

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»

На правах рукописи



Платонов Валерий Игоревич

МИКРОФЛЮИДНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

02.00.02 - Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Новикова Е.А.

Самара 2020

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1 Обзор литературы..... | 8 |
| 1.1 Колонки для газовой хроматографии..... | 8 |
| 1.2 Влияние основных параметров хроматографического процесса на эффективность газохроматографических колонок..... | 18 |
| 1.3. Способы формирования микроканалов на плоских пластинах..... | 28 |
| 1.3.1 Фотолитография | 28 |
| 1.3.2 Жидкостное травление | 30 |
| 1.3.3 Сухое травление | 33 |
| 1.3.4 Аддитивные технологии..... | 34 |
| 1.4 Методы создания слоя неподвижной фазы в газохроматографических колонках | 47 |
| 1.4.1 Нанесение жидких фаз..... | 48 |
| 1.4.2 Нанесение твердых неподвижных фаз..... | 49 |
| 1.4.3 Синтез монолита в капиллярах | 56 |
| Глава 2 Микрофлюидные газохроматографические колонки на металлических пластинах | 57 |
| 2.1 Изготовление микрофлюидных колонок на металлических пластинах..... | 57 |
| 2.2 Исследование микрофлюидных колонок на металлических пластинах | 61 |
| Глава 3 Микрофлюидные газохроматографические колонки на стеклянных пластинах | 65 |
| 3.1 Изготовление микрофлюидных колонок на стеклянных пластинах | 65 |
| 3.2 Исследование микрофлюидных колонок на стеклянных пластинах..... | 70 |
| Глава 4 Микрофлюидные газохроматографические колонки, изготовленные с использованием аддитивных технологий..... | 75 |
| 4.1 Изготовление микрофлюидных колонок с использованием аддитивных технологий | 75 |
| 4.2 Исследование микрофлюидных колонок, изготовленных с использованием аддитивных технологий..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| Глава 5 Технические решения для увеличения эффективности и экспрессности хроматографического анализа | 81 |
| 5.1 Система термостатирования для оптимизации хроматографического анализа с использованием микрофлюидных колонок..... | 81 |
| 5.2 Поликапиллярные микрофлюидные колонки | 82 |
| 5.3 Пилларные микрофлюидные колонки | 84 |
| Глава 6 Использование микрофлюидных газохроматографических колонок для решения практических аналитических задач..... | 86 |
| 6.1 Анализ природного газа | 86 |
| 6.2 Анализ атмосферного воздуха | 92 |
| 6.3 Определение легковоспламеняющихся жидкостей в почве | 97 |
| 6.4 Анализ выхлопных газов авиационных двигателей..... | 100 |
| Заключение | 104 |
| Список использованных источников | 105 |

ВВЕДЕНИЕ

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 микроэлектронномеханических 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 сформировывать новые рынки аналитического приборостроения.

С использованием полученных в ходе выполнения работы технических решений разработана методика измерений объемной доли метана, этана, этилена, ацетилен, 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 в 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.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Колонки для газовой хроматографии

На сегодняшний день хроматографические методы анализа являются одними из наиболее широко применяемых в различных деятельности человека, включая химическую и нефтехимическую, фармацевтическую, пищевую отрасли промышленности, а также как метод контроля в медицине, охране окружающей среды и др. Хроматография была открыта в начале 1900-х годов как способ разделения растительных пигментов М.С. Цветом [1] и до сих пор пользуется заслуженным уважением в мире.

Хроматографическое разделение основано на движении вещества в системе из двух фаз, подвижной и неподвижной, или, как было сформулировано М.С. Вигдергаузом, «вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых, по крайней мере, одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества» [2]. В результате осуществления хроматографического процесса смесь веществ разделяется на отдельные компоненты, колотые в дальнейшем могут быть определены количественно (аналитическая хроматография) или использованы для других целей в качестве чистых компонентов (препаративная хроматография).

Газовая хроматография представляет вид хроматографии, в котором в качестве подвижной фазы используется газ-носитель. Первые работы в данной области появились в середине XX века и связаны с исследованиями ученых А. Джеймса, А. Мартина и Р. Синга [3,4].

Сегодня хроматография является одним из ведущих методов исследований. Ключевым элементом хроматографа является хроматографическая колонка, которая обеспечивает разделение компонентов исследуемой смеси. В газовой хроматографии самыми распространенными являются два типа колонок: насадочные и открытые капиллярные колонки (таблица 1).

Таблица 1 – Традиционная классификация газохроматографических колонок

| Тип колонки | Геометрические параметры | Форма сорбционного слоя | Вид сорбента |
|----------------------|--|--------------------------------------|---|
| Насадочная | внутренний диаметра 2 – 5 мм, длина 1 – 3 м | сорбент занимает весь объем колонки | твердый адсорбент |
| | | | малолетучая жидкость на поверхности частиц твердого инертного носителя |
| Открытая капиллярная | внутренний диаметра 0,1 – 0,5 мм, длина 10-100 м | сорбент находится на стенках колонки | пористый адсорбент (Porous layer open tubular – PLOT) |
| | | | неподвижная жидкая фазы (Wall coated open tubular – WCOT) |
| | | | пористый адсорбент, пропитанный неподвижной жидкой фазой (Support coated open tubular – SCOT) |

Первые газохроматографические колонки были изготовлены из металла и заполнены твердыми адсорбентами в качестве неподвижной фазы. Также использовались стеклянные колонки, которые были более инертными по сравнению с металлическими, но при этом обладали таким недостатком, как хрупкость. Большой шаг в развитии хроматографического анализа был сделан М. Голлеем, который предложил использование более узких и длинных газохроматографических колонок со слоем сорбента на поверхности капилляра, которые сейчас известны как открытые капиллярные колонки. Подобное решение позволило значительно увеличить удельную и общую эффективность колонки, т.е. существенно повысить селективность хроматографического анализа [5]. В настоящее время практическое использование кварцевых капиллярных колонок в аналитической практике значительно превосходит насадочные.

Стоит отметить, что понятие «капиллярная колонка» характеризует геометрические размеры колонки, а понятие «насадочная колонка» – способ формирования сорбционного слоя. Также известны газохроматографические колонки промежуточного характера – капиллярные насадочные колонки отличающиеся тем, что они имеют внутренний диаметр менее 2 мм, но при этом, как и насадочные, заполнены сорбентом [6, 7]. В работе [8] рассмотрены «микронасадочные колонки», полученные путем заполнения капилляров с внутренним диаметром 0,25-0,5 мм и частицами сорбента 40 мкм. В работах [9,10] предложена следующая классификация газохроматографических колонок с учетом соотношения внутреннего диаметра колонки d_c и размера частиц сорбента (насадки) (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Классификация хроматографических колонок

В работах [11] отмечено, что капиллярные насадочные колонки обладают как преимуществами классических насадочных, таких как высокая сорбционная емкость, легкость изготовления как в газо-адсорбционном, так и в газо-жидкостном варианте, так и капиллярных – высокая эффективность разделения.

Таким образом, колонки для газовой хроматографии прошли длительный эволюционный путь от насадочной до кварцевой капиллярной. На сегодняшний день развивается новая технология изготовления хроматографических колонок, основанная на методах создания микроэлектромеханических (МЭМС) и

микрофлюидных систем. В связи с этим в российской и зарубежной литературе подобные хроматографические колонки называют хроматографическими колонками в микроисполнении (Microfabricated Columns, Micro Machined Gas Chromatography Columns), газохроматографическими колонками на плоскости, планарными колонками, МЭМС колонками или микрофлюидными системами (колонками) [12, 13, 14, 15]. Данные технологии позволяют перейти от классического варианта колоночной хроматографии к колонкам на плоских платинах, что позволит существенно уменьшить размеры колонки и увеличить автоматизацию их производства.

Данный вид хроматографических колонок представляет собой пластину с сформированными на ней микроканалами, которые заполнены сорбентом. При этом, т.к. микрофлюидные колонки являются новым типом колонок, к сегодняшнему дню активно развивается направление, связанное с изучением влияния топологии микроканалов, включая их форму (квадрат, прямоугольник, круг, полуокружность и т.п.), геометрические параметры (длина, высота, ширина, диаметр сечения), а также форма расположения микроканала на поверхности пластины, на качество разделения смеси веществ.

Существующие технологии формирования микроканала позволяют расположить его на пластине произвольным образом, при этом важным моментом является подбор конфигурации таким образом, чтобы на относительно небольшой площади ($2-10 \text{ см}^2$) уместить канал протяженностью от 1 до 3 метров [16]. Таким образом, возникает необходимость создания капилляра с множеством изгибов (Рисунок 2, Таблица 2).

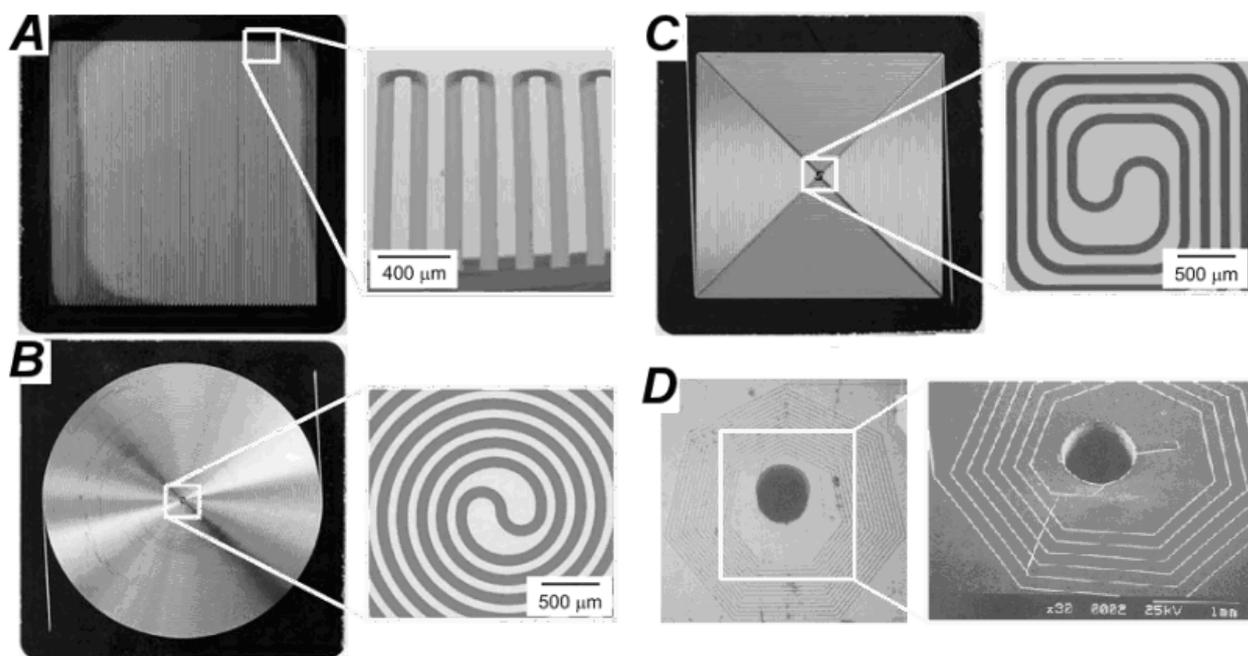


Рисунок 2 – Изображения микрофлюидных колонок с различными способами расположения микроканала на пластине (пояснения в таблице ниже)

Таблица 2 –Сравнение конфигураций микроканаловая на пластине

| Тип конфигурации | Расположение канала | Изображение | Публикации |
|-----------------------|---|-------------|----------------------------|
| Серпантинная | длинные прямые участки канала, повороты на 180° | рисунок 2А | 17, 18,19,20,21,22 |
| Круглая спираль | непродолжительные прямые участки канала, менее резкие повороты | рисунок 2В | 23, 24, 25 |
| Квадратная спираль | достаточно протяженные прямые участки, множество поворотов на 90° | рисунок 2С | 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 |
| Многоугольная спираль | достаточно протяженные прямые участки, повороты на 120° | рисунок 2D | 33 |

На настоящий момент существует работа, в которой проведено сравнение хроматографических свойств

В работе [18] представлена оценка микрофлюидных колонок микрофлюидных колонок различной конфигурации на основе определения эффективности колонок (Рисунок 3) со следующими характеристиками:

- длина канала – 3 м;
- ширина и глубина канала – 100×100 мкм;
- неподвижная фаза – полисилоксан.

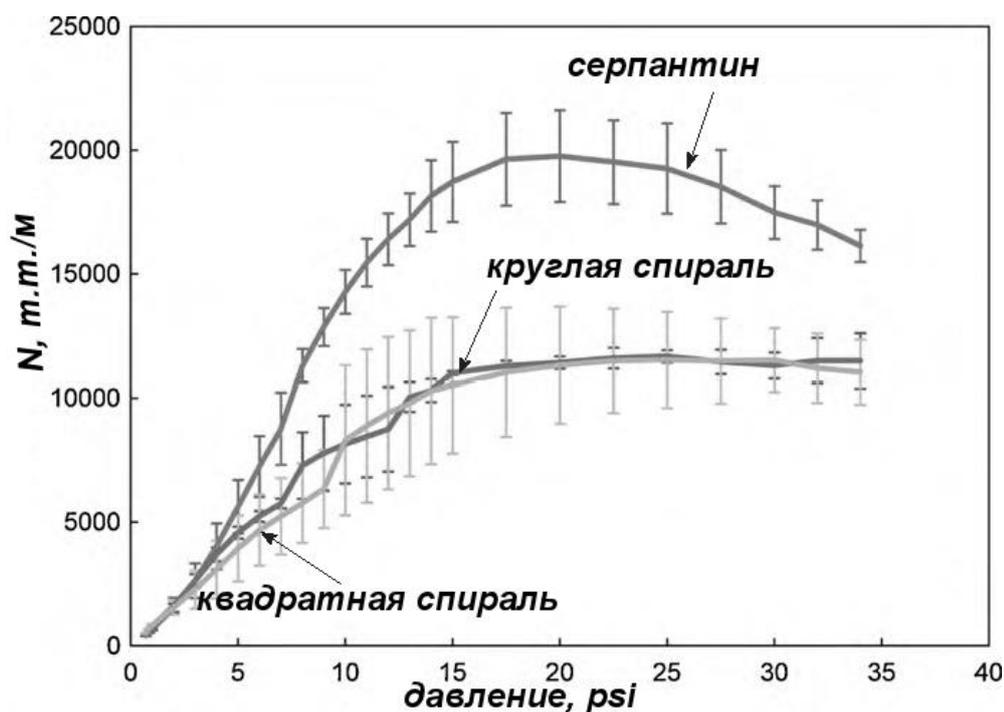


Рисунок 3 – Зависимость эффективности от давления газа-носителя (температура колонки – 40°C , газ-носитель – водород, сорбат – изо-октан) [18]

Из представленных выше зависимостей видно, что наибольшее значение эффективности колонки с змеевиковой конфигурацией почти вдвое превышает аналогичную величину для круглой и квадратной спирали. Стоит отметить, что использование обеих спиралевидных конфигураций позволило достичь примерно равной эффективности: 11000 ТТ./м для круглой спирали и 10500ТТ./м для квадратной спирали.

Подобное снижение эффективности колонок в форме квадратной и круглой спирали можно объяснить с искажением профиля потока подвижной фазы в капиллярах. В колонке с серпантинной конфигурацией этот недостаток можно нивелировать путем использования микроканала с четным числом поворотов. При этом повороты микроканала в разные стороны компенсируют дополнительное размывание пика за счет того, что внутренняя часть канала при первом изгибе становится внешней при втором и т.д. Кроме того за счет серпантинного расположения капилляра можно уменьшить число поворотов по сравнению с спиралевидным при одинаковой длине колонки. Авторы [18] также отметили, что при реализации серпантинной формы возможно получение более тонкой и равномерной пленки полисилоксана, что приводит к уменьшению времени нахождения компонента в колонке, что также оказывает влияние на размытие пика и эффективность разделения.

