

На правах рукописи



ПЛАТОНОВ ВАЛЕРИЙ ИГОРЕВИЧ

МИКРОФЛЮИДНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Новикова Екатерина Анатольевна
(ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева»)

Официальные оппоненты: **Грузнов Владимир Матвеевич**
доктор технических наук
(Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, главный научный сотрудник)

Канатьева Анастасия Юрьевна
кандидат химических наук
(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «30» декабря 2020 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsu.ru> «15» октября 2020 г.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Автореферат размещен в сети Интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsu.ru> «27» октября 2020 г.

Автореферат диссертации разослан «18» ноября 2020 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.035.08, к.т.н.



Власова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В современной аналитической практике в настоящее время возрастает востребованность хроматографического анализа, который позволяет сочетать разделение сложных многокомпонентных смесей и количественное определение компонентов с высокой точностью и чувствительностью. Одной из наиболее актуальных тенденций развития аналитического приборостроения является миниатюризация, что позволяет увеличить доступность и мобильность аналитических приборов и расширить границы их использования за пределами лаборатории. Ключевым элементом хроматографа является хроматографическая колонка, которая за семь десятилетий своего развития прошла длительный эволюционный путь от насадочной до кварцевой капиллярной.

Применение нанотехнологий, технологий микрофлюидных и микроэлектромеханических систем позволяет создавать новый тип хроматографических колонок на пластинах из различных материалов. Подобные колонки более миниатюрны, что способствует уменьшению размеров и увеличению мобильности газохроматографического оборудования на их основе, а их применение позволяет сократить время анализа с нескольких часов до нескольких минут.

Работа выполнена в соответствии с планами фундаментальных научно-исследовательских работ по грантам и программам в рамках государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (проект FSSS-2020-0014).

Целью данной работы является разработка способов изготовления микрофлюидных колонок для газовой хроматографии и исследование их свойств.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Разработать способы изготовления микрофлюидных колонок, включая формирование микроканалов на металлических, полимерных и стеклянных пластинах, герметизацию и нанесение сорбционного слоя в микроканалах.
2. Разработать способы и устройства для термостатирования и управления температурным режимом микрофлюидных колонок с целью проведения сверхбыстрого анализа.
3. Исследовать хроматографические свойства микрофлюидных колонок.
4. Исследовать возможность практического применения микрофлюидных колонок для определения летучих органических соединений в газовых средах.

Научная новизна работы заключается в новом подходе к созданию газохроматографических колонок на основе технологий микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем. Предложены новые технические решения для проведения сверхбыстрого хроматографического анализа с использованием микрофлюидных колонок. Определены их газохроматографические характеристики и показано, что использование технологий микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем для изготовления газохроматографических колонок позволяет снизить габариты аналитических приборов и повысить экспрессность газохроматографического анализа.

Практическая значимость

Предложены новые технические решения для инструментального обеспечения газохроматографического анализа, в том числе конструкции газовых микрохроматографов с использованием микрофлюидных колонок. Использование результатов диссертационной работы при создании газохроматографического оборудования позволит снизить габариты приборов, повысить экспрессность анализа, уменьшиться ресурсо- и энергопотребление. Практическая реализация предложенных в работе технических решений даст возможность использовать газовые хроматографы как в стационарных лабораториях, так и во внелабораторных условиях, а так же в местах, где присутствие человека нежелательно, что позволит формировать новые рынки аналитического приборостроения.

С использованием полученных в ходе выполнения работы технических решений разработана методика измерений объемной доли метана, этана, этилена, ацетилена, пропана, изо-бутана, н-бутана, изо-пентана, н-пентана, окиси и двуокиси углерода, кислорода, азота, водорода методом газовой хроматографии в выхлопных газах авиационных двигателей (Свидетельство об аттестации методики измерений № 1077/207-(RA.RU.310494)-2019 от «25» июня 2019 г.)

На защиту выносятся следующие положения.

1. Новые технические решения для создания газохроматографических колонок, заключающиеся в формировании каналов на плоскости с использованием технологий микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем, герметизацию и нанесение сорбционного слоя в микроканалах.

2. Новое техническое решение для создания системы регулирования температуры колонки, обеспечивающее проведение сверхбыстрого хроматографического анализа.

3. Результаты исследования хроматографических свойств микрофлюидных колонок.

4. Обоснование использования микрофлюидных колонок для определения летучих органических и неорганических соединений в сложных

объектах (атмосферный воздух, природный газ, почва, выхлопные газы авиационных двигателей) и включающие их конструкции газовых микрохроматографов.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 11 работ, из них 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 3 патента РФ.

