную хроматографическую информацию обрабатывали с помощью программных комплексов "Мультихром" (НПФ "Амперсенд", г. Москва) и «Хроматэк Аналитик» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Идентификацию *n*-алканов и аренов в бензинах и ОГ осуществляли с использованием характеристик удерживания индивидуальных стандартных сорбатов.

Глава 3 посвящена исследованию свойств адсорбентов, обоснованию их выбора для разработки газохроматографической системы анализа отработавших газов.

Газохроматографический анализ отработавших (выхлопных) газов в одноколоночном варианте невозможен ввиду сложности их состава. Так как ОГ содержат агрессивные газы (NO_x, H₂S и пр.), то оптимальной является многоколоночная схема, состоящая из газо-адсорбционных колонок с адсорбентами, свойства которых не изменяются в присутствии этих газов.

Для отделения органических компонентов от неорганических в устройстве определения состава ОГ предложено использовать предколонку, заполненную *углеродным адсорбентом*. Для этого были изучены закономерности газохроматографического удерживания некоторых компонентов ОГ на колонках с адсорбентами F-2 и БАУ.

Уголь F-2 является сравнительно новым углеродным адсорбентом, по внешнему виду похож на дробленый графит с диаметром плоских дискообразных частиц 0,1-0,6 мм. Для оценки удельной поверхности использован газохроматографический метод¹. Рассчитанная величина $S_{уд}$ составила $0,73 \pm 0,26 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Сопоставляя значения констант Генри адсорбции для некоторых углеводородов, полученные для угля F-2 и некоторых графитированных саж, установлено, что по своей адсорбционной способности уголь F-2 занимает промежуточное положение между геометрически однородной графитированной сажой *Sterling MT* и неоднородной сажой *ECI MT N 990*. При использовании угля F-2 при повышенных температурах наблюдалось уменьшение проницаемости колонки, что выражалось в резком увеличении избыточного давления газа-носителя. Данный факт, а также слабое удерживание углеводородов вследствие малой удельной поверхности, не позволили использовать уголь F-2 в газохроматографической системе анализа ОГ.

Предварительное исследование угля БАУ показало, что в температурном диапазоне от 30 до 220 °С этот адсорбент поглощает все углеводороды, начиная с этана. Для оценки адсорбционных и хроматографических свойств активного угля БАУ относительно интересующих газов (CO, CO₂, CH₄, H₂S, NO, NO₂) были определены характеристики хроматографического удерживания при различ-

¹ Jagiello J., Papirer E. A new method of evaluation of specific surface area of solids using inverse gas chromatography at infinite dilution. // J. Coll. Int. Sci. 1991. V.142. N1. P.232-235

ных температурах и построены зависимости логарифма чистого объема удерживания ($\ln V_N$) от обратной температуры ($1/T$) (рис. 2).

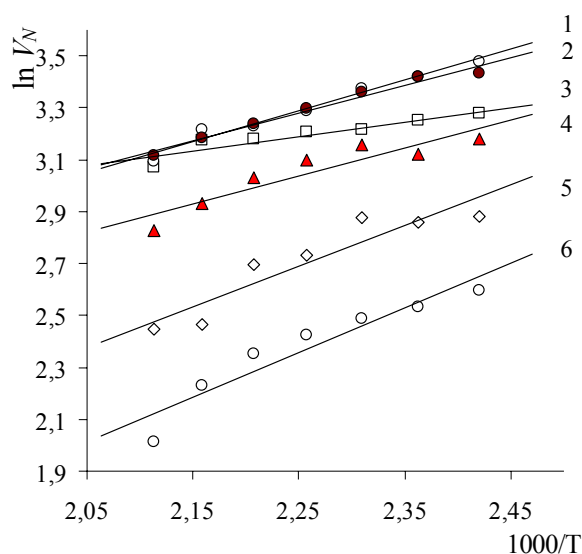


Рис. 2. Зависимости логарифма чистого объема удерживания от обратной температуры, полученные на колонке с углем БАУ (2 м × 3 мм), газ-носитель азот: 1 – H_2S , 2 – NO_2 , 3 – CO_2 , 4 – NO , 5 – CO , 6 – CH_4

принадлежащих к различным гомологическим рядам, так и гомологов. Особенности адсорбции на ПСС, образованном агрегацией наночастиц SiO_2 на широкопористом носителе, ярко проявились при сопоставлении адсорбции би- и полиароматических аренов, рис. 3.

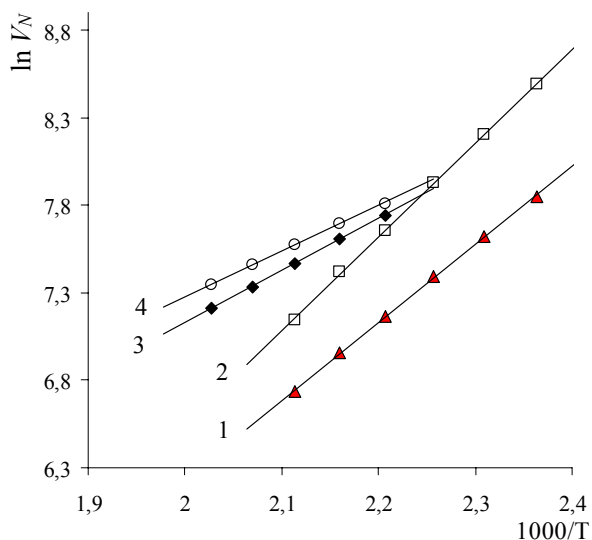


Рис. 3. Зависимости логарифма чистого объема удерживания от обратной температуры для полиароматических углеводородов на колонке с ПСС: 1 – нафталин; 2 – 1-метилнафталин; 3 – антрацен; 4 – фенантрен.

Видно, что на колонке с БАУ разделить все компоненты газовой смеси не представляется возможным. Однако с ее помощью можно отделить CO и CH_4 от остальных компонентов. Поэтому для полного разделения этих компонентов ОГ дополнительно использована наполненная колонка с полисорбом-1.

Прежде чем приступить к изготовлению капиллярных газоадсорбционных колонок, были исследованы адсорбционные свойства поверхностно-слоистого сорбента (ПСС) на основе аэросила А-175 и твердого носителя хроматона N AW ($P = 15\%$). Для данного адсорбента обнаружена хорошая селективность к разделению как углеводородов,

Изменение удерживаемого объема на ПСС при увеличении структуры молекулы на одно бензольное кольцо составляет для пары бензол – нафталин 1170 см^3 , а для пары нафталин – антрацен 1008 см^3 . Видно, что наблюдается уменьшение ожидаемого чистого объема удерживания адсорбатов при увеличении размера их молекул, что, вероятно, связано с пространственным затруднением адсорбции в наноразмерных порах адсорбента, представленного свободным пространством между частицами аэросила. Из рис. 3 видно, что наклон зависимостей $\ln V_N - 1/T$ для трициклических аренов (антрацена и фенантрена) меньше, чем для бициклических; соответственно, получены малые величины теплот их адсорбции.

Таким образом, аэросил А-175 как адсорбент может быть применен для разделения смесей углеводородов различных классов, в том числе и высококипящих полициклических ароматических углеводородов.

При использовании бензина с высоким содержанием серы серосодержащие вещества окисляются в ДВС до диоксида серы SO_2 , который выбрасывается с ОГ. Ситуация меняется при использовании каталитических нейтрализаторов. Диоксид серы вступает в реакцию с оксидной подложкой активного слоя каталитического нейтрализатора, образуя на поверхности сульфаты алюминия, церия и пр. Также SO_2 хемисорбируется на поверхности частиц благородных металлов. Оба эти процесса ведут к блокировке активных центров и отравлению катализатора. В случае работы двигателя на обогащенной топливозвоздушной смеси (количество воздуха меньше, чем требует стехиометрия процесса горения) возможно восстановление SO_2 до сероводорода на поверхности катализатора. Выделение H_2S подтверждается появлением у ОГ специфического запаха «протухших яиц», причем наибольшая конверсия наблюдается в режиме холостого хода ДВС. Для доказательства наличия сероводорода был проведен анализ ОГ с использованием хроматографа «Кристалл 5000-1» с селективным пламенно-фотометрическим детектором. Обработку хроматографической информации проводили с помощью программного комплекса «Хроматэк-Аналитик 2,5» (НПО «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Концентрации анализируемого вещества (% , об.) оценивали методом абсолютной градуировки. В колонку вводилась газообразная проба ОГ объемом 1 мл. На рис. 4 представлена хроматограмма ОГ автомобиля ВАЗ 21193 «Калина» (2008 г.в.), заправленного бензином АИ-95; автомобиль оснащен трехкомпонентным каталитическим нейтрализатором, обеспечивающим очистку ОГ до норм ЕВРО-3.