Одним из недостатков, которые ранее были обнаружены у капиллярных колонок, и сейчас присущи микрофлюидным, – это уменьшение сорбционной емкости колонки. Для решения данной проблемы было предложено использование несколько узких капилляров, размещенных внутри одной колонки (Рисунок 4). Данный вид колонок получил название поликапиллярных [34, 35, 36, 37, 3839 404142].

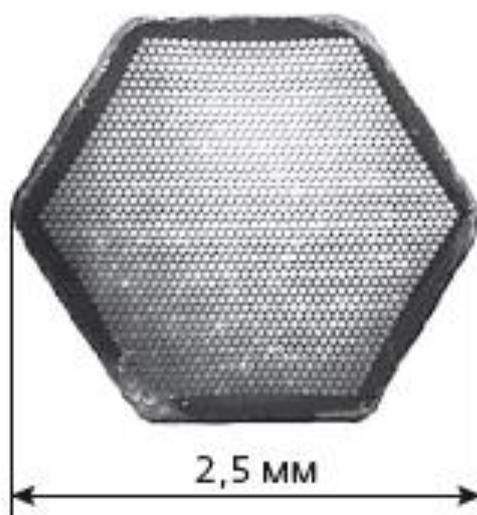


Рисунок 4 – Изображение среза поликапиллярной колонки [41]

Существуют технологии, которые позволяют изготовить поликапиллярные колонки как для газо-жидкостной, так и для газо-адсорбционной хроматографии.

Самый простой вариант поликапиллярной колонки – многоканальная прямая трубка длиной 20–30 см, максимальная эффективность достигает 4–4,5 тыс. ТТ для газо-жидкостного вариант. Увеличение длины трубки приводит к проблемам по размещению хроматографической колонки в термостате хроматографа. Закручивание колонки в спираль приводит к деформации капилляров, что способствует дополнительному размытию хроматографической зоны, и, следовательно, уменьшению эффективности. Показано [43], что закручивание поликапиллярной колонки вдоль продольной оси симметрии позволяет решить эту проблему.

Возможности изготовления поликапиллярных колонок на плоских пластинах описано в работах [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51].

Также как и для монокапиллярных колонок, для более поликапиллярных вариантов более предпочтительным является использование серпантинной формы расположения капилляров на пластине (Рисунок 5) [52]. Это связано с тем, что данная форма колонки позволяет скомпенсировать различные длины параллельных капилляров, возникающие при их изгибе, при четном количестве петель серпантина.

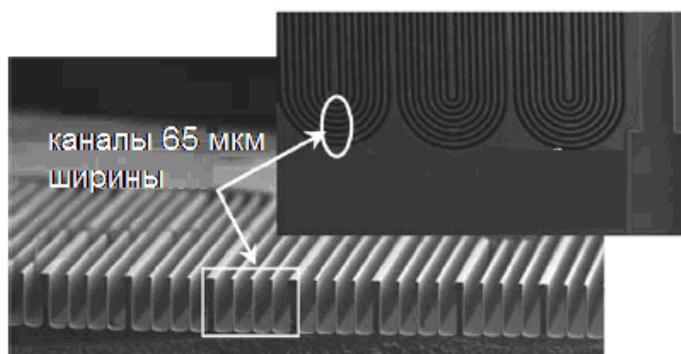


Рисунок 5 – Изображение поликапиллярной колонки с серпантинной конфигурацией каналов на пластине [52]

При использовании поликапиллярных колонок возникает необходимость обеспечения ввода приблизительно равного количества сорбата в каждый капилляр. Этого можно достичь путем использования деления потока, который был реализован в работе [45] (Рисунок 6).

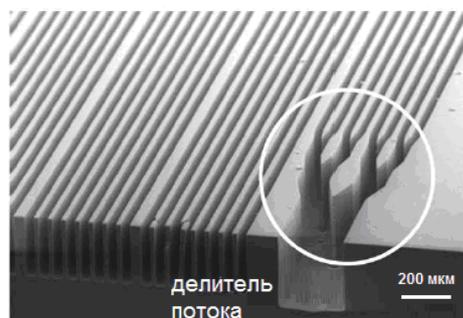


Рисунок 6 – Изображение делителя потока в поликапиллярной колонке, описанного в работе [45]

Экспериментально установлено, что при использовании подобного технического решения эффективность колонки возрастает на 20%.

Еще одним подходом для увеличения загрузочной способности колонок является формирование внутри капилляра микростолбцов, равных ему по высоте (Рисунок 7) Такие колонки получили название полунасадочные или пилларные [53, 54, 55, 56, 57]].

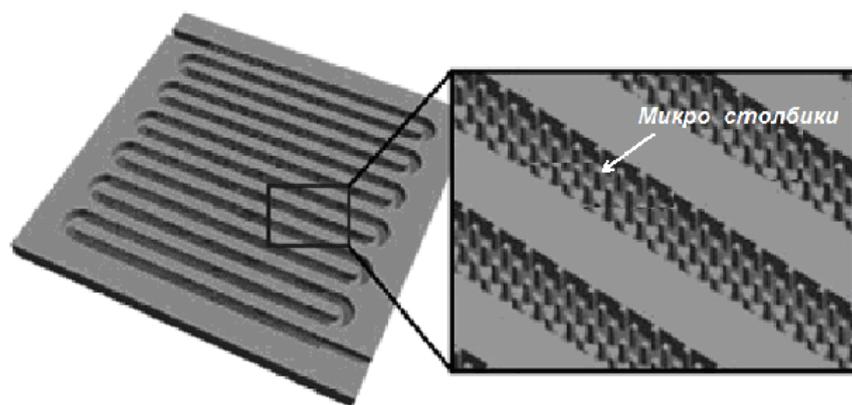


Рисунок 7 – Изображение полунасадочной колонки

Также как и описанные выше варианты микрофлюидных колонок, полунасадочные колонки могут быть расположены на поверхности пластины в виде серпантина или спирали. Для формирования адсорбционного слоя могут

быть использованы как различные полимерные материалы, так и неорганические оксиды.

Стоит отметить, что данный вариант микрофлюидных колонок не имеет аналогов в традиционной газовой хроматографии. Отмечено [53, 58], что наличие микростолбиков в канале обеспечивает повышение эффективности полунасадочной колонки по сравнению с обычной капиллярной за счет следующих факторов:

- увеличение внутренней поверхности по сравнению с вариантом без микростолбиков,
- уменьшение вклада вихревой диффузии за счет наличия преград в виде микростолбиков;
- уменьшение диффузии переноса вещества из подвижной фазы к неподвижной.

В работе [53] теоретически и экспериментально показано, что чередование участков капилляра с микростолбиками и без них способствует выравниванию профиля скорости потока в канале и, как следствие, уменьшению продольной диффузии (Рисунок 8).

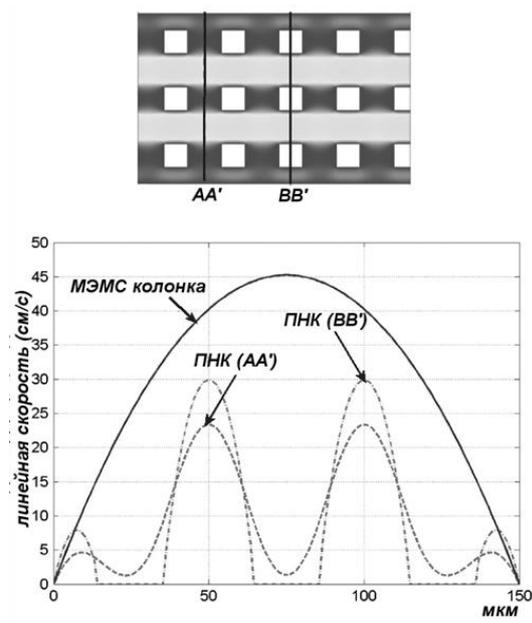


Рисунок 8 – Сравнение профилей скорости потока газа-носителя через капиллярную и полунасадочную колонки

Влияние топологии канала полунасадочной микрофлюидной колонки на ее хроматографические свойства рассмотрено в работах [55, 56, 59, 60]. Отмечено следующее:

- увеличение количества микростолбцов в канале приводит к увеличению эффективности полунасадочной колонки;
- форма сечения микростолбцов (квадрат, ромб и шестиугольник) не оказывает значительного влияния на свойства колонки, но при использовании цилиндрических микростолбцов для обеспечения равномерности скорости подвижной фазы через колонку расстояние между стенкой и ближними к ней столбцами должно быть больше, чем между столбцами, расположенными ближе к центру колонки;
- серпантинная форма расположения микроканала приводит к увеличению эффективности по сравнению со спиральной,
- наличие микростолбцов в месте загиба приводит к дополнительному размытию хроматографической зоны, поэтому место загиба было предложено оставлять свободным.

1.2 Влияние основных параметров хроматографического процесса на эффективность газохроматографических колонок

Основным практически важным свойством хроматографической колонки является ее разделяющая способность, которая обусловлена такими параметрами как эффективность и селективность [61, 62, 63, 64, 65]:

- число теоретических тарелок N :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2 \quad (1)$$

- высота, эквивалентная теоретической тарелке H :

$$H = \frac{L}{N} \quad (2)$$

- фактор разделения $\alpha_{A/B}$:

$$\alpha_{A/B} = \frac{t'_{R(A)}}{t'_{R(B)}} = \frac{k_A}{k_B} \quad (3)$$

– селективность хроматографической колонки $K_{S,C}$

$$K_{S,C} = \frac{2 \cdot (t_{R(B)} - t_{R(A)})}{t_{R(B)} + t_{R(A)}} \quad (4)$$

– степень разделения (разрешение пиков) R_S .

$$R_S = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{w_{h(B)} + w_{h(A)}} = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{1/2 (w_{b(B)} + w_{b(A)})} \quad (5)$$

где t_R – время удерживания компонента, w_b – ширина пика у основания, w_h – ширина пика на полувысоте, L – длина колонки.

Чем выше эффективность и селективность колонки, тем лучше ее разделительная способность – степень разделения или разрешение пиков, которая связана с эффективностью и селективностью колонки следующим соотношением:

$$R_S = 0,212 \cdot K_{S,C} \cdot \sqrt{N} \quad (6)$$

Селективность хроматографической колонки показывает, насколько прочно сорбент удерживает то или иное соединение, и в большей степени обусловлена селективностью неподвижной жидкой фазы или адсорбента. Для улучшения разделительной способности колонки можно предложить замену сорбента на более селективный, что не всегда является возможным. Особенно это заметно при разделении сложных многокомпонентных смесей, особенно включающих компоненты различных классов. В этом случае часто наблюдается следующая ситуация: при замене сорбента улучшается разделение одних компонентов, но одновременно ухудшается разделение тех, которых хорошо делились на заменяемом сорбенте.

Вторым путем повышения степени разделения является повышение эффективности колонки.

Эффективность хроматографической колонки обусловлена большим количеством факторов, которые описаны в теории теоретических тарелок.

Согласно данной теории хроматографическую колонку можно условно разделить на участки, на которых достигается равновесия распределения анализируемого вещества (сорбата) между подвижной и неподвижной фазами (Рисунок 9). Такие участки называются теоретическими тарелками (ТТ), а длина участка – высотой, эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) [66].

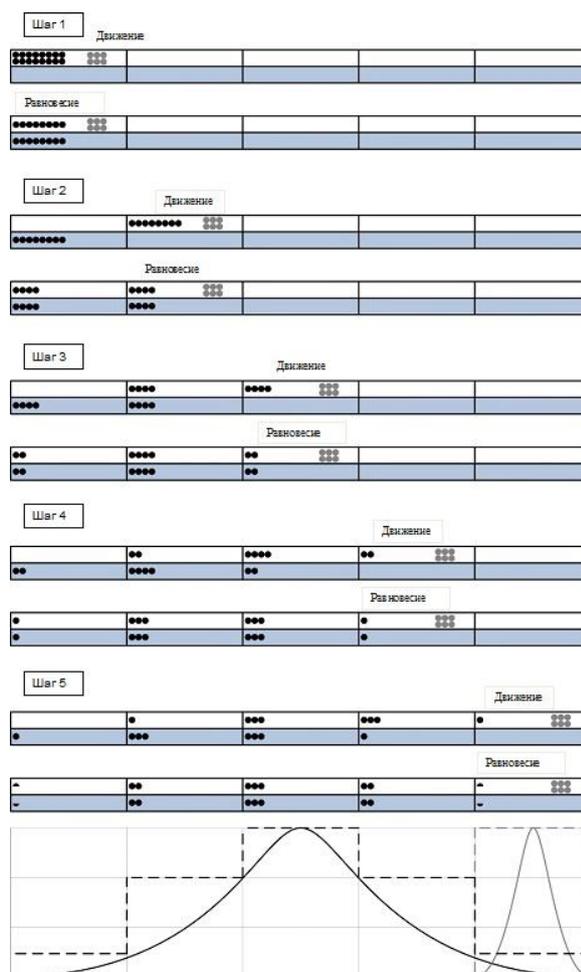


Рисунок 9 – Схематичное описание теории теоретических тарелок (описание в тексте)

На расположенном выше рисунке изображена хроматографическая колонка с пятью теоретическими тарелками, подвижная фаза (ПФ) изображена белой частью, а неподвижная фаза (НФ) – серой. Образец состоит из двух компонентов, один из которых сорбируется (черные точки), а другой не сорбируется (серые точки). Во время каждой стадии часть компонентов в ПФ

перемещается к следующей ТТ, и затем достигается равновесие для каждого сорбирующегося компонента в одной ТТ. В результате этих шагов последовательного перемещения и установления равновесия компоненты образуют вдоль колонки нормальное (гауссово) распределение.

Таким образом, улучшить разделение двух компонентов можно путем:

- увеличение количества ТТ, что может быть достигнуто увеличением длины колонки;

- уменьшением ВЭТТ при сохранении длины колонки.

Стоит учитывать, что, во-первых, с увеличением длины колонки увеличивается длительность анализа, что сильно ограничивает возможности практического применения хроматографии. Во-вторых, использование длинных колонок приводит к разбавлению компонентов пробы. Использование длинных колонок требует большого входного давления, что приводит к:

- техническим трудностям, связанным с вводом пробы в колонку;

- уменьшению коэффициентов диффузии и, как следствие, увеличению степени размывания хроматографической зоны;

- трудности в обеспечении работы всей колонки при оптимальной скорости подвижной фазы, т.е. отвечающей минимальному значению ВЭТТ [67].

Уменьшение величины ВЭТТ является сложной функцией, зависящей от ряда факторов: природы и скорости подвижной фазы, диаметра частиц сорбента, внутреннего диаметра колонки и его отношения к диаметру частиц сорбента, природы сорбента и сорбата и т.д.

ВЭТТ является наиболее приемлемой характеристикой для сравнения эффективности различных колонок, так как она не зависит от их длины. Для оценки эффективности хроматографических колонок различной длины можно также использовать величину удельной эффективности, определяемую как число теоретических тарелок, приходящийся на 1 м хроматографической колонки.

Для оценки влияния различных факторов на эффективность колонки широко используется зависимость ВЭТТ H от линейной скорости подвижной фазы (\bar{u}), известная как уравнение Ван-Деемтера [68],69,70]:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} + D \cdot \bar{u}^2 \quad (7)$$

где A , B , C и D – это постоянные, описывающие различные явления, приводящие к уширению (размытию) хроматографического пика.