Апробация работы: Основные результаты докладывались на следующих научных конференциях: IV Всероссийская конференция с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2020), International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies, FarEastCon (г. Владивосток, 2019), VII Всероссийский симпозиум и Школа-конференция молодых ученых, посвященные 115-летию со дня открытия хроматографии русским учёным М.С. Цветом с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (г. Сочи, 2018), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016), IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (г. Сочи, 2015), IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (г. Светлогорск, 2014).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, включая обзор литературы и главы, посвященные описанию эксперимента и обсуждению его результатов, заключения и списка использованной литературы (194 наименования).

Диссертационная работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 74 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена новизна и практическая значимость результатов исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены и проанализированы данные о различных типах газохроматографических колонок, способах их создания и возможностях регулирования их хроматографических свойств. В обзоре также уделяется внимание технологиям микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем, которые могут быть использованы для создания планарных микрорельефных конструкций.

Во второй главе представлены результаты разработки технологии изготовления и исследования свойств газохроматографических микрофлюидных колонок на металлических пластинах.

В данной работе были разработаны и изготовлены новые типы хроматографических колонок, представляющие собой металлическую пластину с микроканалами, заполненными сорбентами различной природы. Экспериментальное исследование образцов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности и с использованием портативного газового хроматографа «ПИА» с термохимическим микродетектором и малоинерционным детектором по теплопроводности.

В качестве металла-основы были исследованы следующие материалы: сталь марка 40, нержавеющая сталь марка 08X18H9T, титан ВТ 6, алюминий АМГ-6. Для формирования микроканалов использовались лазерная абляция, электроэрозионная обработка и микрофрезерование. В результате исследования процессов формирования микроканалов установлено, что использование лазерной абляции приводит к формированию «наплывов» металла по краям микроканала и окислению поверхности металла, что в дальнейшем приводит к необходимости удаления образовавшейся оксидной пленки, трудностям с обработкой поверхности и герметизации платины. При использовании электроэрозионной обработки в микроканалах металлических пластин также образуется оксидная пленка. Этих недостатков лишен метод микрофрезерования, который и был использован в дальнейшем. По совокупности таких характеристик, как инертность, возможность обработки с использованием микрофрезерования и теплопроводность, в качестве материала-основы были выбраны нержавеющая сталь и алюминий. К достоинствам стальных пластин можно отнести меньшую вероятность деформации при формировании микроканалов и их дальнейшей герметизации. Однако алюминиевые пластины отличаются простотой обработки металла, в том числе при шлифовке перед проведением герметизации, большей теплопроводностью и меньшим удельным весом по сравнению со сталью.

Для герметизации пластин из стали марки 08X18H9T использовали метод термического связывания и диффузионной сварки. Исходя из условий проведения герметизации и условий дальнейшей эксплуатации микрофлюидных колонок экспериментально выбраны полиимидная пленка для связывания и условия проведения процесса (300°C, вакуум).

Были проведены исследования влияния геометрии канала на свойства полученных микроколонок на плоских пластинах с различной формой микроканалов «спираль» (рисунок 1а) и «серпантин» (рисунок 1б).



а



б

Рисунок 1 – Фотографии образцов микрофлюидных колонок с формой микроканала «спираль» (а) и «серпантин» (б) (материал – нержавеющая сталь марки 08X18H9Т, способ формирования микроканала – лазерная абляция)

На рисунке 2 представлены зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от расхода газа носителя для микрофлюидных колонок с формами микроканалов «серпантин» и «спираль» (сечение микроканала – $0,6 \times 0,6$ мм, длина микроканала – 0,5 м).

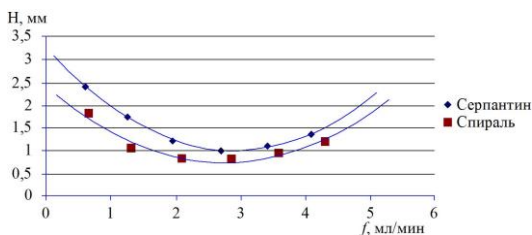


Рисунок 2 – Зависимости ВЭТТ от расхода газа носителя для металлических микрофлюидных колонок с формами микроканалов «серпантин» и «спираль» (адсорбент – Al_2O_3 , сорбат – пропан, температура колонки – 80°C , газ-носитель – воздух)

Как видно из рисунка 2, эффективность колонки формы «спираль» в среднем на 20% выше, при этом расход газа-носителя также выше (в среднем на 5%). Уменьшение эффективности при повышенном пневмосопротивлении для колонок формы «серпантин» обусловлено неравномерностью потока газа на перегибах серпантина, где основной поток газа-носителя протекает вблизи малого радиуса, что приводит к дополнительному размытию хроматографических зон анализа внутри колонки. Однако при формировании микроканалов в форме «серпантин» достигается большая эффективность использованию площади: при одинаковых размерах микроканала размер металлической пластины можно снизить на 30%.