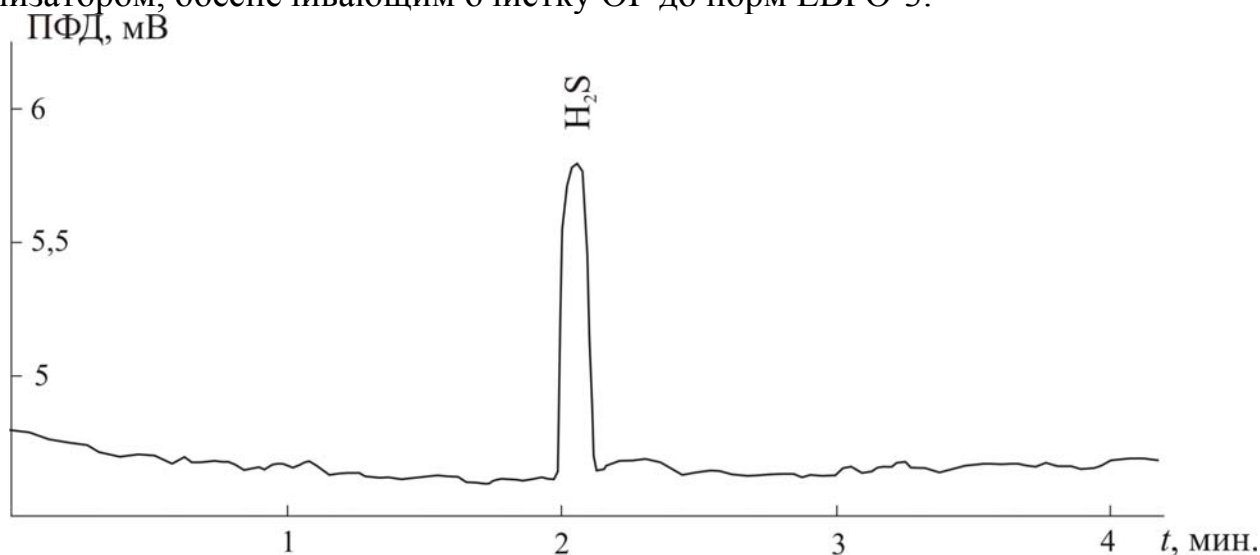


Рис. 4. Хроматограмма ОГ автомобиля ВАЗ 21193 «Калина» (2008 г.в.) на колонке НР-5 ($30 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$), $T_C = 40^\circ\text{C}$, $T_{\text{ПФД}} = T_{\text{исп.}} = 220^\circ\text{C}$, объем пробы 1,0 мл, газ-носитель азот, деление потока 1:15, $F_{\text{Pa, Tc}} = 1,5 \text{ см}^3/\text{мин.}$

Концентрация сероводорода в ОГ составила 0,00019 %, об. или $2,9 \text{ мг/м}^3$. Полученное содержание сероводорода ниже ПДК в воздухе рабочей зоны (10 мг/м^3), но выше порога ощущения запаха ($0,03 \text{ мг/м}^3$).

В схеме анализа ОГ для определения оксидов азота использован метод реакционной газовой хроматографии с конверсией оксидов азота в молекулярный азот. В нашей работе этот процесс осуществляли в реакторе (30 см × 8 мм), заполненном медной стружкой². Расчетным (термодинамическим) и экспериментальным методами показано, что при температурах работы реактора с медью 600-1100°C происходит восстановление только оксидов азота, тогда как другие неорганические компоненты, содержащиеся в ОГ, в реакцию не вступают. Эксперименты проводили на установке, представленной на рис. 5. Для этого при различных температурах реактора в систему вводили модельную смесь неорганических компонентов ОГ (CO, CO₂, NO₂, H₂S) и метана и по изменению высоты пика оценивали степень конверсии диоксида азота.

Проба из устройства ввода 1 попадает в колонку 2 с адсорбентом БАУ ($T_c=140^\circ\text{C}$), где происходит предварительное разделение легких газов (воздух, CH₄, CO) и более тяжелых (CO₂, NO₂, H₂S). Элюируемые из колонки 2 воздух, оксид углерода (II) и метан проходят в колонку 4 с цеолитом СаА (5Å). Использование цеолита СаА в способе определения состава ОГ обусловлено необходимостью разделения пары CH₄ – CO. Сразу после выхода пика метана кран 3 переключается, и более тяжелые неорганические газы направляются в реактор 5, заполненный медной стружкой, где NO₂ восстанавливается до азота (CO₂ и H₂S в реакцию не вступают). Хроматограмма разделения модельной смеси представлена на рис. 6. Пики молекулярного азота, диоксида углерода и сероводорода окончательно формируются на колонке 6, заполненной полисорбон-1 (участок А хроматограммы на рис. 6). После регистрации детектором 7 пика сероводорода переключаящий кран 3 возвращается в исходное положение, и регистрируются лег-

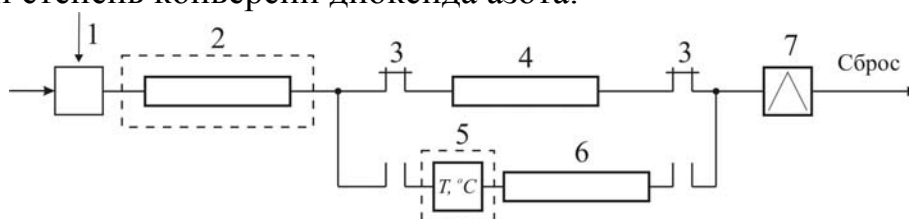


Рис. 5. Схема установки для разделения смеси неорганических газов и метана (обозначения в тексте).

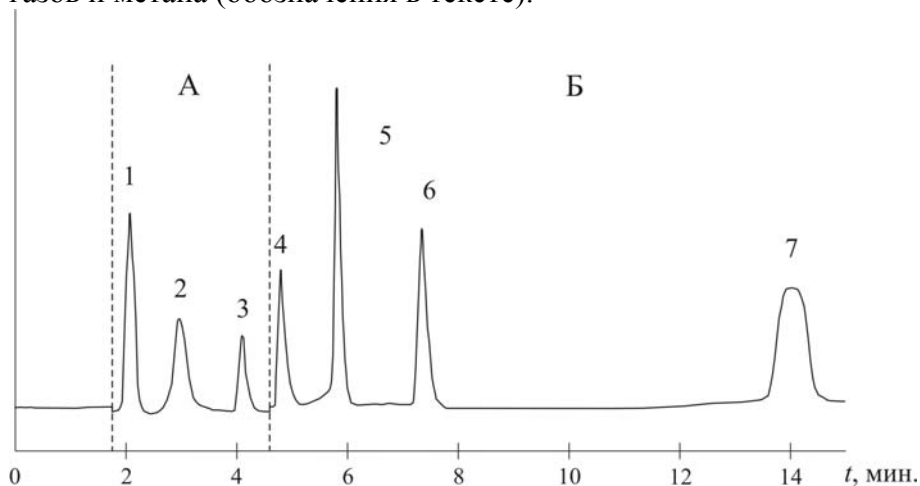


Рис. 6. Хроматограмма модельной смеси неорганических газов и метана; А – разделение на колонке с полисорбон-1 после реактора; Б – разделение на колонке с цеолитом СаА (5Å): 1 – N₂ из NO₂; 2 – CO₂; 3 – H₂S; 4 – O₂; 5 – N₂ воздуха; 6 – CH₄; 7 – CO.

пес. После регистрации детектором 7 пика сероводорода переключаящий кран 3 возвращается в исходное положение, и регистрируются лег-

² Березкин В.Г., Гавричев В.С. Анализ газов, содержащих окислы азота // Зав. Лаб., 1971, № 8, с. 901.

кие компоненты (участок Б хроматограммы на рис. 6). Колонки с полисорбом-1 и цеолитом СаА работают при комнатной температуре.

Глава 4 посвящена изучению адсорбционных и хроматографических свойств капиллярных колонок с адсорбционным слоем аэросила и возможности их применения для анализа смесей углеводородов.

Выбор высокодисперсного аморфного диоксида кремния (аэросила А-175) в качестве адсорбента для изготовления капиллярной газо-адсорбционной колонки (PLOT/SiO₂) обусловлен его химической чистотой, большим сродством (адгезией) к поверхности плавленого кварца, высокой термической стабильностью. После агрегации сферических частиц на внутренней поверхности капилляра образуется пористый слой адсорбента толщиной несколько десятков микрон.