Для использования данного уравнения для открытых капиллярных колонок был исключен член A . Член D был добавлен для рассмотрения дополнительных эффектов в хроматографической колонке, которые преобладают в коротких колонках с относительно высокими скоростями газ-носителя.

Фактор A оценивает эффект вихревой диффузии в насадочных колонках. Это происходит из-за неравномерного размера и заполнения сорбента в колонке, которые создают пути различной длины вдоль колонки, вызывая размытие пика (Рисунок 10).

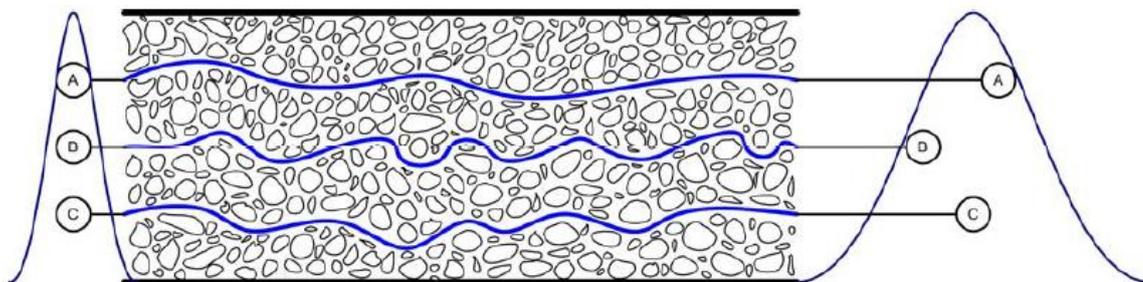


Рисунок 10 – Схематичное описание вихревой диффузии в насадочной колонке

Этот фактор зависит от размера упаковочного материала (сорбента) (d_p) и коэффициента упаковки (λ), который, в свою очередь, зависит от однородности по размеру и упаковке:

$$A = 2\lambda d_p \quad (8)$$

Фактор B оценивает продольную диффузию. Это происходит, когда растворенное вещество в газе-носителе диффундирует из области с высокой

концентрацией в область с низкой, при этом где хроматографический пик расширяется с увеличением времени нахождения в колонке от T1 до T3 (Рисунок 11).

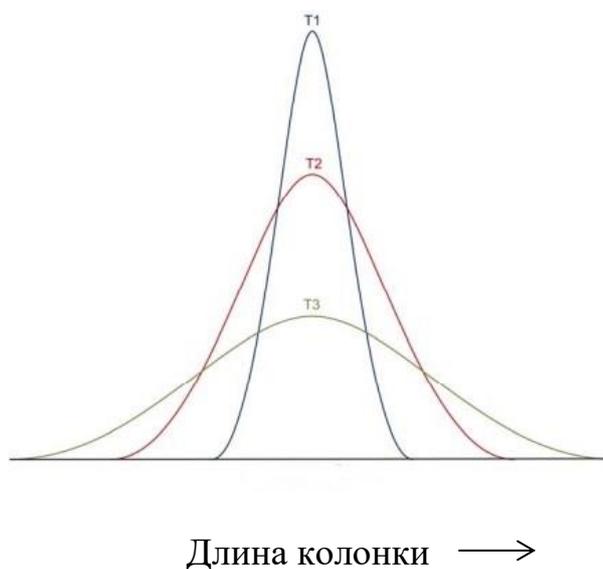


Рисунок 11 – Схематичное описание действия продольной диффузии в насадочной колонке

Этот фактор определяется отдельно для открытых капиллярных и насадочных колонок за счет наличия в насадочных колонках фактора извилистости (γ), который учитывает природу уплотненного слоя. Фактор В для открытых капиллярных и насадочных колонн задаются уравнениями 9 и 10 соответственно.

$$B = 2D_G \quad (9)$$

$$B = 2\gamma D_G \quad (10)$$

где D_G - коэффициент диффузии растворенного вещества в газе-носителе. Он зависит от типа используемого газа-носителя и его эффект уменьшается с увеличением скорости газа-носителя.

Фактор С представляет сопротивление массопереносу и может быть разделен на две части: $C_{ПФ}$ для массопереноса в подвижной фазе и $C_{НФ}$ для массопереноса в неподвижной фазе. Массопередача в подвижной фазе

обусловлена различными скоростями газа-носителя по ширине канала, что более заметно проявляется в открытых капиллярных колонках (Рисунок 12).

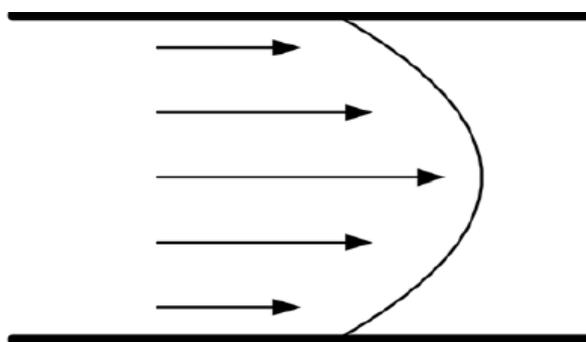


Рисунок 12 – Профиль скорости газа-носителя в открытой капиллярной колонке

Расчет фактора С проводится по уравнениям (11) и (12) для открытых капиллярных и (13) и (14) для насадочных колонок [68, 71]:

$$C_{\text{пф}} = \frac{(1 + 6k + 11k^2)r_c^2}{24(1 + k)^2 D_G} \quad (11)$$

$$C_{\text{нф}} = \frac{2kd_f^2}{3(1 + k)^2 D_s} \quad (12)$$

$$C_{\text{пф}} = \frac{8kd_f^2}{\pi^2(1 + k)^2 D_s} \quad (13)$$

$$C_{\text{нф}} = \frac{\omega d_f^2}{D_G} \quad (14)$$

D_s – коэффициент диффузии сорбата в неподвижной фазе, D_G – коэффициент диффузии сорбата в подвижной фазе, d_f – толщина пленки неподвижной жидкой фазы, k – фактор удерживания, ω – фактор уплотнения, r_c – радиус капиллярных колонок.

В случае использования коротких колонок с относительно высокими скоростями газа-носителя, к которым можно отнести и микрофьюидные колонки, появляется фактор D , ответственный за размытие

хроматографической зоны вследствие наличия мертвого объема колонки [72, 73]:

$$D = \frac{\Delta t^2}{L(k + 1)^2} \quad (15)$$

Все описанные выше факторы способствуют размытию пика пробы по мере ее прохождения через колонку. Поскольку вклад каждого фактора зависит от средней скорости газа-носителя (u), существует значение данной величины – оптимальная скорость газа-носителя (u_{opt}), при которой значение ВЭТТ является минимальным (Рисунок 13).

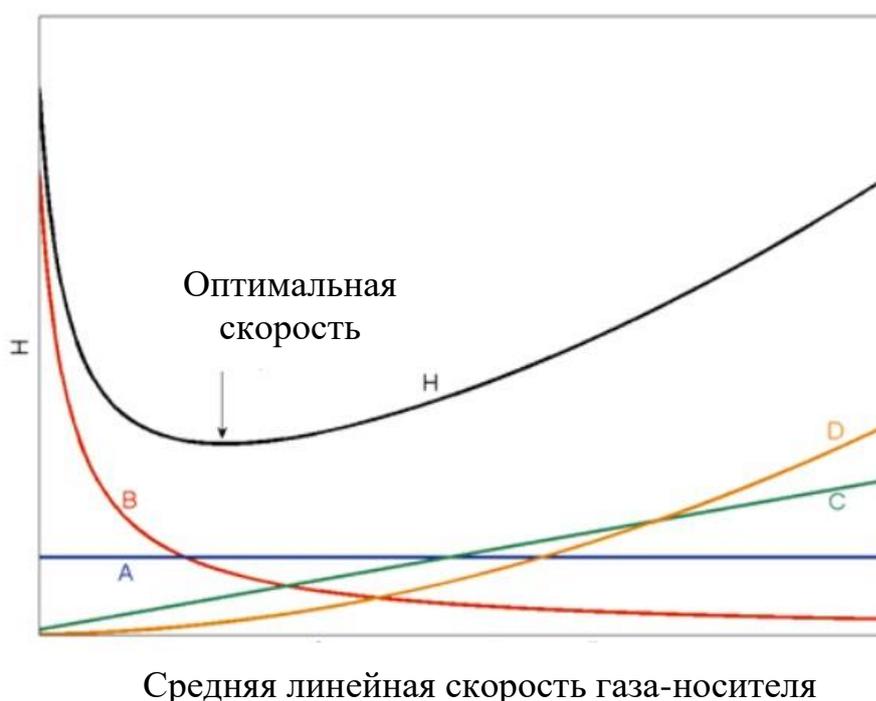


Рисунок 13 – Влияние различных факторов размывания хроматографической зоны в зависимости от средней линейной скорости газа-носителя

Таким образом, для обеспечения максимально возможно эффективности колонка должна работать при оптимальной скорости потока подвижной фазы, которую можно определить по зависимости Ван-Деемтера в точке, соответствующей минимальному значению ВЭТТ. Зависимости ВЭТТ от скорости потока газа носителя были определены для микрофлюидных колонок различных типов и установлено, что микрофлюидные капиллярные колонки

имеют вид зависимости, аналогичный традиционным капиллярным колонкам, при этом оптимальная скорость потока подвижной фазы для большинства известных микрофлюидных колонок составляет 5 – 20 см/с.

Поликапиллярные и полунасадочные микрофлюидные колонки имеют несколько иной вид зависимости (Рисунок 14).

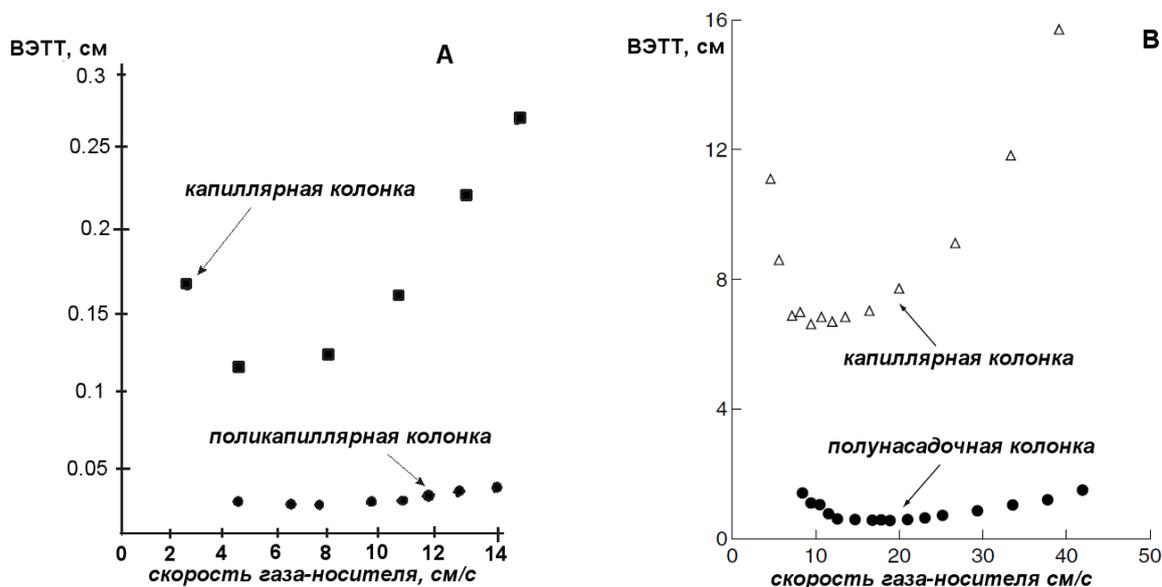


Рисунок 14 – Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя для различных микрофлюидных колонок (поликапиллярная колонка: сорбат – додекан, температура колонки– 65°C; полунасадочная колонка : сорбат – октан, температура колонки– 30°C)

В работе [74] представлены результаты исследования зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя для колонок при следующих конфигурациях:

- 16-канальная поликапиллярная колонка: длина 25 см, размер каждого капилляра – 30 × 240 мкм, неподвижная фаза – диоксид кремния;
- монокапиллярная колонка: длина 25 см, размер капилляра – 150 × 240 мкм, неподвижная фаза – диоксид кремния.

В работе [57] представлены результаты исследования зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя для полунасадочной и капиллярной колонок на основе парилена. Полунасадочная колонка представляла собой канал 180 × 230 мкм длиной 1 м, в котором были сформированы микростолбики размером 30 × 30 мкм.

Из представленных зависимостей видно, что и для поликапиллярной, и для полунасадочной колонок характерна более пологая правая ветвь кривой Ван-Деемтера, т.е. более широкий диапазон оптимальных скоростей газа-носителя, что позволяет увеличивать скорость подвижной фазы и, как следствие, скорость хроматографического анализа, без значительного уменьшения эффективности разделения. Установлено, что эффективность изученных поликапиллярной и полунасадочной колонок выше аналогичных капиллярных при аналогичных расходах газа-носителя.

Помимо описанных выше факторов, варьирование которых может быть использовано для оптимизации хроматографического процесса, необходимо отметить такой параметр, как объем вводимой пробы. Наименьшее количество пробы зависит от чувствительности используемого детектора. Наибольшее количество вводимой пробы определяется загрузочным пределом хроматографической колонки, то есть тем количеством вещества, которое можно ввести в колонку без ухудшения ее разделительных свойств. Из практики хроматографического анализа известно, что при вводе небольшого количества сорбата пики на хроматограмме имеют четкую гаусову форму (нормальное распределение) и хорошо разделены. Но при увеличении размера пробы происходит изменение формы хроматографического пика, что приводит к ухудшению разделения анализируемых компонентов. Это явление в хроматографии называют «перегрузка хроматографической колонки».

Сравнение традиционных и микрофлюидных капиллярных колонок показало [75], что при аналогичных размерах загрузочные характеристики данных колонок сопоставимы.

Сравнительная оценка загрузочных свойств поликапиллярных (2- и 4-канальные конфигурации, ширина канала –250 мкм) и монокапиллярных колонок (ширина канала варьировалась от 25 до 250 мкм) с неподвижной фазой полисилоксан подтвердила преимущество первых: размер пробы, который можно ввести в поликапиллярную колонку без достижения перегрузки, на порядок выше, чем аналогичная величина для монокапиллярной колонки [76]. В

первую очередь, величина загрузки обусловлена количеством неподвижной фазы в колонке. Стоит отметить, что в колонке с большим диаметром капилляра содержится больше неподвижной фазы, поэтому и перегрузка колонки произойдет при большем количестве вводимой пробы.

В работе [53] были исследованы загрузочные свойства полунасадочной и капиллярной микрофлюидных колонок с полидиметилсилоксаном в качестве неподвижной фазы. Установлено, что в капиллярную микрофлюидную колонку без перегрузки можно ввести 20 мкг додекана, а для полунасадочно колонки аналогичная величина составляет 30 мкг. Таким образом, поликапиллярные и полунасадочные (пилларные) колонки превосходят капиллярные микрофлюидные колонки по эффективности и загрузочной способности, что делает перспективным их применение для решения задач хроматографического анализа.

1.3. Способы формирования микроканалов на плоских пластинах

Изготовление микрофлюидных или МЭМС колонок включает следующие основные этапы:

- 1) формирование микроканала на плоской пластине;
- 2) герметизация пластины;
- 3) заполнение объема полученного микроканала сорбционным материалом или нанесение его на стенки микроканала.

В литературе в основном описаны приемы формирования микроканалов на пластинах из кремния или стекла.