Пример разделения смеси углеводородов с использованием металлической микрофлюидных колонки с формой «серпантин», представлен на рисунке 3.

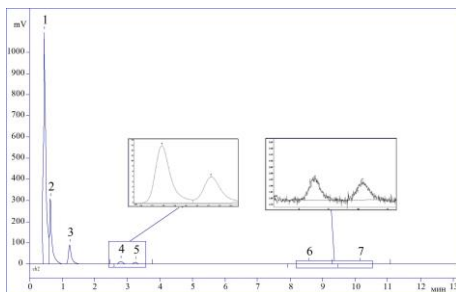
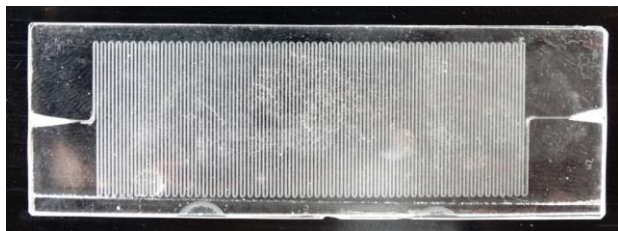


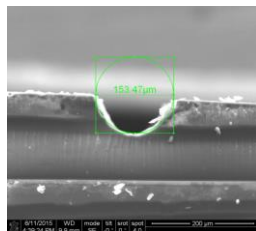
Рисунок 3 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов на металлической микрофлюидной колонке (адсорбент – Al_2O_3 , температура колонки – 60°C , расход газа-носителя (азота) – $4,3 \text{ мл/мин}$; сорбаты: 1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – *изо*-бутан; 5 – *n*- бутан; 6 – *изо*-пентан; 7 – *n*-пентан)

В третьей главе представлены результаты разработки технологии изготовления и исследования свойств газохроматографических микрофлюидных колонок на стеклянных пластинах.

При создании микрофлюидных колонок на стекле марки Borofloat микроканалы формирование микроканалов проводили следующим образом: магнетронное напыление медной маски на предварительно очищенную поверхность стекла, УФ-литография; плазмохимическое травление для удаления маски; химическое травление с помощью плавиковой кислоты.



а



б

Рисунок 4 – Внешний вид стеклянной микрофлюидной колонки (а) и изображение микроканала стеклянной микрофлюидных колонки (б), полученное с использованием микроскопа FEI quanta 200

Из рисунка 4а видно, что канал равномерен по всей длине. Режим травления подобран таким образом, чтобы сечение канала представляет собой полуокружность с диаметром 150 мкм (рисунок 4б), при этом видно,

что сечение канала открытое и равномерное, что позволит в дальнейшем получать стабильные сорбционные свойства микрофлюидных колонок. Герметизацию пластин проводили с использованием анодного сращивания и химического сращивания. Формирование слоя сорбционного материала (полидиметилсилоксан и нанодисперсный диоксид кремния) на внутренней поверхности микроканалов стеклянных микрофлюидных колонок проводили с использованием аэрозоль-гель технологии.

Результаты исследования полученных стеклянных микрофлюидных колонок представлены на рисунках 5, 6 и 7.

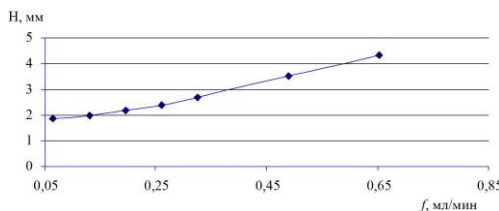


Рисунок 5 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя для стеклянной микрофлюидной колонки (неподвижная фаза – полидиметилсилоксан, сорбат – *n*-гексан, температура колонки – 40 °C)

Из рисунка 5 видно, что при изменении расхода через колонку в 10 раз, эффективность уменьшается всего в два раза, что говорит о возможности оптимального разделения компонентов смеси в широком диапазоне расхода газа-носителя. Несмотря на низкую эффективность (минимальная ВЭТТ составляет 1,86 мм) колонка применима для практических аналитических решений, так на рисунке 6 представлена хроматограмма разделения модельной смеси из 8-ми органических компонентов алифатической и ароматической природы, при этом видно, что в представленных условиях компоненты смеси разделяются менее чем за 5 минут.