На рис. 7 представлены зависимости логарифма фактора удерживания k от температуры кипения T_b адсорбатов, полученные на колонке PLOT/SiO₂.

Пониженное удерживание спиртов на колонке PLOT/SiO₂, по-видимому, обусловлено химической чистотой поверхности аэросила и подложки (кварц) и небольшим количеством поверхностных силанольных групп.

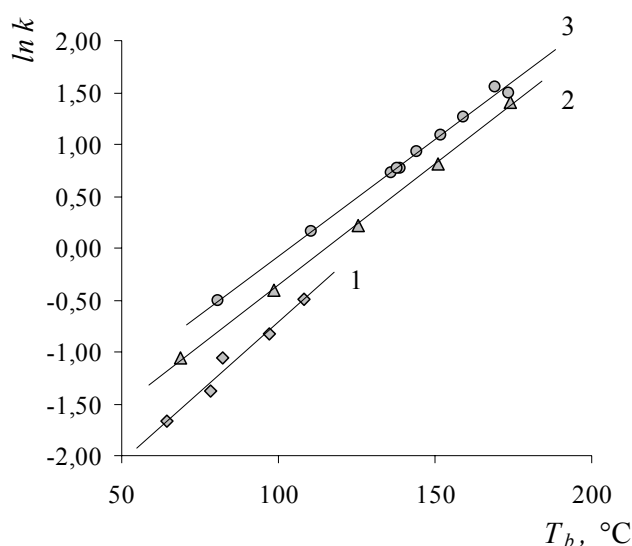


Рис. 7. Зависимости логарифма фактора удерживания k от температуры кипения T_b для изученных адсорбатов на колонке PLOT/SiO₂: 1 – алканы, 2 – n -алканы, 3 – арены.

она близка к таким неподвижным фазам, как полифенилметилсилоксаны с содержанием фенильных групп от 20 до 50%, которые широко используются для анализа смесей углеводородов.

В табл. 3 представлены некоторые характеристики удерживания (k , I) углеводородов на колонках PLOT/SiO₂ и коммерческой колонке WCOT/DB-1. Индексы удерживания I аренов на обеих колонках близки друг у другу. Повышенные значения факторов удерживания k адсорбатов на колонке PLOT/SiO₂

Селективные свойства и специфичность адсорбции на колонке PLOT/SiO₂ оценивали также методом Роршайдера. С использованием тестовых веществ – бензола, этанола, метилэтилкетона и пиридина – определены константы Роршайдера, которые при $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ имели следующие значения: $x = 0,24$, $y = 1,36$, $z = 1,03$, $u = 1,13$, $s = 1,65$. Из этих данных следует, что в целом способность колонки PLOT/SiO₂ к различного рода ориентационным и специфическим взаимодействиям мала, по хроматографической полярности

свидетельствуют о том, что она обладает большей емкостью, несмотря на малую длину.

Таблица 3

Температуры кипения T_b , поляризуемость молекул α , факторы удерживания k и индексы удерживания I алканов и аренов (газ-носитель азот, $T_c=120^\circ\text{C}$)

Сорбат	$T_b, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{\AA}^3$	PLOT/SiO ₂		WCOT/DB-1	
			k	I	k	I
<i>n</i> -Пентан	36,1	9,9	0,215	500	0,138	500
<i>n</i> -Гексан	68,8	11,78	0,398	600	0,208	600
<i>n</i> -Гептан	98,4	13,62	0,820	700	0,333	700
<i>n</i> -Октан	125,6	15,45	1,345	800	0,685	800
<i>n</i> -Нонан	150,9	17,29	2,345	900	1,107	900
<i>n</i> -Дека	174	19,12	4,073	1000	1,903	1000
<i>n</i> -Ундекан	195,8	20,96	7,708	1100	2,966	1100
Бензол	80,8	10,43	0,664	684	0,299	678
Толуол	110,8	12,27	1,243	787	0,481	751
Этилбензол	136,2	14,1	2,181	887	0,792	830
<i>m</i> -/ <i>n</i> -Ксилол	139	14,1	2,281	895	0,830	840
<i>o</i> -Ксилол	144	14,1	2,666	923	0,946	867
<i>n</i> -Пропилбензол	159	15,94	3,356	968	1,058	890
Изопропилбензол	152	15,94	2,886	942	0,953	870
<i>n</i> -Бутилбензол	183,3	17,77	5,665	1057	1,515	956
<i>втор</i> -Бутилбензол	173,4	17,77	4,579	1020	1,309	929
<i>трет</i> -Бутилбензол	169,2	17,77	4,182	1005	1,230	918

Примечания. Параметры потока газа-носителя. Колонка PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм):

$F_{\bar{P}, T_c} = 1,10 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\bar{u} = 9,7 \text{ см/с}$, $\bar{P} = 127,4 \text{ кПа}$; колонка WCOT/DB-1 (100 м × 0,25 мм):

$F_{\bar{P}, T_c} = 0,27 \text{ см}^3/\text{мин}$; $\bar{u} = 9,1 \text{ см/с}$; $\bar{P} = 164,9 \text{ кПа}$.

Процессы массообмена в сформировавшемся пристеночном слое аэросилогеля, по-видимому, протекают быстро, так как эффективность колонки остается достаточно высокой при больших скоростях процесса (табл. 4). Несмотря на то, что при 15-кратном увеличении скорости потока величина N для углеводородов различных классов уменьшается, но она остается все еще достаточно высокой, что обеспечивает возможность проведения высокоскоростного газохроматографического анализа.

Таблица 4

Число теоретических тарелок N , ВЭТТ (H , мм) и асимметрия пиков ν углеводородов (колонка PLOT/SiO₂ 12 м×0,53 мм, газ-носитель азот, $T_c=120^\circ\text{C}$)

Адсорбат	$\bar{u} = 5 \text{ см/с}$			$\bar{u} = 11 \text{ см/с}$			$\bar{u} = 35 \text{ см/с}$			$\bar{u} = 75 \text{ см/с}$		
	N	H	ν	N	H	ν	N	H	ν	N	H	ν
<i>n</i> -Нонан	12184	0,98	0,92	11850	1,01	1,00	2704	4,44	1,06	567	21,2	1,08
<i>n</i> -Дека	13198	0,91	0,95	12162	0,99	0,93	4152	2,89	1,08	1639	7,32	1,08
<i>n</i> -Ундекан	11036	1,09	0,99	11859	1,01	0,83	3327	3,61	1,06	1428	8,40	1,05
<i>m</i> -Ксилол	9780	1,23	1,08	14328	0,84	1,25	4400	2,73	1,20	1421	8,45	1,10
<i>o</i> -Ксилол	9600	1,25	1,32	14492	0,83	1,19	4334	2,77	1,25	1421	8,45	1,08
Изобутил-бензол	13632	0,88	0,87	11710	1,02	1,07	3756	3,19	1,10	1207	9,94	1,07
Нафталин	9958	1,21	0,91	11996	1,00	0,78	3273	3,67	1,06	1094	10,97	1,00

Важным показателем качества работы газо-адсорбционной колонки является также асимметрия пиков. Значения коэффициентов асимметрии ν углеводородов не сильно отличались от 1 (табл. 4).

Разделительные свойства колонки PLOT/SiO₂ оценивали с помощью параметра TZ , который показывает максимальное число пиков, которые могут регистрироваться на хроматограмме между пиками последовательных гомологов. В качестве таких гомологов выбраны попарно *n*-алканы C₉ – C₁₀ и C₁₀ – C₁₁ (табл. 5).

Данные, представленные в таблице, показывают, что высокая разделительная способность колонки PLOT/SiO₂ сохраняется и при больших скоростях процесса.

Таблица 5

Число разделений TZ на колонке PLOT/SiO₂ при $T_c=120^\circ\text{C}$

$\bar{u}$, см/с	TZ	
	C ₉ – C ₁₀	C ₁₀ – C ₁₁
5	9,6	20,5
11	9,4	21,1
35	4,7	11,0
75	2,5	7,1

Хроматограмма экспрессного анализа углеводородов на колонке PLOT/SiO₂ представлена на рис. 8. Пятикомпонентная смесь (*m*-ксилол, *o*-ксилол, *n*-декан, нафталин, *n*-ундекан) разделена за 3 мин 20 с.