1.3.1 Фотолитография

Фотолитография – метод формирования микрорельефных конструкций на плоских пластинах, который заключается в избирательном травлении поверхностного слоя с использованием защитной фотомаски [77, 78, 79]]. Это один из наиболее распространённых методов МЭМС технологий. Чаще всего

для реализации данного метода используется кремниевые или стеклянные [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88,89].

Фотолитографическое формирование микроканалов заключается в следующем.

1 этап – подготовка шаблона.

Фотошаблон – это стеклянная пластина или полимерная пленка, на которую нанесен рисунок микроканала с заданной конфигурацией и геометрией. Рисунок изготавливается из материала, не пропускающего УФ- или другой вид излучения излучение.

2 этап – перенос рисунка на поверхность пластины.

3 этап – нанесение слоя фоторезиста.

4 этап – облучение пластины УФ-излучением через шаблон, что приводит к переносу рисунка на фоторезист (Рисунок 15).

Для приготовления микрофлюидных колонок чаще применяется позитивный фоторезист [88, 90, 91], при этом для улучшения адгезии фоторезиста дополнительно осаждается подслоя функционального материала (например, диоксид кремния для кремниевых пластин) [92, 93].

Также подслоя может выполнять функцию маски, защищая поверхность кремниевой пластины от воздействия травящих веществ [94].

5 этап – травление с использованием растворов (жидкостное) и плазмы активного реагента (сухое).

Существуют две технологии травления:

- изотропная: скорость травления одинакова по всем направлениям
- анизотропная: скорость травления в одном направлении выше, чем в других.

Профиль поперечного сечения получаемого при травлении канала зависит от типа и параметров процесса травления [16].

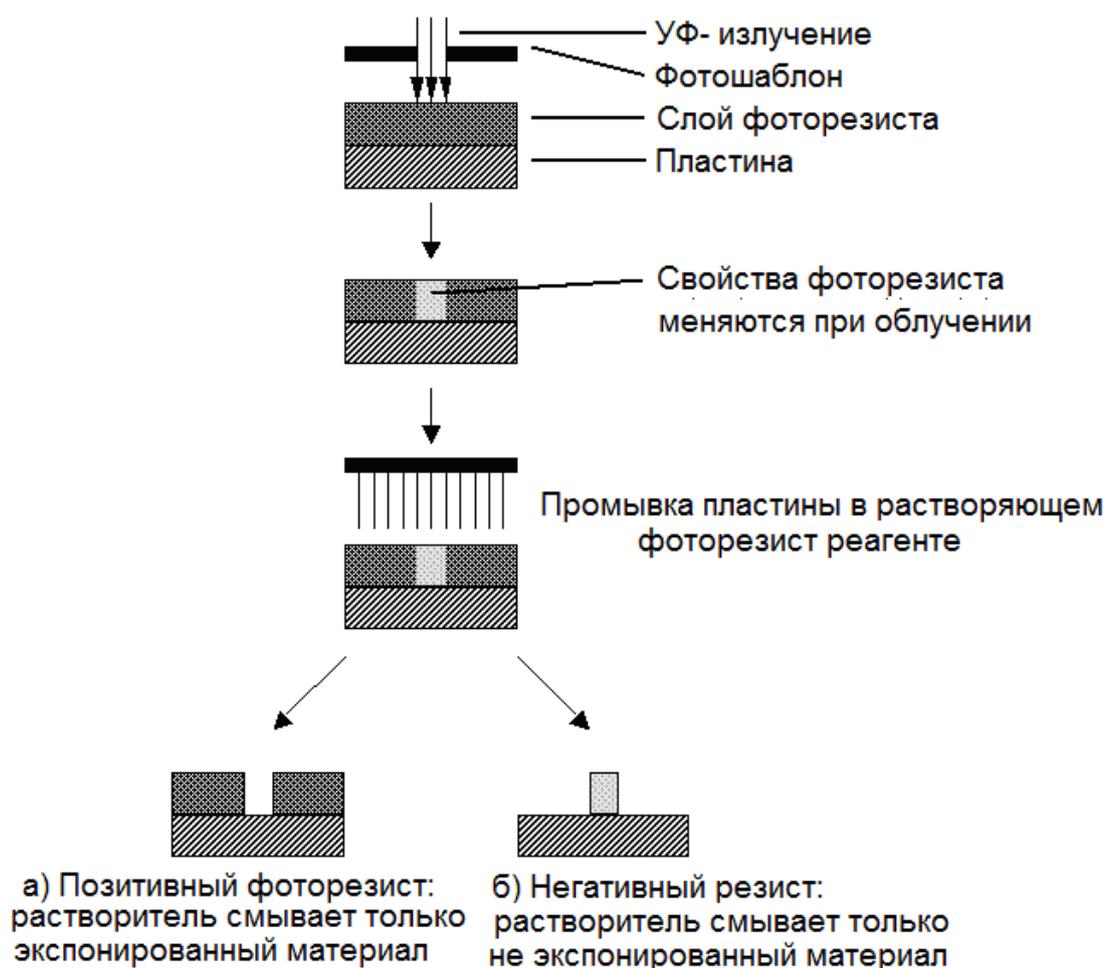


Рисунок 15 – Схема фотолитографического формирования микрорельефа на поверхности кремния

1.3.2 Жидкостное травление

Жидкостное (влажное) травление заключается в помещении пластины в раствор реагента, при этом область пластины, не покрытая фоторезистом, растворяется.

В качестве реагентов при травлении кремния используются:

- смеси кислот (плавиковая, азотная, уксусная) [16, 95, 96, 97, 98] для реализации изотропного варианта
- гидроксид калия или тетраметиламмония [16, 99, 100, 101, 102] для реализации анизотропного варианта.

Достоинством данного метода является простое оборудование и дешевые материалы. Но стоит отметить, что при осуществлении жидкостного травления

не удастся с достаточной точностью контролировать глубину канала и создавать каналы размером менее 10 мкм [103].

В работе [96] описано процесс травления с использованием смеси плавиковой, азотной и уксусной кислоты. При использовании смеси плавиковой, азотной (конц.) и уксусной кислот в соотношении 0,5:85,5:10 % об. и проведении процесса при 20°C в течение 67 минут получены каналы полукруглой формы с шириной 100 мкм и глубиной 10 мкм.

Для получения круглых каналов был использован подход [95], заключающийся в соединении между собой двух пластин с предварительно сформированными полукруглыми каналами. Соединение пластин можно провести по способам, представленным в [104, 105]. Стоит отметить, что при реализации данного способа возникает вероятность искажения формы капилляра из-за того, что исходные каналы на различных участках связываемых пластин могут отличаться по ширине. Причем даже если ширина каналов одинакова, при соединении пластин может наблюдаться их сдвиг друг относительно друга.

Формирование круглых каналов внутри кремниевой пластины можно осуществить с использованием «технологии скрытых каналов» (*buried channel technology или BCT*) [95, 106], которая заключается в следующем (Рисунок 16).

Шаг 1 – нанесение на кремниевую пластину маски из нитрида натрия путем химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Шаг 2 – формирование прямоугольного канала шириной 4 мкм путем реактивного ионного травления (п. 1.3.3).

Шаг 3 – повторное нанесение нитрида кремния, в том числе на стенки и дно сформированного ранее канала

Шаг 4 – удаление маски со дна канала.

Шаг 5 – жидкостное травление с использованием водной смеси плавиковой и азотной кислот, затем промывание водой.

Шаг 6 – удаление маски.

Шаг 7 – внесение в капилляр слой материала (оксид кремния, нитрид кремния или полисилоксан), задача которого не только покрыть стенки канала, но и закрыть его (Рисунок 17).

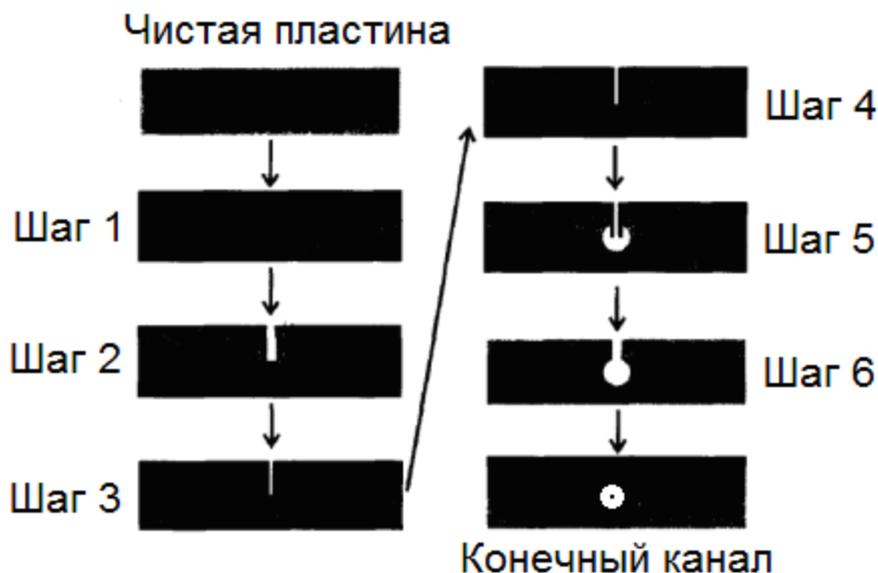


Рисунок 16 – Схема формирования микроканала по методу ВСТ

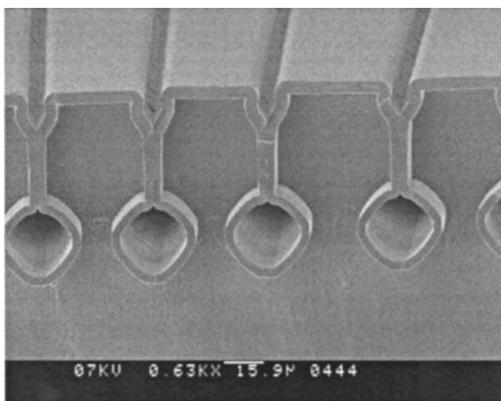


Рисунок 17 – Изображение сечения колонки, полученной по методу ВСТ

Стоит отметить, что форма получаемого методом ВСТ канала отлично от круглой, что связано с накоплением продуктов травления внутри канала и уменьшением в нем концентрации активного вещества [107].

1.3.3 Сухое травление

Реактивное ионное травление (РИТ) – вид травления, при котором пластина кремния подвергается воздействию плазмы травящего вещества [108]. При этом на поверхности пластины находится фоторезист, который не подвержен воздействию плазмы.

Реактивный газ подбирается в зависимости от химической природы материала пластины, например, для кремния наиболее часто используется хлор или фторсодержащая плазма [109], при этом травление будет изотропным.

Для анизотропного травления используют **глубокое реактивное ионное травления** (DRIE) [110], отличающееся тем, что в ходе процесса происходит пассивирование боковых стенок канала и преимущественно идет травление дна канала.

Криогенный процесс сухого травления [109] предусматривает боковую пассивацию за счет воздействия плазмы из газообразного кислорода и образования пленок оксида кремния. Данный процесс проводят при температуре минус -100°C , что вызывает трудности в использовании фоторезистов, связанные с их растрескиванием, а также может приводить к формированию дефектов на пластине за счет перепада температур между подложкой и плазмой.

Bosch процесс [111, 112, 113, 114] основан на чередовании сухого травления с использованием плазмы гексафторида серы и плазменной пассивацией поверхности газом-прекурсором (гексафторпропилен или октафторциклобутан). По сравнению с жидким травлением сухое травление позволяет получать каналы с высокой воспроизводимостью их размеров, в том числе до 10 нм, и более вариативным расположением на поверхности пластины, однако, требует а требует дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала.

При реализации большинства описанных выше методов на пластине кремния формируется открытый канал. Для использования данных микрорельефных конструкций в качестве хроматографических колонок

образовавшийся канал необходимо закрыть. Это можно осуществить путем анодного связывания кремниевой пластины со стеклянной пластиной, как правило из пирекса или кремния [90, 92, 94, 104, 105, 115, 116]] за счет воздействия высокой температуры (200-500°C) и внешнего электрического поля.

1.3.4 Аддитивные технологии

Для формирования микрорельефных конструкций, которые могут стать основой микрофлюидных газохроматографических колонок, в настоящее время все большее распространение получают аддитивные технологии (АТ). Большой ассортимент возможностей 3D печати и материалов позволяет использовать несколько технологий для одной цели, но каждая отличается в габаритной точности, качестве получаемой поверхности и требованиям по пост-обработке [117]. Всё разнообразие АТ можно классифицировать по используемым материалам, производственным возможностям, сценарию использования (функционалу), внешнему виду изделий (Рисунок 18) [118].

К методам фотополимеризации относят:

- SLA (сокращенно от Stereolithography – стереолитография);
- DLP (сокращенно от Digital Light Projection – цифровая светодиодная проекция);
- CDLP (сокращенно от Continuous Direct Light Processing – непрерывная печать цифровым проектором).

Фотополимеризация происходит, когда раствор полимера просвечивается лазером определённой длины, выполняя сшивку молекул.

Материалами, используемыми в SLA, являются фоточувствительные терморезактивные полимеры, которые поступают в жидкой форме [119].

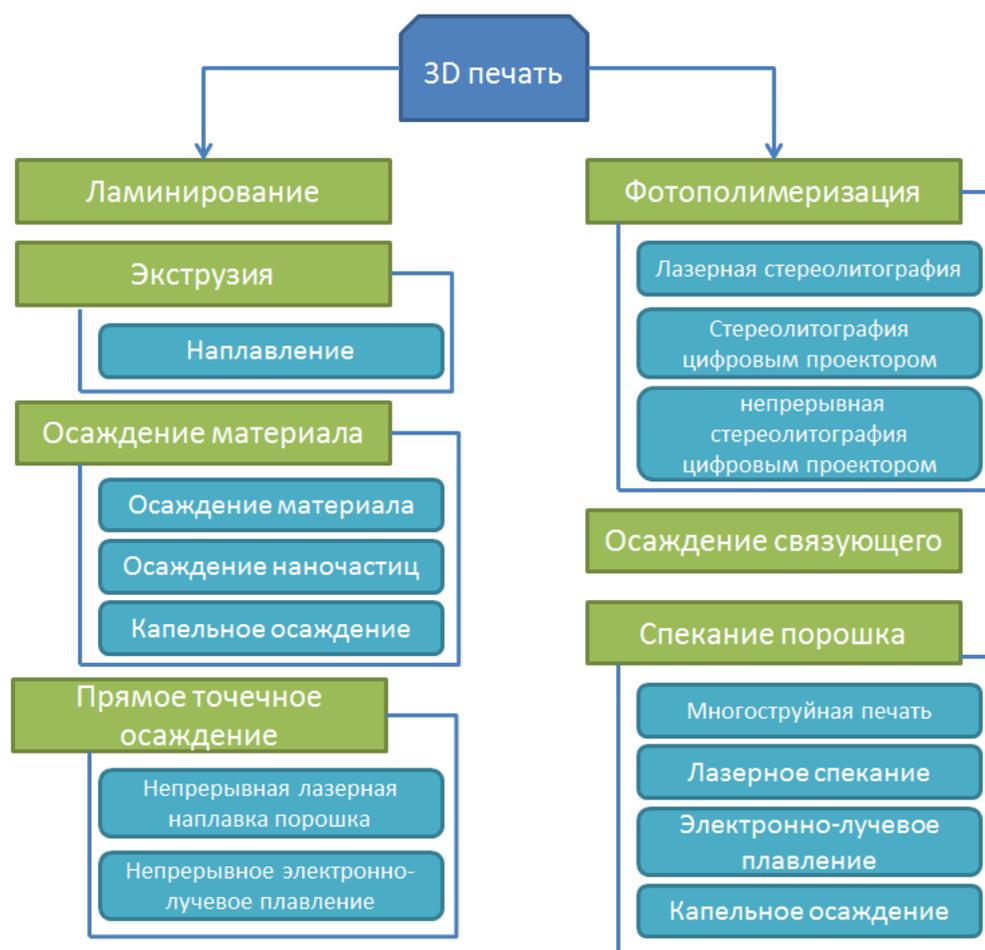


Рисунок 18 — Основные технологии 3D печати

SLA имеет множество общих характеристик с технологией DLP, и их можно рассматривать как равные. Отличием является то, что в DLP, вместо УФ луча, используется проецирование слоя цифровым проектором. Процесс можно разделить на 4 стадии (Рисунок 19) [120].