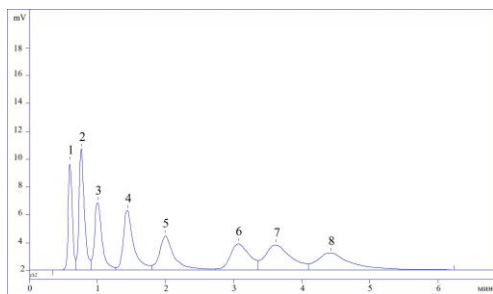


Рисунок 6 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов на стеклянной микрофлюидной колонке (неподвижная фаза – полидиметилсилоксан, температура колонки – 60 °C; расход газа-носителя (азота) – 0,4 мл/мин, сорбаты: 1 – *n*-гексан; 2 – бензол; 3 – *n*-гептан; 4 – толуол; 5 – *n*-октан; 6 – *m*-ксилол; 7 – *o*-ксилол; 8 – *n*-нонан)

Применение нанодисперсного диоксида кремния в качестве

сорбционного материала привело к значительному увеличению эффективности, что позволило в 5 раз сократить время анализа, по сравнению с колонкой со слоем полидиметилсилоксана (рисунок 7).

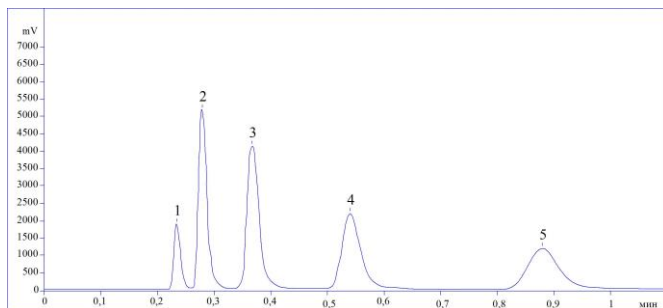
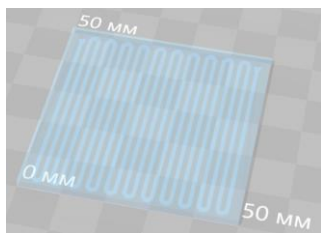


Рисунок 7 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов на стеклянной микрофлюидной колонке (адсорбент – нанодисперсный диоксид кремния, температура колонки – 90 °С, расход газ-носителя (азота) – 12 мл/мин, сорбаты: 1 – *n*-пентан; 2 – *n*-гексан; 3 – *n*-гептан; 4 – *n*-октан; 5 – *n*-нонан)

В четвертой главе представлены результаты разработки технологии изготовления и исследования свойств газохроматографических микрофлюидных колонок, полученных с использованием аддитивных технологий.

Для создания моделей колонок были использованы программные комплексы AutoCAD и Компас–3D. На основе анализа литературных источников и имеющейся материальной базы было решено использовать для изготовления микрофлюидных колонок следующие типы аддитивных технологий: лазерная стереолитография (Stereolithography или SLA) и выборочная лазерная плавка (Selective Laser Melting или SLM). Главным преимуществом данных технологий изготовления микрофлюидных колонок является отсутствие стадии герметизации.

Были изготовлены образцы со следующими геометрическими размерами: общие габариты пластины – 50 × 50 × 2 мм, длина капилляра – 1 м, диаметр капилляра – 1 мм (рисунок 8). Образцы колонок из порошковой стали марки PX13M2 были изготовлены при помощи технологии SLM, для этого использовалась установка селективного лазерного сплавления металлического порошка SLM 280HL. Изготовление микрофлюидной колонки из полиуретана проводилась при помощи технологии SLA с использованием 3D принтера EDEN 350. Принцип построения моделей принтера основан на технологии PolyJet — послойного нанесения светочувствительного материала и его последующего отверждения с помощью ультрафиолетовой лампы.



а



б

Рисунок 8— Модель (а) и внешний вид (б) микрофлюидной колонки, полученной с использованием аддитивных технологий

Изготовленные модели обладают высокоточной, прочной, гладкой поверхностью и готовы к использованию сразу же после завершения их производства. Однако, при изготовлении колонок из полиуретана возникла проблема в связи со сложностью очистки капилляров от остатков полимерной смолы, которая стала более вязкой от рассеяния УФ излучения при формировании близко расположенных капилляров, в то время как изготовленные из металла микрофлюидные колонки потребовали минимальной пост-обработки. Заполнение колонок проводилось сорбентами Порапак N и Карбопак В на виброустановке с подключенным вакуумным насосом.

Результаты исследования микрофлюидной колонки, изготовленной из металлического порошка с использованием аддитивных технологий, представлены на рисунках 9 и 10.

Как видно из полученных данных, колонка показывает хорошие результаты по эффективности в широком диапазоне скоростей. Количество теоретических тарелок в каждом случае превышает значение 1500, а в оптимальных для неё условиях (8,4 мл/мин), даже 2000 (ВЭТТ составляет 0,45 мм).