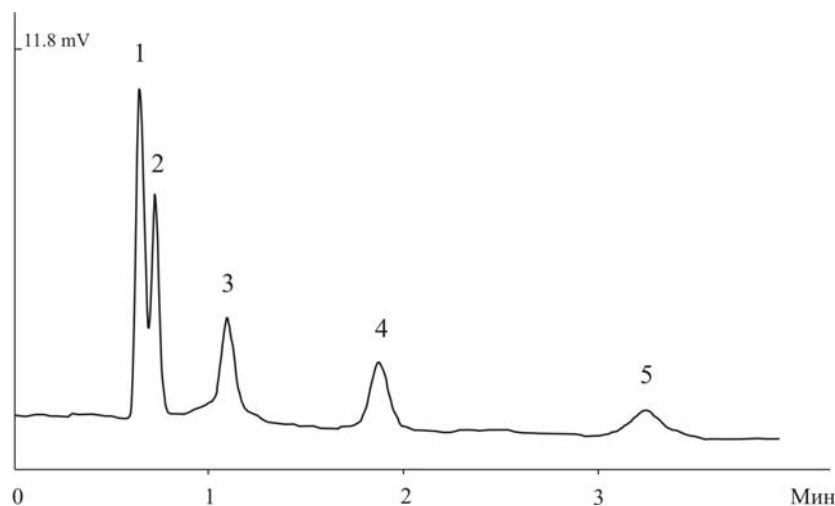


Рис. 8. Хроматограмма искусственной смеси углеводородов на колонке PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм), $T_c = 120^\circ\text{C}$, $T_{\text{ПВД}} = 220^\circ\text{C}$, газ-носитель азот, $F_{P,T_c} = 0,57\text{ см}^3/\text{мин}$, $\bar{u} = 75\text{ см/с}$, $\bar{P} = 121,8\text{ кПа}$:
1 – *m*-ксилол, 2 – *o*-ксилол, 3 – *n*-декан, 4 – нафталин, 5 – *n*-ундекан.

В близких к регламентируемым в методе ASTM D 5134 условиям проведено сопоставление результатов анализа бензина АИ-95 на колонке WCOT/DB-1 и на колонке PLOT/SiO₂. На рис.9 представлена хроматограмма (до C₁₅), полученная на колонке PLOT/SiO₂ при программировании температуры от 50 до 220°C со скоростью 2°C/мин.

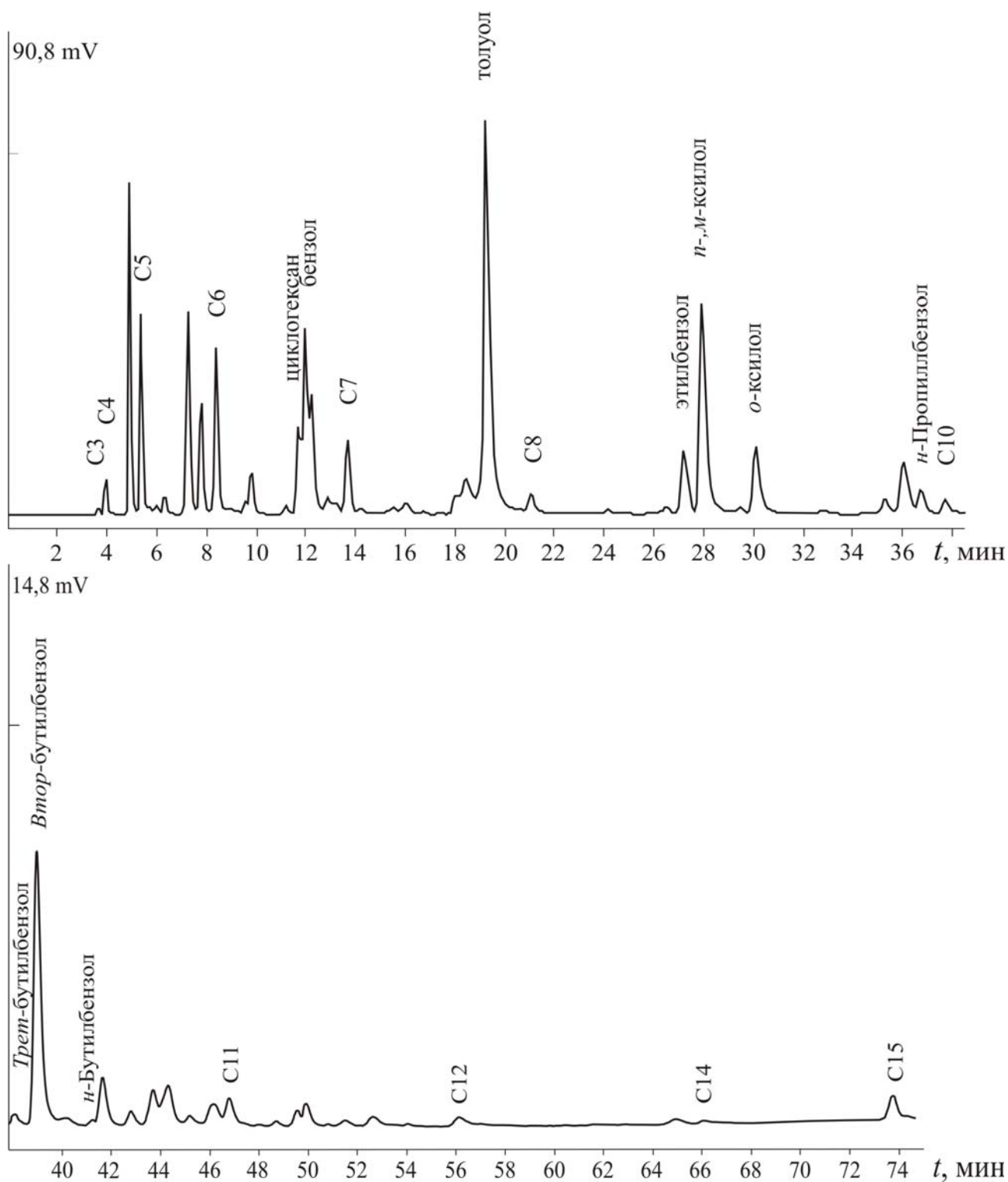


Рис. 9. Хроматограммы бензина АИ-95 «Лукойл» на колонке PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм), $T_{\text{ПВД}} = T_{\text{исп.}} = 230^{\circ}\text{C}$, линейное программирование от 50°C до 220°C со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, объем пробы 1 мкл, деление потока 1:35, газ-носитель азот, $\bar{P} = 127,2$ кПа, $\bar{u} = 10,6$ см/с при 50°C .

На хроматограмме зарегистрировано 82 пика, высоты которых больше 0,01 мВ (с концентрацией выше 0,01 %); продолжительность анализа составила 74 мин (до C₁₅) при начальной линейной скорости элюента $\bar{u} = 10,6$ см/с (50°C). В аналогичных условиях разделения на колонке WCOT/DB-1 (100 м) на хро-

тограмме зарегистрировано 85 пиков (до C_{12}) при продолжительности анализа 122 мин и начальной линейной скорости элюента $\bar{u} = 9,1$ см/с (50°C). Содержание ароматических углеводородов, рассчитанное программой «Мультихром» по хроматограммам, полученным на колонках PLOT/SiO₂ и WCOT/DB-1, практически совпадает (табл. 6).

Содержание ароматических углеводородов в бензине было подтверждено другими стандартными методами: разделением на наполненной колонке (1 м × 3 мм) с сильнополярной неподвижной фазой 1,2,3-трис-(β-цианэтокси)-пропаном, нанесенной на хроматон N-AW-HMDS (аналог ГОСТ Р 51941-2002) и мето-

Результаты определения (*c*, масс. %) ароматических углеводородов (до C_{10}) в бензине АИ-95 «Лукойл» (программирование температуры от 50°C до 220°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Таблица 6

Соединение	<i>c</i> , масс. %	
	PLOT/SiO ₂ (12 м × 0,53 мм)	WCOT/DB-1 (100 м × 0,25 мм)
Бензол	5,64	5,38
Толуол	19,15	18,32
Этилбензол	2,87	3,15
<i>м-/п</i> -Ксилол	10,20	11,87
<i>о</i> -Ксилол	3,33	4,12
<i>п</i> -Пропилбензол	1,28	1,30
Изопропилбензол	0,02	0,01
<i>п</i> -Бутилбензол	0,04	0,07
<i>втор</i> -Бутилбензол	3,28	2,52
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,07	0,04

дом, аналогичному ASTM 5580, в котором применяется хроматографическая система, состоящая из двух колонок – предколонки с полярной фазой и капиллярной WCOT колонки с привитой метилсиликоновой фазой.