1. Платформа сборки помещается в резервуар жидкого фотополимера.
2. Под действием УФ-излучения происходит сшивка полимерного материала.
3. После завершения сшивки слоя платформа сдвигается, специальное лезвие корректирует участок проходя через всё поле печати. Процесс повторяется до полного создания объекта.
4. Если требуются высокие механические и термические свойства деталь дополнительно удерживают под УФ светом до полного затвердевания.

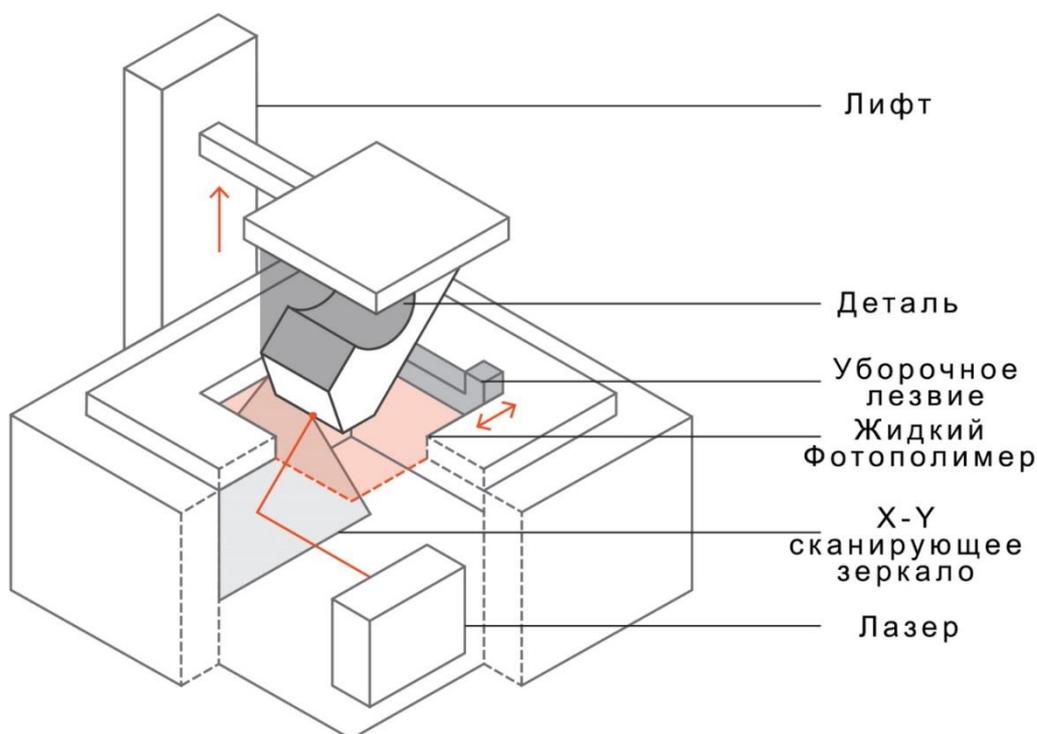


Рисунок 19 – Классическая стереолитография снизу-вверх

Процесс фотополимеризации является необратимым, и нет возможности превратить части SLA в их жидкую форму: при нагревании будет протекать процесс горения, а не плавления, что обусловлено химической природой используемых полимерных материалов..

Напечатанные при помощи SLA детали имеют изотропные механические свойства. Это связано с тем, что после прохождения лазера слой не полностью полимеризуется, таким образом новый слой схватывается с предыдущим и практически полностью затвердевает. Процесс продолжается даже после окончания печати, поэтому рекомендуют дополнительно облучать УФ излучением (можно на солнце, но кратковременно).

В SLA применяются реактопласты, поэтому изделия, полученные этим методом, обычно довольно хрупки, по сравнению с изделиями, созданными FDM и SLS (термопласты). Исходя из этого SLA больше применяют для разработок прототипов.

изогнутые геометрии, а большая высота позволяет производить детали быстрее и дешевле [4, 17, 21]

Деформирование является одним из наиболее распространенных проблем с FDM. Это связано с уменьшением размеров изделия при затвердевании, при этом разные части изделия охлаждаются с разной скоростью, и подобное дифференциальное охлаждение вызывает нарастание внутренних напряжений. Для предотвращения данных проблем более точным контролем температурного режима в системе и совершенствованием инструментального обеспечения процесса [122]. На деформацию также влияет дизайн конечного изделия:

Дизайн также влияет на деформацию: большей деформации подвергаются большие плоские области и тонкие выступающие элементы (зубцы вилки). Решение данной проблемы заключается в добавлении поддерживающего материала на краю тонкой детали. Острые углы деформируются чаще, чем округлые формы. Поверхности, нанесенные на подложку, обычно имеют более низкое качество, чем остальная часть детали.

Различные материалы более восприимчивы к деформации: ABS (АБС-пластик – термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом), как правило, более чувствительна к деформации по сравнению с PLA (ПЛА – полилактид – полимер на основе молочной кислоты) или PETG (ПЭТГ – полиэтилентерефталатгликоль) из-за более высокой температуры стеклования и относительно высокого коэффициента теплового расширения.

Хорошая адгезия между нанесенными слоями очень важна для частей FDM. Когда расплавленный термопласт экструдирован через сопло, он прижимается к предыдущему слою. Высокая температура и давление переплавляют поверхность предыдущего слоя и позволяют связывать новый слой с ранее отпечатанной частью.

FDM имеет самую низкую точность измерения и разрешение по сравнению с другими технологиями 3D-печати, поэтому он не подходит для деталей со сложной геометрией.

К технологиям лазерного спекания относят:

- SLS (сокращенно от Selective Laser Sintering – селективное лазерное спекание);
- DMLS (сокращенно от Direct Metal Laser Sintering – прямое лазерное спекание металлов),
- SLM (сокращенно от Selective Laser Melting – селективное лазерное плавление).

Лазер селективно спекает гранулы термопластика или металлического порошка, образуя деталь слой за слоем. SLS используется для пластмасс, DMLS и SLM для металла. Все они позволяют изготавливать детали с высочайшей точностью (SLS $\pm 0,3$ мм, SLM и DMLS $\pm 0,1$ мм). В процессе лазерного спекания можно выделить следующие стадии (Рисунок 21) [123]:

1. Нагрев ёмкости для порошка и платформы. Небольшое лезвие наносит слой порошка из ёмкости на платформу.
2. Лазер сканирует контур слоя и селективно спекает порошок.
3. Когда сканирование слоя завершено, платформа опускается вниз и лезвие покрывает платформу тонким слоем порошка заново. Процесс повторяется до полного формирования изделия.

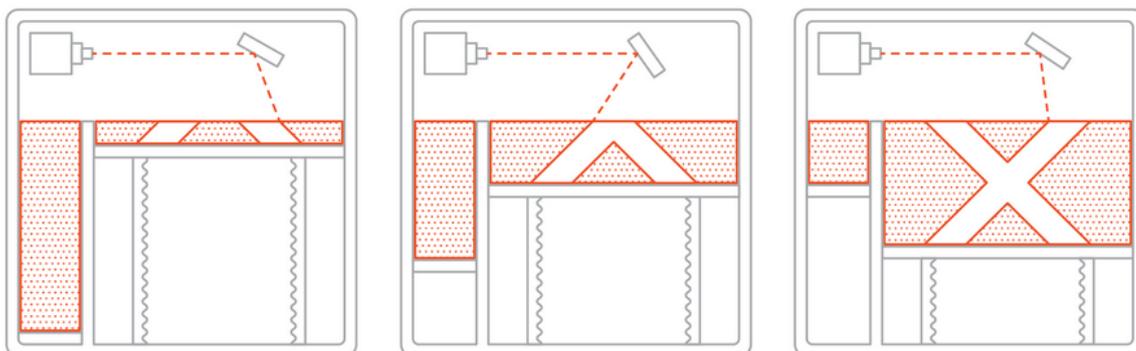


Рисунок 21 – Процесс лазерного спекания

После печати, изделие полностью погружено в неиспользованный материал в виде порошка. До извлечения детали порошок и изделие охлаждаются (длительный процесс, до 12 часов). Затем детали очищают сжатым воздухом или другим способом для подготовки к дальнейшей пост-обработке. Оставшийся порошок может быть собран и использован в дальнейшем.

Главным преимуществом лазерного спекания пластмасс (SLS процесс) является отсутствие необходимости в поддерживающих материалах, так как гранулы пластмассы уже являются достаточной опорой для изделия. Это позволяет создавать изделия с геометрией, которую невозможно получить обычным способом.

SLM и DMLS процессы имеют много общего между собой. Они используют лазер для спекания гранулированного порошка, расплавляя и связывая металл слой за слоем. Различие заключается в основе процесса соединения частиц. SLM использует металлические порошки с одной температурой плавления, когда в DMLS может применяться сразу много материалов с разными точками плавления. Однако в работе Chao Wei и Lin Li представлен модифицированный процесс SLM, в котором помимо основного распределительного элемента отдельно добавлены головки для осаждения различных металлических порошков. Таким образом это также позволило печатать изделие, состоящее сразу из нескольких металлов [124].

Однако, в отличие от SLS, после окончания печати деталь прикреплена к основанию при помощи поддерживающих структур, состоящих из того же материала, что и деталь, и препятствующая искривлению и деформации детали из-за высоких температур. Отделяют детали посредством механической обработки.

Высота слоя зависит от свойств металлического порошка (текучести, гранулометрического состава, насыпной плотности и др.). Погрешность достигает предела в ± 0.1 мм.

После печати при помощи SLM и DMLS изделие имеет изотропные механические и тепловые свойства. При этом присутствует довольно маленькая пористость (менее 0.2 – 0.5%). Изготавливаемые детали более твёрдые, прочные и гибкие, чем те части, которые изготавливаются традиционными методами. Однако они более подвержены усталости [125].

В процессе изготовления, деталь располагают под углом, чтобы минимизировать вероятность деформирования и максимизировать прочность части в критических направлениях, но это приводит к увеличению поддерживающего материала. Деформации также устраняются путём случайного спекания – алгоритма обработки слоя печати. Также для уменьшения стоимости и оптимизации деталей применяют алгоритмы топологической оптимизации.

Удаление поддерживающих структур из порошка и металла может быть затруднительным. Для внутренних каналов детали больших чем 8 мм желательно использовать не круглое, а угловатое поперечное сечение, оно позволяет отказаться от поддерживающего материала.

Поддерживающие структуры удаляют механической обработкой. Также используют станки с ЧПУ для точного создания отверстий и каналов, покрытие изделий слоями других металлов, полировку, микромеханическую обработку. Все эти и другие методы позволяют сделать поверхность лучше и даже увеличить усталостную прочность металла [126]

В технологии VJ (сокращенно от Binder Jetting – струйная печать связующим веществом) связующее вещество селективно осаждается на порошок, соединяя гранулы, образуя сплошную деталь слой за слоем. В основном в качестве материалов используют металлы, песок, керамику в порошковом виде.

Процесс также происходит в несколько стадий (Рисунок 22):

1. Небольшое лезвие наносит тонкий слой порошка на платформу;
2. Держатель со струйными соплами (как в 2D принтерах) передвигается по платформе, выборочно нанося капельки связывающего

реагента (клея), которые соединяют порошковые частицы вместе. Помимо клея могут наноситься и цветные чернила. Размер каждой капельки в диаметре порядка 80 микрометров, таким образом достигается хорошее разрешение;

3. Платформа движется вниз и лезвие наносит новый слой порошка. Процесс повторяется до полной печати изделия;

4. После печати изделие оставляют в порошке на некоторое время, чтобы дать зафиксироваться связующему. Затем остаточный порошок выдувают воздухом под давлением.

ВJ используется в различных приложениях, включая производство цветных изделий и макетов, производства больших форм для литья из песка и производства недорогих металлических изделий [127].

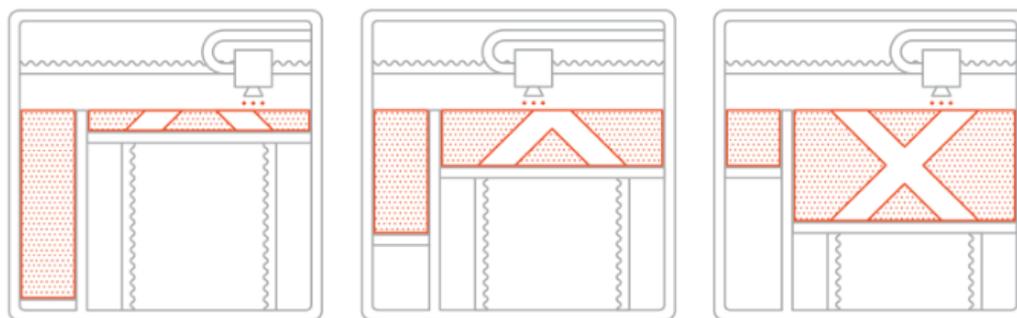


Рисунок 22 — Процесс осаждения связующего

Преимуществом технологии является то, что печать выполняется при комнатной температуре. Это означает отсутствие размерных искажений и деформаций из-за тепловых эффектов. Сама тепловая обработка происходит на стадии пост-обработки, которую выбирают в зависимости от материала и связующего компонента. Например, для металла после склейки применяют тепловую обработку. Порошок спекают в течение необходимого времени при высокой температуре. Так как спекание производится в результате воздействия тепла на все изделие сразу, исключается возможность создания внутренних напряжений, что позволяет печатать изделия с тонкими стенками. Изделия из песка после печати сразу готовы к применению [128].

Высота слоя зависит от материала: от 50 микрон для металлов и 400 микрон для изделий из песка.

Объём рабочей зоны принтеров, использующих данную технологию обычно довольно таки большой (до 2200 x 1200 x 600 мм), что позволяет производить много деталей одновременно.

Для метода ВJ также характерно отсутствие поддерживающих структур. Окружающий порошок и гранулы обеспечивают необходимую поддержку, это обеспечивает возможность использования всего объёма рабочей зоны для печати, что позволяет изготавливать изделия партиями. Все деформации, которые могут появиться на детали бывают из-за неправильной пост-обработки.

Печать металлом при помощи ВJ в несколько раз экономичнее других способов трёхмерной печати металлами, однако изделия имеют невысокие механические характеристики, сравнимые с тем, что получают путём литья в форму.

Осаждение материала – это аддитивный процесс, схожий с процессом 2D печати. Печатная головка дозирует капли фоточувствительного материала, который застывает под ультрафиолетовой лампой, создавая изделия послойно (Рисунок 23). Используемыми материалами являются термореактивные фотополимеры в жидкой форме [129].

При помощи MJ (сокращенно от Material Jetting) создаются изделия с очень гладкой поверхностью. Также есть возможность печатать сразу несколькими материалами. Это делает MJ очень привлекательной технологией для создания визуальных прототипов.