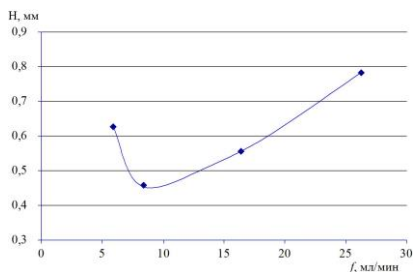


Рисунок 9 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа носителя для стальной микрофлюидной колонки, полученной с использованием аддитивных технологий, (адсорбент – Карбопак В, сорбат – *изо*-бутан, температура колонки – 100°C)

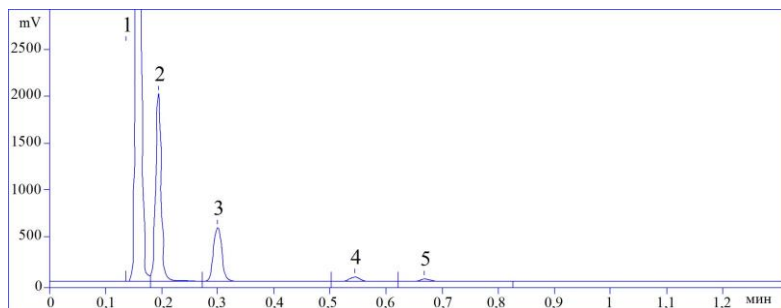


Рисунок 10 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов C_1 - C_4 на стальной микрофлюидной колонке, полученной с использованием аддитивных технологий, (адсорбент – Карбопак В, температура колонки – 125°C , расход газа-носителя (азота) – $13,2$ мл/мин, сорбаты: 1 – метан, 2– этан, 3 – пропан, 4– *n*-бутан, 5 – *изо*-бутан)

Таким образом данная колонка может применяться для разделения газовой смеси C_1 - C_4 на уровне колонок, изготовленных традиционными способами: при оптимизации режима анализа удалось разделить смесь C_1 - C_4 менее, чем за минуту (рисунок 10).

В пятой главе представлены результаты разработки технических решений для увеличения экспрессности хроматографического анализа с использованием микрофлюидных колонок.

Как известно, в газовой хроматографии основными параметрами, влияющими на скорость проведения хроматографического анализа, являются температура колонки и скорость газа-носителя.

В рамках данной работы разработан миниатюрный термостат для микрофлюидных колонок (Патент RU 166133), содержащий хроматографические колонки с каналами и керамический элемент Пельтье для их разогрева и охлаждения, отличающийся тем, что на внутренние стенки каналов в микрофлюидных колонках установлен дополнительный нагреватель в виде тонкой пленки, выполненной из материала с высоким температурным коэффициентом сопротивления (рисунок 11). Для получения тонкой пленки дополнительного нагревателя на внутренней поверхности каналов микрофлюидных колонок использовали вольфрам, толщина слоя вольфрама составила 1 мкм. Вольфрам на стенки канала наносили методом магнетронного распыления.

Предлагаемый миниатюрный термостат для микрофлюидных колонок обеспечивает скорость нагрева до $300^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, что в $1,5$ раза больше по сравнению с его аналогами.

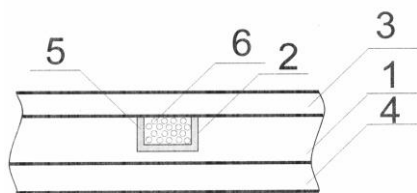


Рисунок 11 – Схема миниатюрного термостата для микрофлюидных колонок: 1 – пластина, 2 –микроканал, 3– пластина для герметизации, 4 – элемент Пельтье, 5 – пленка дополнительного нагревателя из вольфрама, 6 – сорбент

Стоит отметить, что увеличение скорости газа-носителя при прочих равных условиях приводит к ухудшению разделения. Изменение конфигурации микроканалов в микрофлюидных колонках позволяют минимизировать этот недостаток. На рисунках 12 и 13 представлены фотография поликапиллярной микрофлюидной колонки (длина одного канала составляет 530 мм, сечение канала “полуокружность” с радиусом 153,5 мкм) и результаты ее исследования.