Колонки типа SCOT применяют для решения специфических задач газохроматографического анализа, одной из которых является разделение изомеров. Были изучены хроматографические свойства (эффективность, селективность, емкость) капиллярной колонки (20 м × 0,32 мм) с развитым слоем адсорбента – высокодисперсного диоксида кремния (аэросила), модифицированного нематическим ЖК 4-метокси-4'-этоксизоксибензолом (МЭАБ, $C \rightarrow 91^\circ\text{C} \rightarrow N \rightarrow 150^\circ\text{C} \rightarrow I$), а также возможность ее использования для экспрессного разделения смесей, содержащих изомеры.

Константы Поршнейдера колонки SCOT/(SiO₂ + МЭАБ) сопоставлены с исходной колонкой PLOT/SiO₂ (до модифицирования). Анализ данных, представленных в табл. 7, показывает, что микрогетерогенный ЖК сорбент в колонке SCOT/(SiO₂+МЭАБ) более полярен, чем адсорбент в колонке PLOT/SiO₂. Более высокие значения констант z , u , s для колонки SCOT/(SiO₂+МЭАБ) по сравнению с МЭАБ, очевидно, обусловлены влиянием развитой межфазной поверхности раздела «аэросил-МЭАБ» в микрогетерогенном сорбенте.

Факторы полярности по Роршнайдеру при $T_c=100\text{ }^\circ\text{C}$

факторы полярности	Колонка		
	SCOT/(SiO ₂ +МЭАБ)	PLOT/SiO ₂	МЭАБ
<i>x</i> (бензол)	1,37	0,24	2,00
<i>y</i> (этанол)	4,08	1,36	3,07
<i>z</i> (метилэтилкетон)	3,14	1,03	2,83
<i>u</i> (нитрометан)	4,11	1,13	4,57
<i>s</i> (пиридин)	4,45	1,65	3,39

Порядок выхода изомеров ксилола на исследованной колонке демонстрирует преимущественное влияние эффекта формы молекулы малополярного арена на удерживание. *Пара*-изомер ($\mu = 0$) удерживается сильнее, чем *мета*-изомер ($\mu = 0,3\text{ D}$), что типично для ЖК сорбентов. Повышенное удерживание *n*-ксилола по сравнению с *m*-ксилолом наблюдалось в интервале температур 80–110 $^\circ\text{C}$, причем величины фактора разделения этих изомеров $\alpha_{n/m} = 1,06\text{--}1,10$ на колонке типа SCOT оказались сопоставимы с этой величиной для наполненных колонок с МЭАБ.

На рис. 10, *a* представлены зависимости фактора удерживания *цис*-декалина ($T_b = 194,6\text{ }^\circ\text{C}$) и *транс*-декалина ($T_b = 185,5\text{ }^\circ\text{C}$) от температуры. Фактор разделения этих изомеров $\alpha_{\text{цис/транс}} = 1,24$ (98 $^\circ\text{C}$), что обусловлено диполь-дипольным взаимодействием молекулы *цис*-декалина с полярными группами молекулы МЭАБ. Для полярных сорбатов удерживание зависит не только от формы молекулы, но и от величины ее дипольного момента (и температуры кипения T_b), что продемонстрировано на рис. 10, *б* на примере удерживания изомерных бутанолов. Хроматографическое удерживание возрастает в ряду *трет*-бутанол ($T_b = 82,5\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ *изобу*танол ($T_b = 108,1\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ *n*-бутанол ($T_b = 117,4\text{ }^\circ\text{C}$).

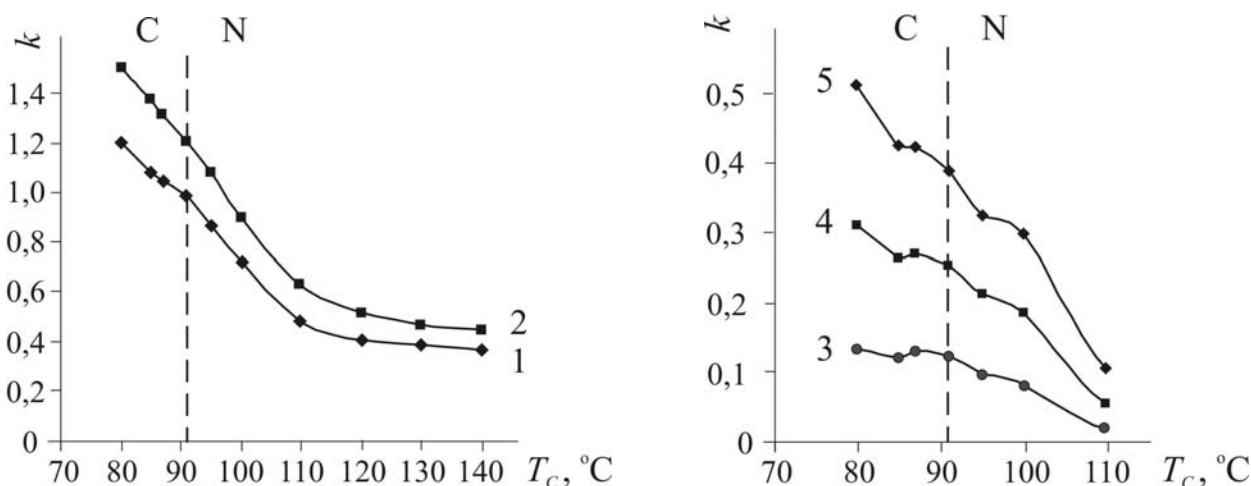


Рис. 10. Зависимости фактора удерживания k от температуры, полученные на колонке SCOT/(SiO₂ + МЭАБ) (вертикальная линия соответствует температуре плавления объемной фазы МЭАБ), $\bar{u} = 15,63\text{ см/с}$: 1 – *транс*-декалин, 2 – *цис*-декалин; 3 – *трет*-бутанол, 4 – *изобу*танол, 5 – *n*-бутанол.

Отсутствие резко выраженного роста удерживания вблизи точки плавления объемной фазы МЭАБ (91 $^\circ\text{C}$), сохранение порядка выхода изомеров в широкой области температур, включающей как твердокристаллическое, так и

жидкокристаллическое (*N*) состояние МЭАБ, указывают на смешанный адсорбционно-абсорбционный механизм удерживания.

Изомерспецифический анализ ароматической фракции бензина марки АИ-95 производства компании "ЛУКОЙЛ", реализованного на одной из АЗС г. Самары, представлен на рис. 11. Для отбора фракции пробу бензина хроматографировали через наполненную колонку (1 м × 3 мм) с 1,2,3-трис-(β-цианэтокси)-пропаном, которая сильно удерживает ароматические углеводороды. Предельные углеводороды сбрасывались, а фракцию ароматических углеводородов собирали на выходе из колонки на патроне с БАУ.

Колонка SCOT/(SiO₂ + МЭАБ) позволяет разделить арены C₆-C₁₀ в изотермическом режиме (100 °С) менее, чем за 5 мин ($\bar{u}$ = 15,6 см/с), причем *мета*- и *пара*-изомеры ксилола разделяются с разрешением R_S = 0,5, а этилбензол и *м*-ксилол с R_S = 0,8.

В главе 5 описывается способ определения состава отработавших газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей.

В предложенной ранее схеме анализа природного и нефтезаводского газа³, позволяющей решать похожие задачи, были использованы 4 колонки – 1 капиллярная и 3 микронаполненных, которые включены в систему с двумя переключающими десяти- и шестипортовыми кранами и обратной продувкой предколонки для разделения углеводородов пробы. Данная система позволяет определять в газах углеводороды C₁-C₈, а также CO₂, O₂, N₂.

Нами разработан способ определения состава ОГ, в котором использована система, реализованная на базе отечественного хроматографа ГАЛС-311 ("Люмэкс", г. Санкт-Петербург). Газохроматографическая система (рис. 12) для определения состава ОГ автомобилей состоит из двух блоков и работает следующим образом. В испаритель 3 вводят пробу отработавших газов (2 мл), которая потоком водорода через делитель потока 4 направляется в блоки 1 и 2, соответственно. Анализируемая смесь (пропорционально скоростям газа-носителя)

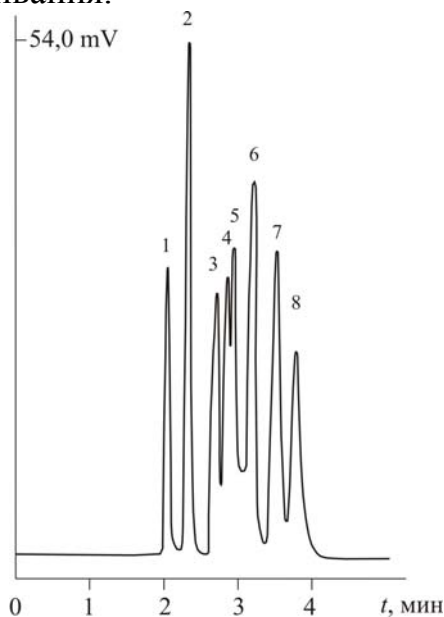


Рис. 11. Хроматограмма фракции ароматических углеводородов на колонке SCOT/(SiO₂+МЭАБ) (20 м × 0,32 мм), T_c = 100°С, температура испарителя и детектора (ПВД) 150°С, деление потока 1:80, $\bar{u}$ = 15,6 см/с: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – *м*-ксилол, 5 – *п*-ксилол, 6 – *о*-ксилол, 7 – изобутилбензол, 8 – *втор*-бутилбензол.