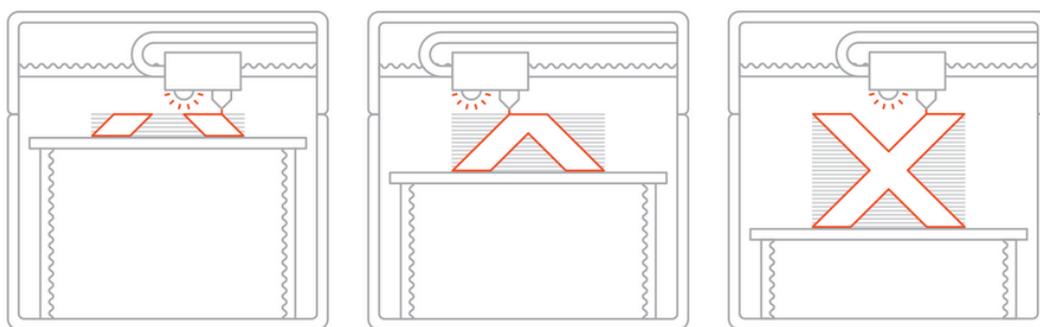


Рисунок 23 — Процесс печати осаждением материала

Осаждение материала и изготовление изделия происходит в несколько этапов.

1. Жидкая смола нагревается до температуры в 30-60°C для достижения необходимой вязкости.

2. Печатная головка перемещается по платформе, выпрыскивая сотни мелких капель фотополимера в нужные места.

3. Ультрафиолетовый источник света, прикрепленный к печатной головке, засвечивает осажденный материал, делает его твердым. Таким образом завершая изготовление слоя.

4. После завершения печати слоя, платформа сдвигается вниз и процесс повторяется.

В отличие от большинства других технологий 3D печати, MJ выкладывает материал по-разному. Множество печатных головок на носителе осаждают материал на всю поверхность за один проход. Это позволяет различным головкам распределять различные материалы, создавая изделие из нескольких материалов; делать изделие цветным, создавать растворимые поддерживающие структуры.

Механизм фиксации и затвердевания материала не имеет никаких особенностей за исключением отсутствия необходимости дополнительной засветки после печати, как в SLA процессе [130].

В MJ почти все параметры процесса устанавливаются изготовителем, как и высота слоя, различная для каждого материала из-за физических свойств. Обычная высота слоя составляет 16-32 микрона. Это одна из самых точных технологий 3D печати, в которой погрешность составляет 0.02-0.1мм. При печати почти не возникает деформаций и искажений, так как температура фотополимера близка к комнатной.

Примечательно, что использование разных материалов позволяет получить дополнительные возможности, например:

1. Печать изделия сразу всеми печатными головками для увеличения скорости изготовления;

2. Печать конкретных частей изделия разными материалами, например создание мягких кнопок на твёрдом корпусе;

3. Возможность смешивать фотополимеры для создания композиций.

Ориентация детали при печати с помощью MJ также важна, как в FDM и SLA, так как позволяет сократить количество поддерживающего материала.

Каждый процесс 3D-печати имеет свои преимущества и ограничения, и каждый из них более подходит для определенных приложений, чем другие.

Выбор необходимого типа 3D печати может осуществляться по следующим критериям: материал; функция изделия; внешний вид изделия; производственные возможности и точность, высота слоя; цена. [131]

Материалы, в общем, представлены порошками или смолами. Полимеры и металлы – это главные группы материалов, хотя доступна печать и из других материалов (композиты, керамика, кевлар, песок и др.). Полимеры представлены термопластами и терморектопластами.

Выбор метода зависит от используемого материала (Рисунок 24) и требуемого от изделия функционала (Рисунок 25).

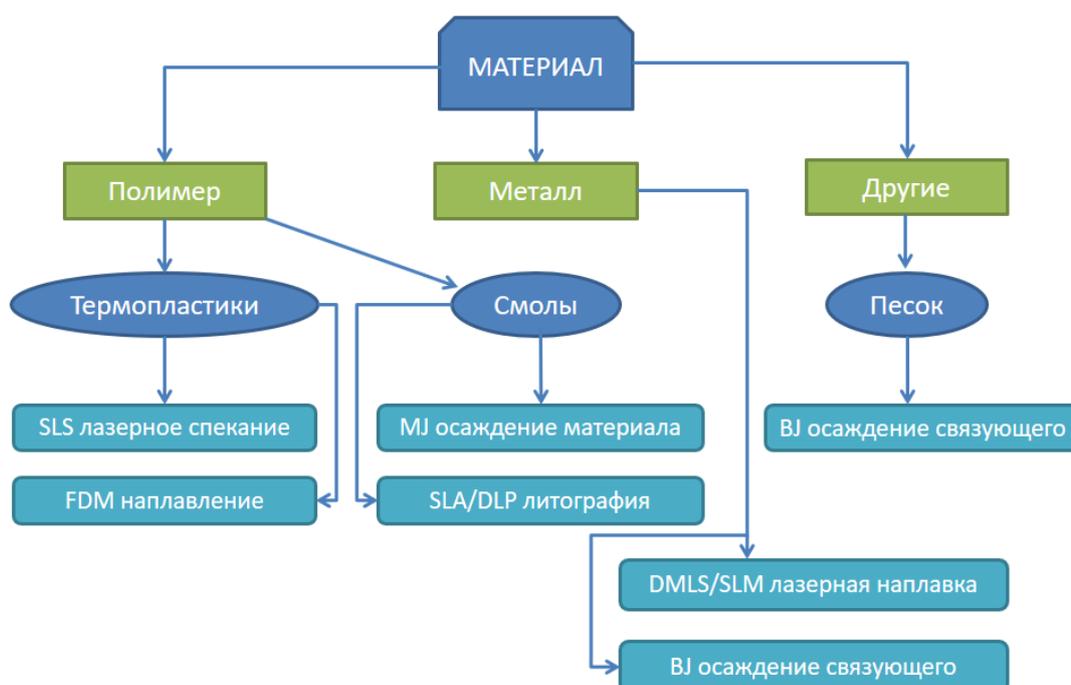


Рисунок 24 – Выбор процесса по материалу

Термопластики чаще всего используют для изготовления конечных деталей, так как они обладают хорошими механическими свойствами, высокой ударопрочностью, абразивной и химической стойкостью. Более того, могут быть дополнены углеродом, стеклом, или другими добавками для улучшения физических свойств. Наиболее часто используются: нейлон; PEI-полиэфиримид; ASA – сополимер акрилового эфира, стирола и акрилонитрила.

Терморектопласты используются там, где важен внешний вид изделия, поверхность, получаемая при помощи данных материалов гораздо более гладкая. Конечные изделия из терморектопластов хрупкие и жёсткие [118]

Металлы позволяют печатать детали с великолепными механическими свойствами, а также выдерживающие высокие температуры. Используя DMLS/SLM процессы, создаются детали с высокими механическими свойствами и малыми погрешностями, а используя ВJ процесс, печать получается не настолько качественной (низкие показатели модуля Юнга), но до десяти раз дешевле и появляется возможность печатать более крупные объекты.

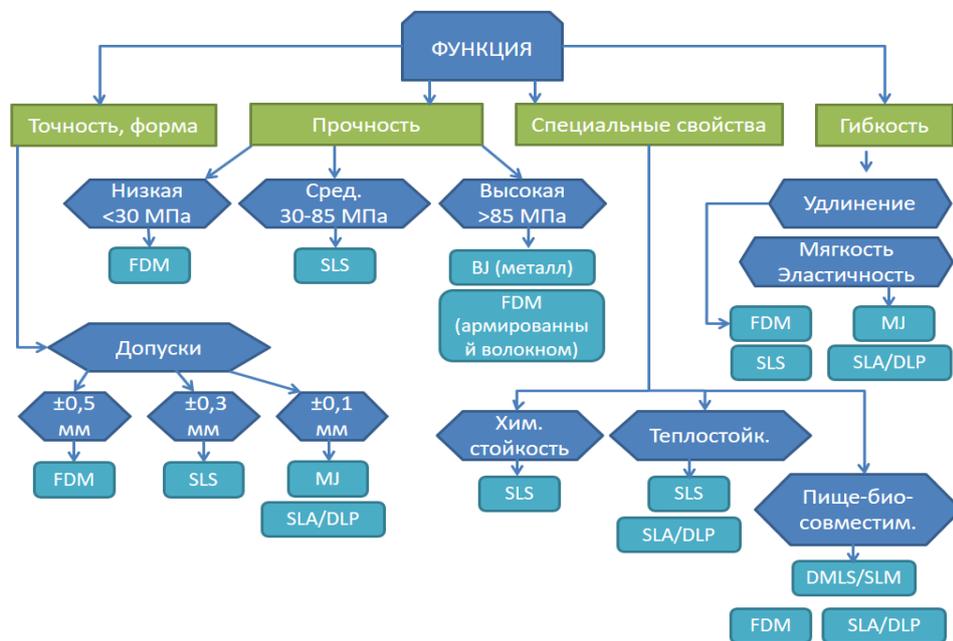


Рисунок 25 – Выбор технологии в зависимости от функции изделия

ВJ позволяет печатать не только металлами, но и широким спектром других материалов, достаточно лишь того, чтобы те были в порошковом

состоянии. Наиболее широко в данном процессе используются песок и керамика. ВJ позволяет печатать изделие во всех цветах.

Исходя из выбранной технологии, напечатанное изделие может иметь анизотропию свойств (как в случае печати методом FDM), что следует учитывать на стадиях дизайна и расположения модели в зоне печати [118]

К тому же, практически после любого процесса 3D печати изделие необходимо дополнительно обработать. Конкретный способ обработки зависит от типа печати и требуемых свойств поверхности и самого изделия. Это может быть отжиг, затирка, механическая обработка, покраска, лакирование, виброполировка, заполнение пустот, клейка и др. [132].

1.4 Методы создания слоя неподвижной фазы в газохроматографических колонках

Среди методов формирования сорбционного слоя в канале хроматографической колонки, в том числе микрофлюидной, можно выделить следующие приёмы:

- заполнение всего объема колонки сорбционным материалом (насадочные и микронасадочные газохроматографические колонки);
- нанесение слоя сорбента на стенки капилляра (открытые капиллярные колонки для газо-абсорбционной хроматографии);
- нанесение пленки неподвижной жидкой фазы (чаще всего какого-либо полимерного материала) на стенки капилляра (открытые капиллярные колонки для газо-жидкостной хроматографии);

Выбор метода от следующих факторов:

- какой тип разделительной среды необходимо получить,
- для решения какой аналитической задачи предназначена данная хроматографическая колонка,
- в каких условиях она будет эксплуатироваться.

1.4.1 Нанесение жидких фаз

Среди методов нанесения пленок (тонких слоев) неподвижных жидких фаз (НЖФ) на внутреннюю поверхность капилляров как в традиционных хроматографических колонках, так и в микрофлюидных можно выделить статические и динамические [133]. В большинстве работ, посвященных газо-жидкостному варианту микрофлюидных колонок, в качестве НЖФ использованы полидиметилсилоксан (ПДМС) [99, 134, 92, 94, 114, 24, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141].

Наиболее простым способом является статический способ низкого давления, который включает следующие этапы (Рисунок 26).

Этап А.

Заполнение колонки раствором полимера в летучем растворителе (например, ПДМС в дихлорметане). Концентрации при растворении полисилоксановой НЖФ дихлорметаном могут находиться в пределах от 0,1 до 0,5 % масс., благодаря чему на стенках каналов образуются пленки толщиной 0,2-0,5 мкм. К полученной смеси добавляют 0,1 % (от массы НЖФ) дикумилпероксида в качестве инициатора радикальной полимеризации.

Этап В.

Колонка помещается в термостат при температуре на несколько градусов ниже температуры кипения используемого растворителя. В случае дихлорметана эта температура составляет 40°C.

Входной конец колонки присоединяется к вакуумному насосу, после чего летучий растворитель испаряется, а полимер остается в виде пленки на поверхности колонки [142].

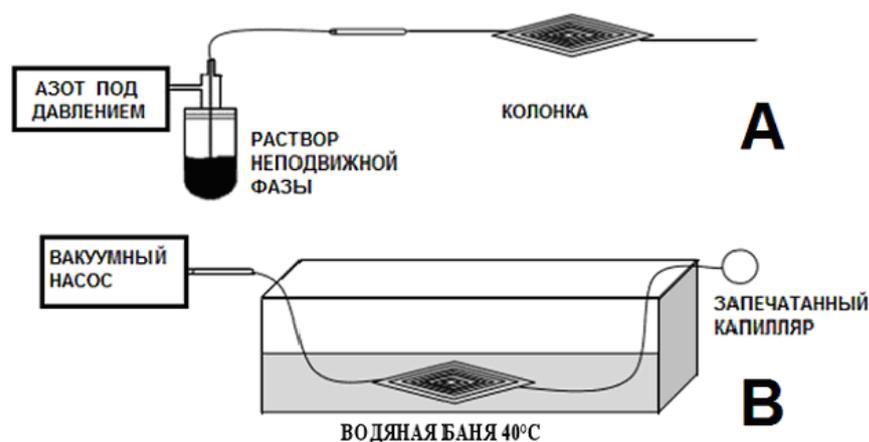


Рисунок 26 – Схема статического метода низкого давления формирования тонкого слоя НЖФ на стенках капилляра микрофлюидной колонки (пояснения в тексте)

В работах [143, 144, 145, 146, 147, 148] рассматриваются особенности данного метода при варьировании НЖФ и условий нанесения.

Динамический метод нанесения НЖФ основан на пропускании раствора НЖФ через колонку под давлением инертного газа. В некоторых вариантах вместо раствора используется «пробка» НЖФ, по мере прохождения которой на стенках капилляра остаётся плёнка, толщина слоя НЖФ зависит от скорости пробки и концентрации полимера в растворе пробки.

После выхода пробки из колонки или окончания пропускания раствора остатки растворителя удаляются газовым потоком [94, 149, 150].

Стоит отметить, что и статические, и динамические способы нанесения пленки НЖФ осуществляются после герметизации канала.

1.4.2 Нанесение твердых неподвижных фаз

Использование полимерных пленок в качестве НФ не всегда приемлемо. Например, для разделения легких углеводородов необходимо использование твердых сорбентов.

Заполнение капилляра углеродными молекулярными ситами под действием вакуума описано в работах [151, 152]. Данный процесс, как и описанные выше, реализуется после закрытия канала на пластине.

Однако существуют ряд приемов, позволяющих сформировать адсорбционный слой до начала процедуры анодного связывания путем функционализации поверхности кремния.

Работа [153] описывает создание колонок (1 метр длиной, 160 мкм × 250 мкм) с пористым слоем сорбента на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Процесс приготовления включает формирование каналов посредством травления поверхностного слоя кремниевой пластины (Рисунок 27) и выращивание слоя УНТ непосредственно внутри колонки на дне ее каналов через каталитическое осаждение из паров газа. В качестве катализатора процесса выступают молибден и кобальт [154].