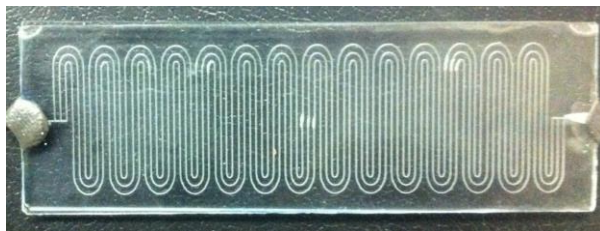


Рисунок 12 – Фотография стеклянной поликапиллярной микрофлюидной колонки

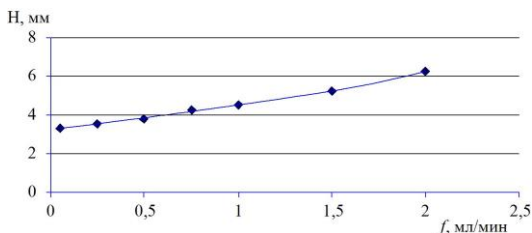


Рисунок 13 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа носителя для стеклянной поликапиллярной микрофлюидной колонки (сорбент - полидиметилсилоксан, сорбат – *n*-гексан, температура колонки – 40 °С)

Как видно из рисунка 13, зависимость ВЭТТ для поликапиллярной колонки имеет более пологий вид, чем зависимость для монокапиллярной (рисунок 5): так при изменении расхода газа-носителя в 40 раз эффективность колонки уменьшается менее, чем в два раза. Данная особенность поликапиллярных колонок позволяет сократить время анализа

высококипящих компонентов с нескольких часов до нескольких минут. Несмотря на сравнительно низкую эффективность, данная колонка применима для практических аналитических задач: на рисунке 14 представлена хроматограмма разделения модельной смеси из 3-х алканов.

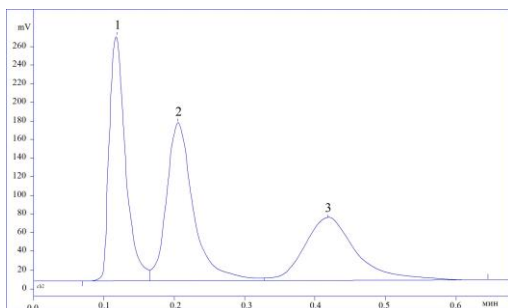


Рисунок 14 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов на поликапиллярной микрофлюидной колонке (неподвижная фаза – полидиметилсилоксан, температура колонки – 60°C; расход газа-носителя (азота) – 0,4 мл/мин, сорбаты: 1 – *n*-гексан; 2 – *n*-гептан; 3 – *n*-октан)

Как видно из рисунка, смесь алканов разделяется менее чем за 30 секунд, что практически в 4 раза меньше, чем для монокапиллярной колонки в аналогичных условиях.

Еще одним способом минимизации времени хроматографического анализа является создание внутри канала столбиков (пилларов), которые позволяют значительно увеличить эффективность и емкостные характеристики таких колонок. Для проведения эксперимента методом микрофрезерования были изготовлены микрофлюидной колонки пилларного и капиллярного типа на плоскости металлических пластин. Данные колонки характеризуются одинаковыми размерами канала: ширина – 1500 мкм, глубина – 500 мкм, длина – 0.5 м. Отличительной особенностью микрофлюидных колонок пилларного типа является наличие внутри канала упорядоченной структуры в виде микростолбиков одинакового размера 500×500×500 мкм (рисунок 15).

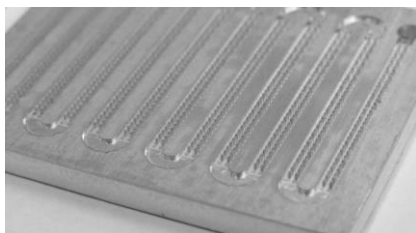


Рисунок 15 – Фотография каналов микрофлюидной колонки пилларного типа на плоскости алюминия

На рисунке 16 представлены кривые Ван-Деемтера для изготовленных микрофлюидных колонок пилларного и капиллярного типов.

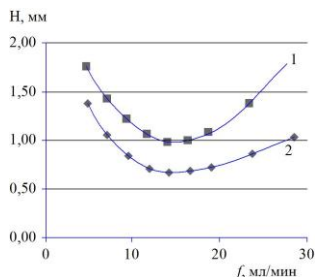


Рисунок 16 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя для микрофлюидных колонки капиллярного (1) и пилларного (2) типов (температура колонок – 100°C, газ-носитель – гелий, сорбат – пропан)

Экспериментально установлено, что для микрофлюидной колонки пилларного типа минимальная ВЭТТ составляет 0,67 мм при расходе 14,3 см³/мин, что соответствует 736 теоретическим тарелкам, в то время как для микрофлюидной колонки капиллярного типа минимальная ВЭТТ составляет 0,98 мм при расходе 14,1 см³/мин (число теоретических тарелок = 510). Отличительной особенностью нового типа газохроматографических колонок – микрофлюидных колонок пилларного типа – является возможность значительного повышения загрузочных свойств. Наличие упорядоченной структуры в виде столбиков внутри капилляра пилларных микрофлюидных колонок приводит к существенному увеличению эффективности колонок по сравнению с микронасадочными колонками капиллярного типа за счет уменьшения вклада продольной диффузии и массопередачи.