³ Naizhong Zou, Green L.E. February 1986. Hewlett-Packard Technical Paper No. 116, Publication No. 43-5954-7566 (цит. по Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография/ Под ред. В.Г. Березкина. – М.: Мир, 1993. – 246 с)

распределяется по трем различным колонкам. На короткой капиллярной газо-адсорбционной колонке 5 происходит разделение органических компонентов пробы в присутствии неорганических компонентов. Параллельно включенная наполненная колонка 6 с молекулярным ситом СаА (5А) служит для разделения легких газов (CO и CH_4). С целью увеличения пределов обнаружения монооксида углерода использовали метод реакционной газовой хроматографии с конверсией $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4$ в нагреваемом до 450°C метанаторе 7 с последующей регистрацией с помощью пламенно-ионизационного детектора 8. Углеводороды пробы необратимо адсорбируются на колонке 9 с БАУ, элюируемые первыми из колонки 9 воздух, оксид углерода (II) и метан поступают через переключающий кран 10 в линию сброса. После выхода метана кран 10 переключается на реактор 11, где NO_2 восстанавливается до молекулярного азота. Смесь восстановленного азота, диоксида углерода и сероводорода попадает в колонку 12, заполненную полисорбом-1, на которой происходит их разделение. Хроматограмма регистрируется с помощью детектора по теплопроводности 13. В качестве газа-носителя использовали электролитический водород. Объемная скорость газа-носителя через колонку 5 (PLOT/SiO_2) составляла 1 мл/мин, колонку 6 ($\text{CaA (5\AA)}$) – 20 мл/мин, колонку 9 (БАУ) – 10 мл/мин.

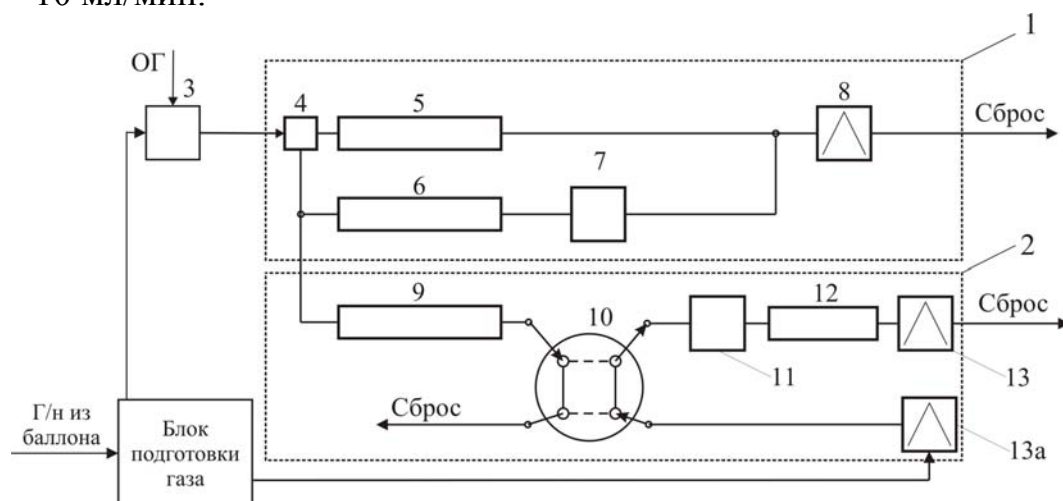


Рис. 12. Газохроматографическая система для определения состава ОГ автомобилей: 1 – блок 1 для разделения органических соединений и CO , 2 – блок 2 для разделения неорганических газов, 3 – испаритель, 4 – делитель потока, 5 – капиллярная колонка PLOT/SiO_2 ($12\text{ м} \times 0,53\text{ мм}$), 6 – наполненная колонка ($0,5\text{ м} \times 3\text{ мм}$) с молекулярным ситом СаА (5А), 7 – метанатор, 8 – ПИД, 9 – наполненная колонка ($2\text{ м} \times 3\text{ мм}$) с углеродным адсорбентом БАУ, 10 – переключающий кран, 11 – реактор ($L=0,3\text{ м}$, $d_c=8,0\text{ мм}$, заполнен медной стружкой), 12 – наполненная колонка ($1,0\text{ м} \times 3\text{ мм}$) с полисорбом-1, 13 – рабочая камера ДТП, 13а – сравнительная камера ДТП.

Использование этой системы позволяет проводить определение всех анализируемых компонентов с достаточным разделением большинства аналитов в одном цикле анализа, причем все используемые колонки работают в режиме линейного программирования температуры от 30 до 235°C со скоростью нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Отличительной особенностью предлагаемого способа является использование капиллярного инжектора, обеспечивающего реализацию одновременного ввода пробы в капиллярную и наполненные колонки. При этом исключается не-

обходимость использования в работе сложного дорогостоящего оборудования в виде кранов-переключателей. Оригинальная конструкция предлагаемой системы, кроме стоимостных характеристик, обеспечивает определение более широкого спектра органических и неорганических компонентов по сравнению с реализованными ранее схемами.

Апробирование газохроматографической системы для определения состава ОГ автомобилей проводилось на модельной смеси, содержащей *n*-алканы (C_1 – C_9), арены (бензол, толуол, этилбензол, *o*-,*m*-,*n*-ксилолы, нафталин), оксиды углерода, диоксид азота и сероводород, а также пробах ОГ двух отечественных автомобилей. Хромотограмма модельной смеси приведена на рис. 13.