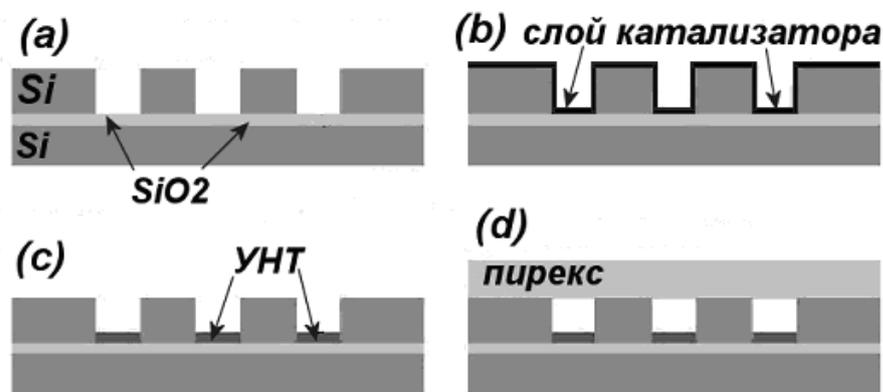


Рисунок 27 – Схема создания капиллярных микрофлюидных колонок с пористым слоем на основе УНТ (пояснения в тексте)

Этапы создания:

- а – формирование каналов травлением;
- б – нанесение каталитического слоя на поверхность колонки (ацетатный раствор помещается в каналы и сушится при температуре 400°С);
- с – формирование слоя УНТ (нагревание пластины до 800°С ввод паров этанола под давлением);

d – закрытие каналов колонки пластиной пирекса через анодное связывание.

Аналогичный способ формирования адсорбционного слоя описан в [82, 155]. Колонки с УНТ в качестве сорбента позволяют разделять линейные алканы C6 – C14 [153, 155] и кислородсодержащие соединения [82]. Максимальная достигнутая эффективность разделения на них составляет 2500 т.т./метр для колонок с габаритами 1 метр, 160 × 250 мкм [153].

Однако при реализации данной технологии сорбентом покрывается только одна из четырёх граней прямоугольного канала колонки.

В работах [47, 156] описаны приемы модификации поверхности канала золотом. Этот процесс включает в себя следующие этапы, аналогичные перечисленным выше, но в рассматриваемом случае формирование пленки золота происходит путем электроосаждения с последующей модификацией слоя золота тиольными группами. Предложено два способа селективного электроосаждения золота: однолегированный (Рисунок 28) и двухлегированный (Рисунок 29).

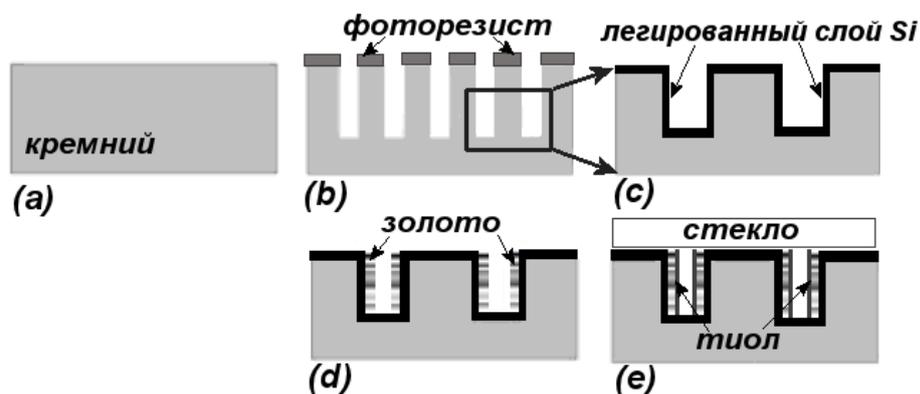


Рисунок 28 – Процесс изготовления микрофлюидной колонки с использованием однолегированного метода нанесения слоя золота (пояснения в тексте)

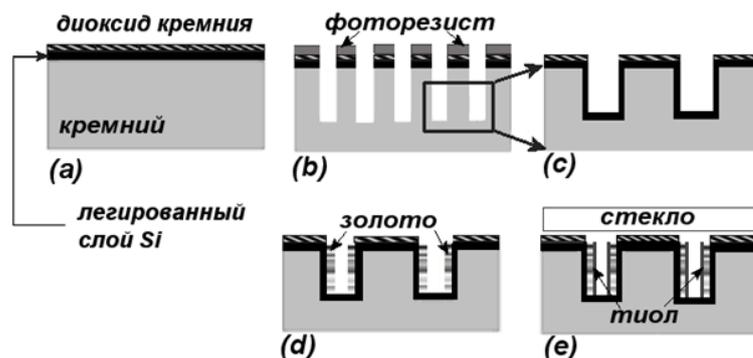


Рисунок 29 – Процесс изготовления микрофлюидной колодки с использованием двухлегированного метода нанесения слоя золота (пояснения в тексте)

При реализации однолегированном способа [46] происходит следующее:

- a, b – формирование микроканалов;
- c – легирование поверхности каналов фосфором (10 часов при температуре 950°C),
- d – электроосаждение золота при температуре 55°C на вертикальные стенки каналов,
- e – герметизация канала путем анодного срачивания, модификация слоя золота тиолом.

Двухлегированный способ нанесения золота [47] заключается в следующем:

- a – легирование поверхности кремния фосфором в течение 10 часов при температуре 950°C и осаждение оксида кремния плазменно-химического осаждения из паровой фазы,
- b – формирование каналов,
- c – повторное легирование в течение 10 часов при температуре 950°C ,
- d – электроосаждение золота,
- e – герметизация канала путем анодного срачивания, модификация слоя золота тиолом.

Модифицирование слоя золота тиольными группами проводится путем заполнения канала раствором октадецилтиола в гексане, герметизации и выдержки при комнатной температуре в течение 40 часов.

Перечисленные методы нанесения позволяют получать колонки с высокой эффективностью и близкие по своим свойствам. Двухлегированный метод способен обеспечить эффективность до 7300 т.т./м против 5400 т.т./м для колонки, приготовленной по однолегированному методу. Данное различие связано со степенью покрытия канала неподвижной фазой.

Для повышения разделительных свойств колонок предложено дополнительно модифицирование пластины пирекса октадецилтрихлорсиланом [157]. Кроме того, известно, что слой золота может быть модифицирован для придания ему различных химических свойств. К примеру, модифицирование 6-меркаптогексанолом-1 позволяет успешно разделять на полученной колонке полярные соединения, такие как средние спирты (C4 – C9).

Существуют уникальные методы формирования сорбционного слоя в микрофлюидных колонках, не имеющих аналогов в классической газовой хроматографии, например, распылении материалов различной химической природы (диоксида кремния [158, 159], Ni/Ti [160], оксида алюминия [161, 162], графита [163], оксидов магния [164, 165] и титана [166, 167]) над пластиной с готовыми капиллярами.

Приготовление микрофлюидных колонок данным методом заключается в следующем (Рисунок 30): наносят фоторезист на пластину (а), формируют микроканалы методом РИТ(б), распыляют диоксид кремния (с), удаляют фоторезист с пластины с помощью ацетона (d), герметизируют пластину путем анодного сращивания (е).

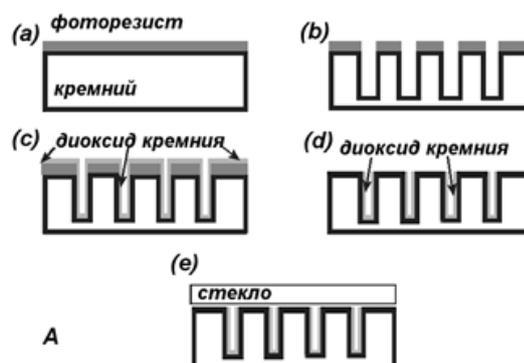
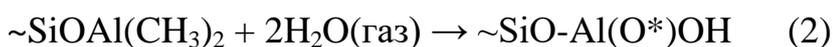


Рисунок 30 – Схема получения микрофлюидных колонок методом распыления (пояснения в тексте) [168]

Эффективность полученных таким способом капиллярных микрофлюидных колонок достигать 2500 т.т./м при разделении легких углеводородов на диоксиде кремния, 5000 т.т./м. [168] при использовании пилярных колонок с диоксидом кремния, 4500 т.т./м. при использовании пилярных колонок с оксидом алюминия [169].

Ещё один подход к формированию сорбционных слоев в микроканалах заключается в осаждении соответствующих оксидов или их предшественников из жидкой [51] или газовой фазы [91].

Работа [91] получение слоя оксида алюминия по методу атомно-слоевого осаждения (АСО) в газовой фазе, который заключается в последовательных химических реакциях между паром и твердым веществом [170]. Формирование оксидного слоя в этом случае описывается следующими химическими реакциями:



Гидроксильная группа на поверхности позволяет проводить поэтапное наращивание сорбционных слоев путем многократного повторения циклов «осаждение – продувка инертным газом». В конце поверхность пленки оксида и стекла дезактивируют хлордиметилотдадецил силаном. Эффективность полученных таких колонок достигает 4200 т.т./м.

Также при создании микрофлюидных колонок широко используется золь-гель технология формирования слоя диоксида кремния [171, 172, 173, 174, 175].

В качестве сорбентов также могут быть использованы органические полимерные материалы. Например, в работе [57] описана процедура получения в качестве НФ для микрофлюидных колонок плёнок парилена путём осаждения из газовой фазы при низком давлении (Рисунок 31), включающая стадии формирование каналов внутри пластины (а), нанесение пленки парилена С(б), герметизации путем анодного связывания (с).



Рисунок 31 – Схема создания микрофлюидной колонки с использованием парилена в качестве НФ (пояснения в тексте)

Прекурсорами в данном процессе служат димеры парилена С (хлор замещенные п-циклофаны). В качестве модифицирующего агента используют поли-аминометил-[2,2]-парациклофан. Так как для получения пленки требуется преобразовать стабильные димеры в мономеры, способные выстраиваться в полимерные цепи, то димеры парилена С и модифицирующего агента сублимируют в вакууме при температуре 130-180°C. Паровая фаза поступает в камеру пиролиза, нагретую до 690°C, где и происходит распад димеров на радикалы, которые затем поступают в рабочую камеру, находящуюся при пониженной температуре, где происходит осаждение полимера на пластины. Плёнку наносят отдельно на кремниевую пластину с протравленными каналами и отдельно на пластину пирекса, после чего их склеивают.

1.4.3 Синтез монолита в капиллярах

Среди современных способов создания сорбционных слоев внутри хроматографической колонки можно выделить процессы синтеза монолитных сред, представляющих собой единый блок пористого материала [176]. Монолит обычно синтезируется непосредственно внутри колонки и заполняет собой весь внутренний объем капилляра. За счет наличия макропор (которых часто называют транспортными) обеспечивается высокая проницаемость колонки и прохождения подвижной фазы с аналитами. Мезо- и микропоры создают развитую пористую структуру, обеспечивающую реализацию сорбционно-десорбционных актов. Выделяют органические монолитные фазы на основе сополимеров стирола и дивинилбензола [177, 178, 179], а также неорганические на основе оксидов [180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187]], полученные в том числе с использованием золь-гель технологии.

В работе [188] описана микрофлюидная колонка с монолитной средой на основе диоксида кремния в качестве неподвижной фазой. Показано, что максимально возможная удельная эффективность составила 1750 т.т./м, что позволило разделить углеводороды C1 – C4 за 2 минуты.

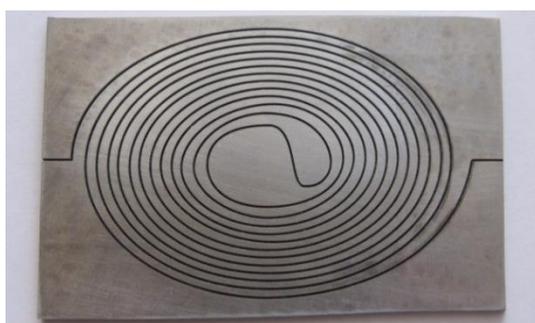
К достоинствам монолитных колонок можно отнести возможность оптимизировать свойства получаемой монолитной колонки путем варьирования соотношения реагентов в используемой для получения смеси и условий проведения процесса синтеза полимера или старения геля. Недостатком данным колонок является необходимость существенного перепада давлений при их работе [179, 189, 190, 191, 192].

ГЛАВА 2 МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНАХ

2.1 Изготовление 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.

В качестве металла-основы были исследованы следующие материалы: сталь марка 40, нержавеющая сталь марка 08X18H9T, титан ВТ 6, алюминий АМГ-6. В качестве способов формирования микроканалов использовались лазерная абляция, электроэрозионная обработка и микрофрезерование (Рисунок 32, таблица 3).



а



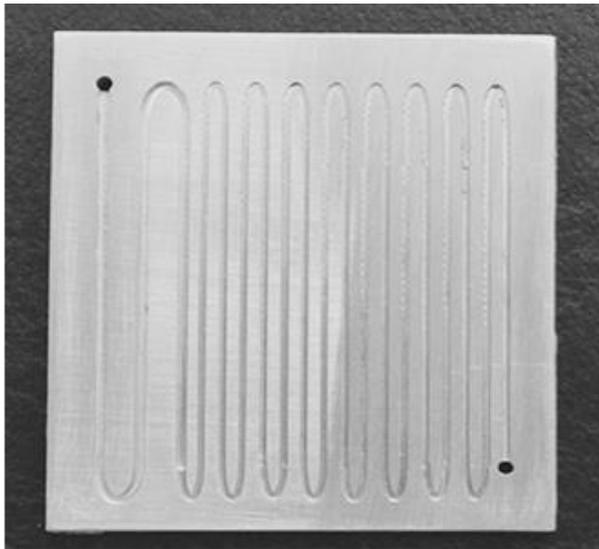
б



в



г



д



е

Рисунок 32 – – Фотографии образцов микрофлюидных колонок (пояснения в таблице 3)

Таблица 3 – Материалы и способы формирования микроканалов для изготовленных образцов микрофлюидных газохроматографических колонок

| Материал | Способ формирования микроканала | Изображение образца микрофлюидной колонки |
|----------------------------------|---------------------------------|---|
| нержавеющая сталь марка 08X18H9T | лазерная абляция | рис. Рисунок 32 а и Рисунок 32 б |
| титан ВТ 6 | лазерная абляция | рис. Рисунок 32 в |
| алюминий АМГ-6 | электроэррозионная обработка | рис. Рисунок 32 г |
| алюминий АМГ-6 | микрофрезерование | рис. Рисунок 32 д и е |

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 электроэррозионной 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 методы 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).

Для заполнения микроканалов сорбентом были использованы два подхода.

В первом подходе (Рисунок 33) сорбент помещался в каналы нанесением порошка на всю поверхность пластины с каналами, с последующим удалением адсорбента с перегородок плоской пришлифованной пластиной. После нанесения адсорбента в каналы на плоскости они закрывались плоской шлифованной пластиной и герметизировались химически инертным высокотемпературным термопластичным полимером.

При использовании этого метода адсорбент подвергается действию высоких (250-400°C) температур, поэтому в данном случае можно использовать только термостабильные сорбенты.

Второй подход заключался в следующем (Рисунок 34). Колонка помещалась на вибрирующую пластину 4, к одному концу капилляра подключался вакуумный насос 6, к другому воронка с сорбентом 2, через которую пропусклся очищенный воздух 1.