Благодаря увеличению эффективности применение пилларных микрофлюидных колонок позволяет сократить время анализа углеводородов C₁-C₅ с 3,5 минут для капиллярной микрофлюидной колонки до 1,7 минуты при удовлетворительном разделении всех компонентов смеси (рисунок 17).

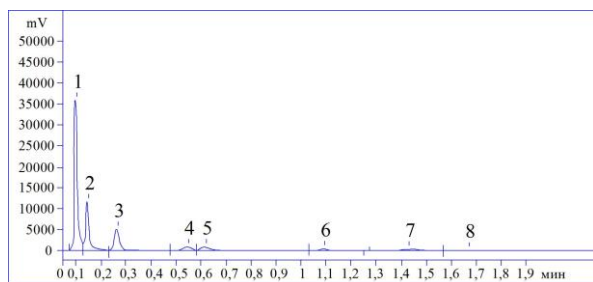


Рисунок 17 – Хромограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов с использованием пилларной микрофлюидной колонки (адсорбент – Al₂O₃, температура колонки – 100°C, расход газа-носителя (гелия) – 12 мл/мин, сорбаты: 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – *изо*-бутан, 5 – *н*-бутан, 6 – *изо*-пентан, 7 – *н*-пентан, 8 – *н*-гексан)

В шестой главе представлены примеры использования микрофлюидных колонок для решения практических аналитических задач.

Главным достоинством микрофлюидных колонок является сравнительно небольшие геометрические размеры при сохранении всех присущих традиционным хроматографическим колонкам свойств, что позволяет использовать их для создания газовых микрохроматографов, конструкцию которых можно легко варьировать в зависимости от типа решаемой аналитической задачи.

Предложена конструкция микрохроматографа, включающего сменные, независимо управляемые аналитические модули для определения органических и неорганических соединений (патент RU 2615053). Каждый аналитический модуль содержит термостатированную микрофлюидную колонку с термостатируемыми планарным микродозатором на входе и микродетекторами по теплопроводности и/или термохимическим на выходе.

Предложена конструкция микрохроматографа с бинарными хроматографическими колонками (патент RU 2691666). В данной конфигурации хроматографическая система является составной и включает в себя две микрофлюидные колонки, при этом аналитический модуль дополнительно снабжен малогабаритным электропневмораспределителем для управления составными колонками.

Четырехмодульная конструкция микрохроматографа (таблица 1) была использована для разработки методики анализа выхлопных газов авиационных двигателей (свидетельство об аттестации методики измерений № 1077/207-(RA.RU.310494)-2019 от «25» июня 2019 г.). Результаты метрологической оценки анализа с использованием предложенной конструкции микрохроматографа представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Описание модулей газового микрохроматографа для анализа выхлопных газов авиационных двигателей

Модуль	Определяемые компоненты	Геометрические размеры колонки	Сорбент	Детектор
А	водород, метан, этан, этилен и ацетилен	длина 3 м сечение 1 × 1 мм	оксид алюминия с зернением 80/100 меш	термохимический
Б	пропан, <i>изо</i> -бутан, <i>н</i> -бутан, <i>изо</i> -пентан, <i>н</i> -пентан	длина 2 м сечение 1 × 1 мм	карбопак В с зернением 80/100 меш	термохимический
В	кислород, азот, оксид углерода (II)	длина 3 м сечение 1 × 1 мм	молекулярные сита (Са А, 5Å) с зернением 80/100 меш	по теплопроводности
Г	оксид углерода (IV)	длина 1 м сечение 1 × 1 мм	порапак N с зернением 80/100 меш	по теплопроводности

Таблица 2 – Результаты оценки относительного среднеквадратического отклонения среднего арифметического результата анализа (ОСКО) модельных газовых смесей с использованием описанного выше микрохроматографа ($n = 5$)

Компонент	Концентрация, % об.	ОСКО, %	Компонент	Концентрация, % об.	ОСКО, %
Метан	0,20	2,1	Этилен	0,040	6,2
Этан	0,24	1,8	Ацетилен	0,050	4,9
Пропан	0,80	1,3	Водород	0,0050	5,6
<i>изо</i> -бутан	0,060	4,5	Кислород	20,0	0,5
<i>н</i> -бутан	0,060	4,6	Азот	остальное	-
<i>изо</i> -пентан	0,0045	5,2	Оксид углерода (II)	0,050	4,1
<i>н</i> -пентан	0,0040	6,2	Оксид углерода (IV)	0,22	2,5

Установлено, что предложенная четырехмодульная конструкция микрохроматографа позволяет провести анализ сложной многокомпонентной смеси, имитирующей выхлопные газы, менее чем за 5 минут, при этом относительное СКО составляет 0,5 – 6 % в зависимости от компонента и его содержания.