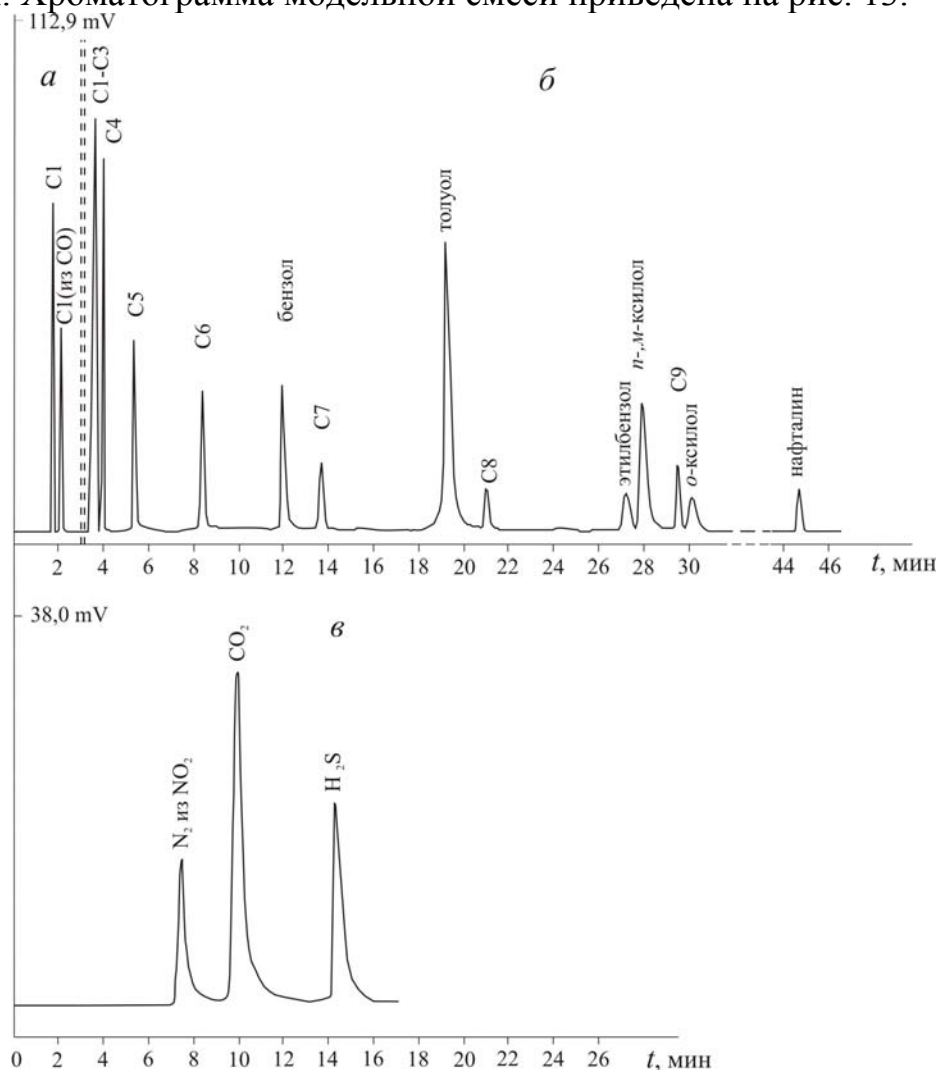


Рис. 13. Хромотограмма модельной смеси: *а* – разделение на наполненной колонке (0,5 м × 3 мм) с молекулярным ситом CaA (5 Å); *б* – разделение на капиллярной колонке PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм); *в* – разделение на наполненной колонке (1,0 м × 3 мм) с полисорб-ом-1 (блок 3). Деление потока 1:30, газ-носитель водород, линейное программирование от 30°C до 220°C (2°C/мин).

В зависимости от режима работы в ОГ двигателя автомобиля может содержаться 0,1 – 50 ppm суммы углеводородов, 0,2 – 5,0 ppm оксидов азота, 0,4 – 100 ppm монооксида углерода и 0,04 – 1,25 %, об. диоксида углерода, что позволяет использовать газохроматографический метод для количественного определения компонентов ОГ без концентрирования пробы.

На рис. 14 представлен фрагмент хроматограммы ОГ автомобиля ВАЗ 2134 (2006 г.в.), заправленного бензином АИ-95; автомобиль оснащен трехкомпонентным каталитическим нейтрализатором, обеспечивающим очистку ОГ до норм ЕВРО 4.

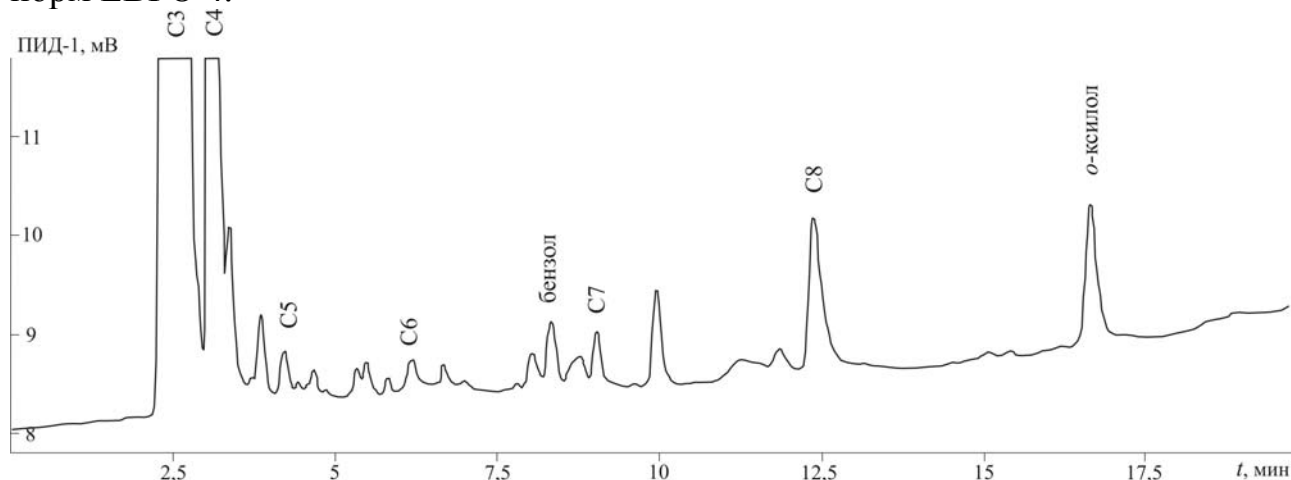


Рис. 14. Фрагмент хроматограммы ОГ автомобиля ВАЗ 2134 (2006 г.в.) на колонке PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм), линейное программирование 40-200°C (5°C/мин), $T_{\text{ПИД}} = T_{\text{исп.}} = 220^\circ\text{C}$, объем пробы 1,0 мл, газ-носитель азот, деление потока 1:20, $F_{\text{Pa, Tc}} = 0,4 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Видно, что основными компонентами ОГ являются легкие углеводороды (C₁-C₄), содержание ароматических углеводородов невелико.

На рис. 15 представлен фрагмент хроматограммы ОГ автомобиля ВАЗ 2112 (2006 года выпуска), заправленного бензином АИ-95; автомобиль оснащен трехкомпонентным каталитическим нейтрализатором, обеспечивающим очистку ОГ до норм ЕВРО 2.

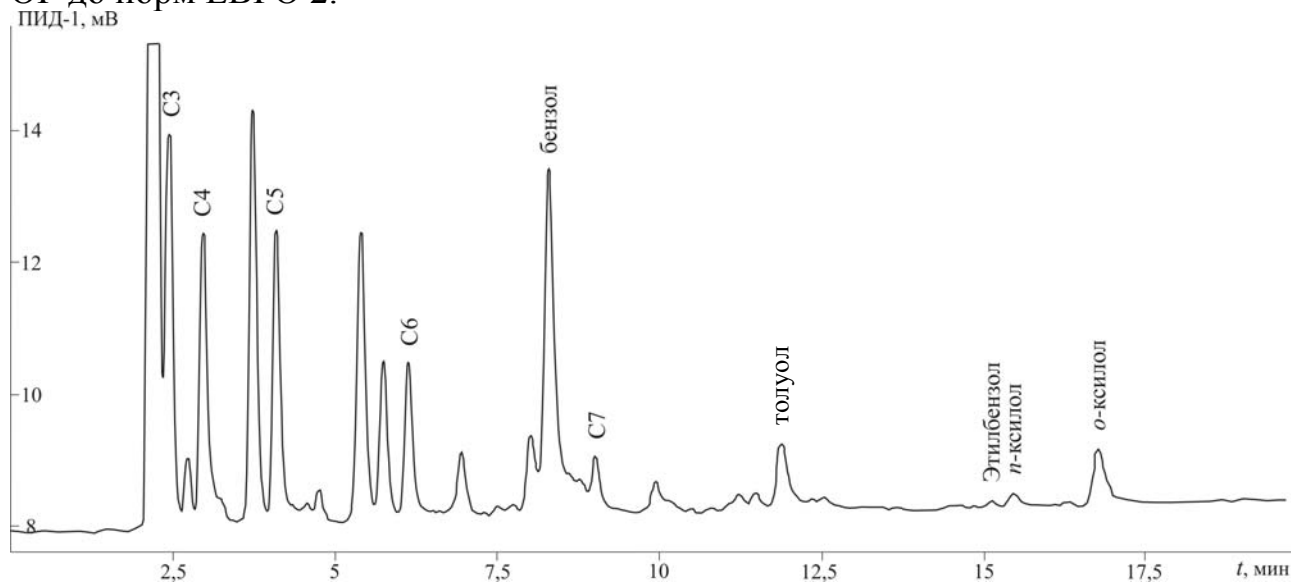


Рис. 15. Фрагмент хроматограммы ОГ автомобиля ВАЗ 2112 (2006 г.в.) на колонке PLOT/SiO₂ (12 м × 0,53 мм), линейное программирование 40-200°C (5°C/мин), $T_{\text{ПИД}} = T_{\text{исп.}} = 220^\circ\text{C}$, объем пробы 1,0 мл, газ-носитель азот, деление потока 1:20, $F_{\text{Pa, Tc}} = 0,4 \text{ см}^3/\text{мин}$.

На полной хроматограмме зарегистрировано 43 пика, причем возможна идентификация всех ароматических углеводородов до C₁₀. Концентрации иден-

тифицированных компонентов в %, масс. от общего содержания углеводородов в ОГ представлены в табл. 8.

Следует отметить значительные пики бензола, толуола и *о*-ксилола в ОГ автомобиля ВАЗ 2112 (ЕВРО 2) по сравнению с ВАЗ 2134 (ЕВРО 4). Данный факт указывает на необходимость контроля детального углеводородного состава ОГ как при разработке новых каталитических нейтрализаторов, так и контроле выбросов автотранспорта.

Таблица 8

Результаты определения (*c*, масс. %, от общего содержания углеводородов) некоторых *n*-алканов и аренов в ОГ отечественных автомобилей (программирование температуры от 40°C до 200°C со скоростью 5°C/мин)

Соединение	<i>c</i> , масс.%	
	ВАЗ 2134 (АИ-95)	ВАЗ 2112 (АИ-95)
C ₁ -C ₄	92,4	49,14
<i>n</i> -Пентан	0,28	5,41
<i>n</i> -Гексан	0,17	3,28
<i>n</i> -Гептан	0,23	1,20
<i>n</i> -Октан	1,34	отс.
Бензол	0,17	10,16
Толуол	0,15	1,71
Этилбензол	отс.	0,14
<i>м</i> -/ <i>п</i> -Ксилолы	отс.	0,33
<i>о</i> -Ксилол	0,70	2,38

ВЫВОДЫ

1. Исследованы адсорбционные и хроматографические свойства наполненных колонок с углеродными адсорбентами F-2 и БАУ. Показано преимущество применения угля БАУ по сравнению с углем F-2 для отделения неорганических газов (CO₂, NO_x, H₂S) от CO, CH₄ и более тяжелых углеводородов при анализе отработавших газов.
2. Разработан новый способ получения полых капиллярных кварцевых газо-адсорбционных колонок, основанный на динамическом «аэрозоль-гель» переходе, позволяющий получать высокоэффективные колонки с развитым адсорбционным слоем на внутренней поверхности капилляра.
3. Изучены закономерности удерживания углеводородов разных классов на поверхностно-слоистом адсорбенте на основе аэросила и широкопористого носителя хроматона N-AW. Установлена его высокая селективность к разделению как углеводородов, принадлежащих к различным гомологическим рядам, так и гомологов. Выявлено влияние тонкопористой структуры адсорбента, образованной агрегированными наночастицами SiO₂, на термодинамические характеристики адсорбции моно- и полиядерных аренов и показано, что с увеличением размера молекул их способность к адсорбции уменьшается. Изучены хроматографические свойства изготовленных полых капиллярных колонок типа PLOT с адсорбционным слоем аэросила и SCOT с адсорбционным слоем аэросила, модифицированного нематическим жидким кристаллом МЭАБ. Установлено, что по своим селективным свойствам колонка PLOT/SiO₂ является близким аналогом колонок типа WCOT с полифенилметилсилоксановыми неподвижными фазами. Показано, что достаточно высокие разделительные свойства колонки к смесям углеводородов сохраняются при больших скоростях процесса. Колонка

SCOT/(SiO₂+МЭАБ) обладает высокими значениями *пара*-, *мета*-селективности ($\alpha_{n/m} = 1,06-1,10$) по отношению к изомерам ксилола и *цис*-, *транс*-селективности ($\alpha_{ц/т} = 1,24$) по отношению к изомерам декалина. На примере изомеров бутанола показана возможность экспрессного разделения изомеров полярных соединений.

Разработан способ газохроматографического анализа ароматических углеводородов (до C₁₀) в бензине с использованием капиллярных колонок PLOT/SiO₂ и SCOT/(SiO₂+МЭАБ). Показана возможность сокращения продолжительности анализа на короткой колонке PLOT/SiO₂ (12 м) по сравнению с традиционно используемыми для решения этих целей WCOT-колонами (100 м). С использованием колонки SCOT/(SiO₂+МЭАБ) осуществлен экспрессный изомерный анализ ароматической фракции в бензине.

4. Разработан способ газохроматографического разделения неорганических и органических компонентов ОГ, реализуемый с использованием многоколонной системы, состоящей из одной капиллярной (PLOT/SiO₂) и трех наполненных газо-адсорбционных колонок (БАУ, полисорб-1, цеолит СаА), а также метанатора и блока-реактора с медью. Показано, что разработанный способ позволяет без предварительного концентрирования проводить прямой анализ ОГ с одновременным определением неорганических (CO, CO₂, NO_x, H₂S) и органических (*n*-алканов и аренов до C₁₀) компонентов в диапазонах, регламентированных нормами ЕВРО.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Платонов И.А., Онучак Л.А., Марфутина Н.И., Смирнов П.В. Хроматографические свойства открытых капиллярных колонок с адсорбционным слоем аэросила // Журн. аналит. хим. 2008. Т. 63. № 1. С. 53-58.
2. Онучак Л.А., Платонов И.А., Смирнов П.В., Диденко А.В. Газохроматографическое исследование влияния температуры на удерживание *n*-алканов, аренов и алканолов на открытой капиллярной колонке типа PLOT с аэросилом // Журн. физ. хим. 2008. Т. 82. № 4. С. 745-748.
3. Смирнов П.В., Онучак Л.А., Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Жосан А.И. Газохроматографический анализ ароматических углеводородов в автомобильных бензинах с использованием открытой капиллярной колонки с адсорбционным слоем аэросила // Известия ВУЗов. Сер. «Химия и химическая технология» 2008 Т. 51. № 9. С. 30-34.
4. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Смирнов П.В., Вязанкин В.А. Газохроматографическое определение состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания при исследовании эффективности систем каталитического дожигания // Сборник «Хроматография на благо России». М.: Издательство "Граница", 2007. С. 222-230.
5. Смирнов П.В. Методы нейтрализации и контроля состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания // Аспирантский вестник Поволжья. 2005, №1(9), С. 108.
6. Марфутина Н.И., Платонов И.А., Онучак Л.А., Смирнов П.В. Короткие капиллярные колонки типа PLOT на основе наночастиц диоксида кремния в анализе бензинов // Материалы Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы». Пермь. 2006. С.418-422.
7. Марфутина Н. И., Смирнов П. В., Онучак Л. А., Платонов И. А. Физико-химические закономерности хроматографического удерживания углеводородов и полярных соединений на короткой капиллярной колонке типа PLOT с аэросилом А-175 // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. 2006. С. 268.

8. Смирнов П.В., Марфутина Н.И., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Платонов И.А. Капиллярные колонки типа SCOT на основе аэросила, модифицированного жидким кристаллом, для экспресс-анализа ароматических углеводородов в бензинах // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. 2006. С. 277.
9. Марфутина Н. И., Смирнов П. В., Онучак Л. А., Платонов И. А. Газо-адсорбционная хроматография на капиллярных колонках типа PLOT с аэросилом в анализе бензинов // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. 2006. С. 278.
10. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Смирнов П.В., Быстранов В.А. Газохроматографический анализ неорганических газов в сложной углеводородной матрице // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтеровские чтения)». Самара. 2006. С. 159-160.
11. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Смирнов П.В., Нистерюк О.А. Газохроматографический анализ ароматических углеводородов в автомобильных бензинах // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтеровские чтения)». Самара. 2006. С. 160-161.
12. Смирнов П.В., Платонов И.А., Онучак Л.А., Диденко А.В. Хроматографические свойства открытых капиллярных колонок с адсорбционным слоем аэросила и их использование в анализе сложных смесей углеводородов // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». Москва. 2007. С. 151.
13. Смирнов П.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Быстранов В.А. Разработка методики газохроматографического определения состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания при исследовании эффективности систем каталитического дожигания // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». Москва. 2007. С. 152.
14. Смирнов П.В., Платонов И.А., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Жосан А.И. Детальный газохроматографический анализ ароматических углеводородов в товарном бензине с использованием капиллярных колонок на основе наночастиц диоксида кремния // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». Москва. 2007. С. 76.
15. Смирнов П.В., Онучак Л.А., Платонов И.А., Муханова И.М., Диденко А.В. Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на капиллярной газо-адсорбционной и наполненной колонках с аэросилом // Тезисы докладов XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT 2007). Суздаль. 2007. Т. II. С. 4/S-452.
16. Смирнов П.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И. Новые возможности газо-адсорбционной хроматографии в анализе бензинов и отработавших газов двигателей внутреннего сгорания // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия», Москва. 2008. С. 157.
17. Онучак Л.А., Платонов И.А., Муханова И.М., Шаймарданов Ф.Ф., Смирнов П.В., Гвоздева И.С. Сорбционные и хроматографические свойства колонки типа SCOT на основе аэросила, модифицированного нематическим МЭАБ // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия», Москва. 2008. С. 131.
18. Платонов И.А., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Марфутина Н.И., Смирнов П.В. Способ формирования слоя адсорбента на внутренней поверхности капиллярных колонок и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2325639 // Бюл. изобр. № 15 от 27.05.2008.