Одномодульная конструкция микрохроматографа, включающая микрофлюидную колонку длиной 1,2 м и сечением 0,7×0,7 мм, заполненную сорбентом трис-пропионитриламином (10% масс) на инзинском кирпиче (0,125-0,16 мм), и микротермохимический детектор, была использована для разработки методики анализа летучих органических соединений в почве. В качестве пробоподготовки использовался парофазный анализ. Показано, что разработанный газохроматографический комплекс позволяет экспрессно (время одного цикла анализа менее 2-х минут, с учётом пробоподготовки – 7 минут) и с высокой чувствительностью (до 0,018 мг/кг), проводить качественный и количественный анализ легковоспламеняющихся жидкостей в почве как в лабораторных, так и в полевых условиях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые способы изготовления хроматографических колонок с использованием технологий микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем. Разработанные способы обеспечивают возможность изготовления планарных хроматографических колонок из различных материалов, наиболее предпочтительными по совокупности характеристик являются алюминий, сталь, стекло. Данные технологии позволяют изготавливать как монокапиллярные колонки с различной формой и геометрией микроканала, так и поликапиллярные, и пиллярные хроматографические колонки.

2. Для увеличения скорости хроматографического анализа предложено использование миниатюрного термостата для микрофлюидных колонок, который обеспечивает скорость нагрева до 300°C/мин, что в 1,5 раза больше по сравнению с его аналогами.

3. Исследование хроматографических свойств разработанных микрофлюидных колонок показало возможность проведения хроматографического разделения сложных смесей летучих органических соединений (до 5 компонентов) со степенью разделения не менее 0,7 при времени анализа от 0,2 до 2 минут в зависимости от конфигурации микрофлюидных колонок и состава смеси аналитов. Использование поликапиллярных и пилларных микрофлюидных колонок позволяет проводить хроматографическое разделение в широком диапазоне скоростей подвижной фазы для увеличения экспрессности анализа в 2-5 раз с сохранением эффективности.

4. Показана возможность использования микрофлюидных колонок в составе газового микрохроматографа для анализа природного газа, атмосферного воздуха, выхлопных газов авиационных двигателей, определения легковоспламеняющихся жидкостей в почве.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И. и др. Разработка методики анализа летучих органических соединений в почве с использованием портативного хроматографа на основе микрофлюидных систем // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 168-173.

2 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И. и др. Пилларные МЭМС колонки для газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 243-247.

3 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И. и др. Динамические характеристики микротермохимического детектора для газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 280-286.

Патенты

4 Микрохроматограф с бинарными колонками на плоскости Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Четев И.В., Матвеев С.Г. Патент на изобретение RU 2691666 от 17.06.2019. Заявка № 2018126034 от 13.07.2018.

5 Многоцелевой планарный микрохроматограф Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Платонов В.И., Горюнов М.Г., Новикова Е.А., Никитченко Н.В., Платонов Вал.И. Патент на изобретение RU 2615053 от 03.04.2017. Заявка № 2015147596 от 05.11.2015.

6 Миниатюрный термостат для планарных микрохроматографических колонок Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Платонов В.И., Агафонов А.Н., Платонов Вал.И., Новикова Е.А. Патент на полезную модель RU 166133 U1 от 20.11.2016. Заявка № 2016124473/28 от 20.06.2016.

Публикация в издании, индексируемом в БД Scopus

7 Platonov I.A., Platonov V.I., Platonov Val I. Analysis of Parameters of Chromatographic Microcolumns Manufactured by Printing // Proceedings of the International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies, FarEastCon 2019. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933986.

Публикации в сборниках и материалах научных конференций

8 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И. и др. МЭМС колонки для газовой хроматографии // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». 2020. С. 153.

9 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Платонова Т.В. Разделение и концентрирование газовых сред с использованием блочно-пористых и микрофлюидных систем в решении задач экологического мониторинга // Кинетика и динамика обменных процессов. Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским учёным М.С. Цветом. 2018. С. 39-40.

10 Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И. Исследование зависимости сорбционных свойств планарных микрохроматографических колонок от геометрии и сечения канала // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов в 5 томах. 2016. С. 312.

11 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И. и др. Микрохроматографические системы для решения задач экологического мониторинга // IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2014". Тезисы докладов. 2014. С. 100.

Подписано к печати 30.10.2020. Заказ № 79.
Бумага офсетная. Печать оперативная.
Формат 60 х 84 1/16. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 130 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «ПОРТО-ПРИНТ»
443041, г. Самара, ул. Садовая, д. 156