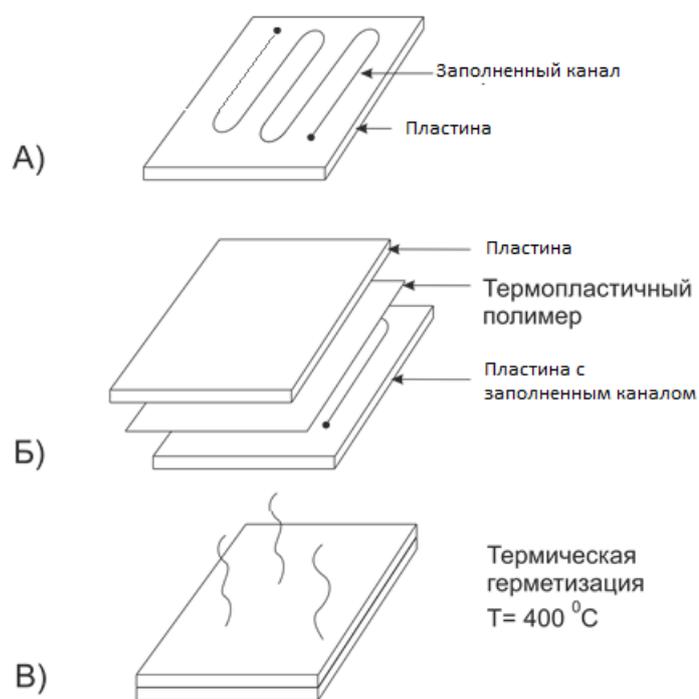
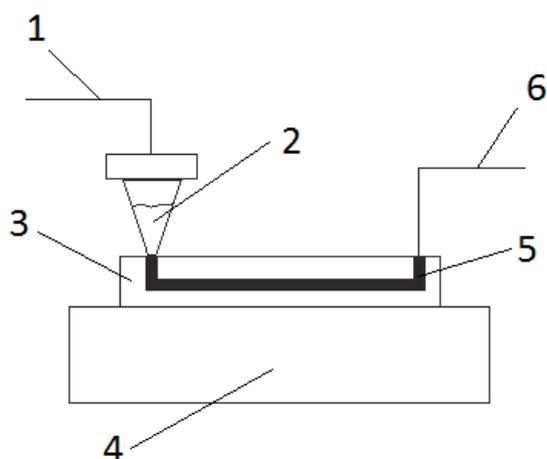


Рисунок 33 –Схема создания металлических микрофлюидных колонок



- 1 – подключение очищенного воздуха
- 2 – воронка с сорбентом
- 3 – планарная газохроматографическая колонка
- 4 – вибрирующая пластина
- 5 – канал на плоскости
- 6 – выход и колонки, подключенный к вакуумному насосу

Рисунок 34 –Установка для заполнения сорбентом канала микрофлюидной колонки

Воспроизводилось заполнения микрофлюидных колонок сорбентом контролировали по объему использованного сорбента и изменению массы заполненной колонки по сравнению с незаполненной.

2.2 Исследование микрофлюидных колонок на металлических пластинах

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 [193].

Основными техническими задачами при разработке микрофлюидных колонок были:

- снижение габаритных размеров колонок при сохранении хроматографических характеристик;
- увеличение экспрессности хроматографического анализа при сохранении требуемой эффективности и степени разделения.

Получены зависимости ВЭТТ от расхода подвижной фазы для микрофлюидных колонок с формами микроканалов «серпантин» и «спираль» (сечение микроканала – $0,6 \times 0,6$ мм, длина микроканала – 0,5 м) (Рисунок 35 и Рисунок 36).

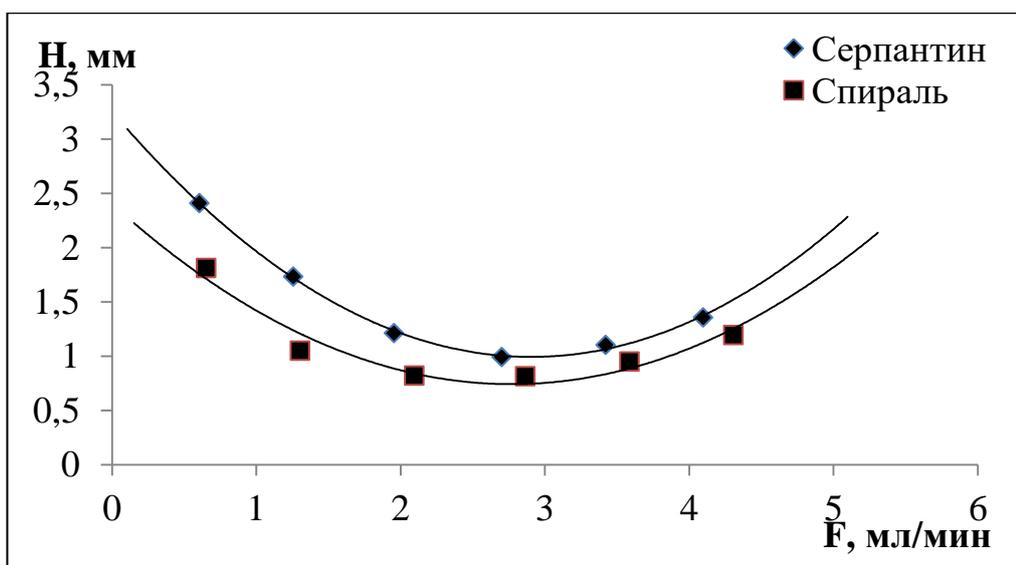


Рисунок 35 – Зависимости ВЭТТ от расхода газа-носителя для хроматографических микроколонок с формой канала «серпантин» и «спираль» (температура колонки 80 °С, сорбат – пропан, газ-носитель – воздух, адсорбент – Al_2O_3)

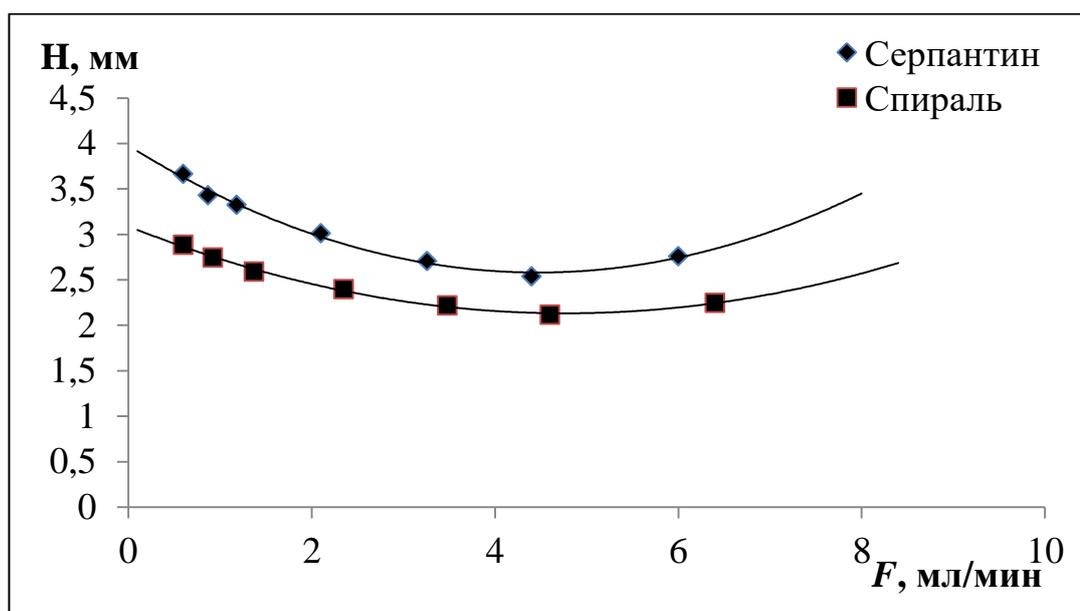


Рисунок 36 – Зависимости ВЭТТ от расхода газа носителя для хроматографических микроколонок с формой канала «серпантин» и «спираль» (температура колонки 120 °С, сорбат – пропан, газ-носитель – воздух, адсорбент – Карбопак В)

Сорбционные и разделительные свойства исследуемых колонок были рассмотрены по отношению к смеси легких углеводородов C_1-C_5 (Рисунок 37 и Рисунок 38).

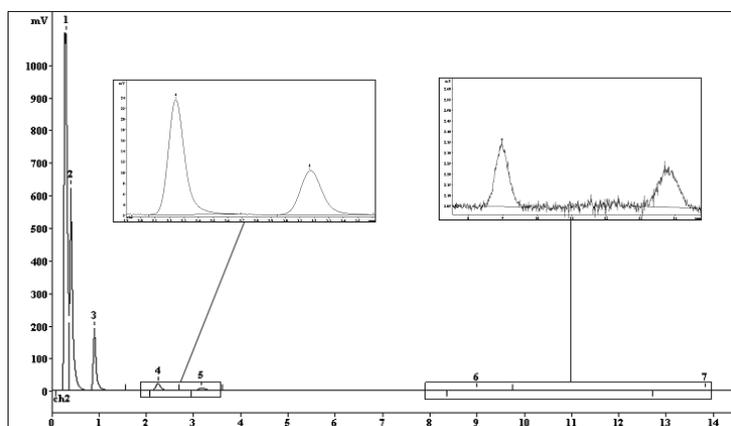


Рисунок 37 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение алканов C_1-C_5 на хроматографической микроколоне сечением $0,6 \times 0,6$ мм и длиной 0,5 м с адсорбентом – Карбопак В (температура колонки – $80^\circ C$, расход газа-носителя (N_2) – 6,4 мл/мин; сорбаты: 1 – метан; 2 –этан; 3 – пропан; 4 – изо-бутан; 5 – бутан; 6 – изо-пентан; 7 – н-пентан)

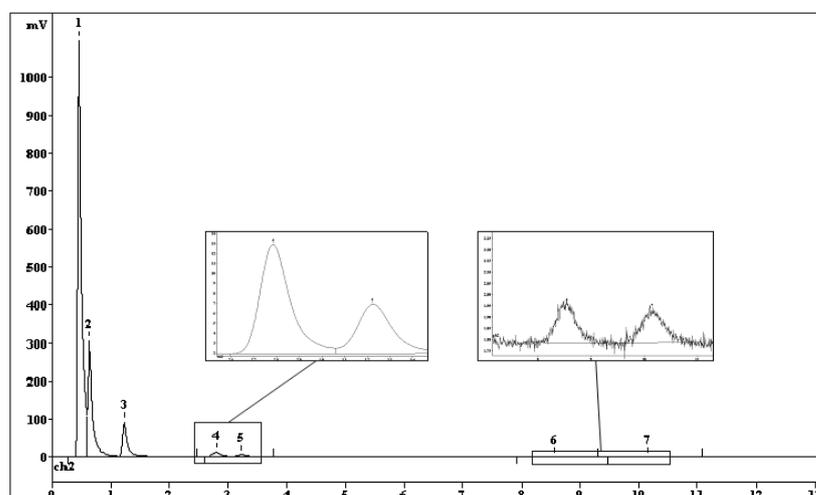


Рисунок 38 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение алканов C_1-C_5 на хроматографической микроколоне сечением $0,6 \times 0,6$ мм и длиной 0,5 м с адсорбентом - Al_2O_3 (температура колонки – $60^\circ C$, расход газа-носителя (N_2) – 4,3 мл/мин; сорбаты: 1 – метан; 2 –этан; 3 – пропан; 4 – изо-бутан; 5 – бутан; 6 – изо-пентан; 7 – н-пентан)

В таблице 4 представлены результаты сравнения хроматографических величин для исследуемых микрофлюидных колонок и коммерческой капиллярной колонки GasPro (30 м × 0,25 мм).

Таблица 4 – Величины факторов разделения (α), ВЭТТ (H) и разделения хроматографических пиков (R_s) для исследуемых микрофлюидных колонок и коммерческой капиллярной колонки GasPro

| Колонка | GasPro (80 °C) | | | Карбопак В. (80 °C) | | | Al ₂ O ₃ (60 °C) | | |
|-----------|----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|--|-------|-------|
| | α | H, мм | R_s | α | H, мм | R_s | α | H, мм | R_s |
| метан | 6,7 | 0,8 | 2,9 | 3,8 | 5,6 | 1,2 | 2,4 | 3,1 | 1,6 |
| этан | | 0,7 | | | 2,4 | | | 1,7 | |
| изобутан | 1,2 | 3,0 | 2,9 | 1,5 | 0,7 | 7,7 | 1,2 | 0,6 | 1,5 |
| бутан | | 2,4 | | | 0,5 | | | 0,4 | |
| изопентан | 1,2 | 4,4 | 2,5 | 1,6 | 0,5 | 9,7 | 1,2 | 0,5 | 1,9 |
| пентан | | 3,4 | | | 0,4 | | | 0,4 | |

Как видно из таблицы, исследуемые микрофлюидные колонки обладают более высокой удельной эффективностью (длина данных колонок составляла 0,5 м), кроме того для колонки с адсорбентом Карбопак В разделение хроматографических пиков более чем в два раза выше, чем для коммерческой колонки, что позволит разделять более сложные смеси углеводородов.

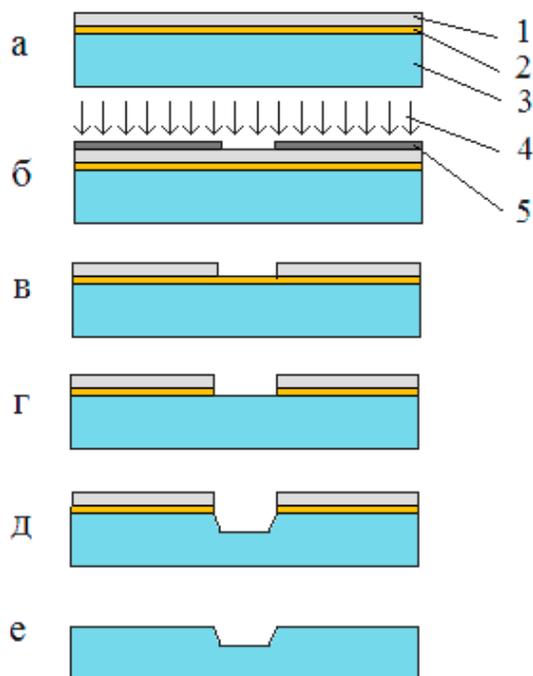
ГЛАВА 3 МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ НА СТЕКЛЯННЫХ ПЛАСТИНАХ

3.1 Изготовление микрофлюидных колонок на стеклянных пластинах

В большинстве работ, посвященных созданию микрофлюидных устройств для газовой хроматографии, используется методика формирования каналов на кремниевых подложках методом УФ-литографии и плазмохимического травления, с дальнейшей герметизацией каналов при помощи анодного срачивания кремниевой пластины на которой сформированы каналы со стеклянной пластиной марки “Пирекс”. Однако данный процесс весьма трудоемок и дорогостоящ. В данной работе в качестве материала для изготовления микрофлюидных газохроматографических колонок выбраны пластины из стекла марки М4, что обусловлено его сравнительно низкой стоимостью и удовлетворительными физико-химическими свойствами, что позволяет значительно удешевить процесс изготовления при сохранении функциональных свойств устройства.

Изготовление микрофлюидного устройства по планарной технологии включает в себя две основные стадии: микроструктурирование поверхности и герметизация системы.

Для микроструктурирования поверхности стеклянной пластины предлагается использовать жидкостное травление через толстую металлическую маску. Схема процесса микроструктурирования приведена на рис. Рисунок 39.



а – исходная стеклянная пластина

б — экспонирование фоторезиста через фотошаблон

в — проявление фоторезиста

г — снятие слоя хрома

д — травление подложки

е — снятие слоя фоторезиста и защитного слоя металла

Рисунок 39 – Схема процесса микроструктурирования стеклянной поверхности (1 - слой меди; 2- адгезионный подслой хрома; 3- стекло; 4- УФ-излучение; 5- фоторезист)

Необходимый рисунок формируется в маске методом фотолитографии или прямой лазерной записью. Геометрия профиля канала определяется исходным рисунком и режимом жидкостного травления.

Для формирования системы микроканалов применялось жидкостное травление в концентрированной плавиковой кислоте в течение 3 минут при температуре 25С. Результаты жидкостного травления поверхности стеклянной пластины приведены на рис. Рисунок 40 и Рисунок 41.

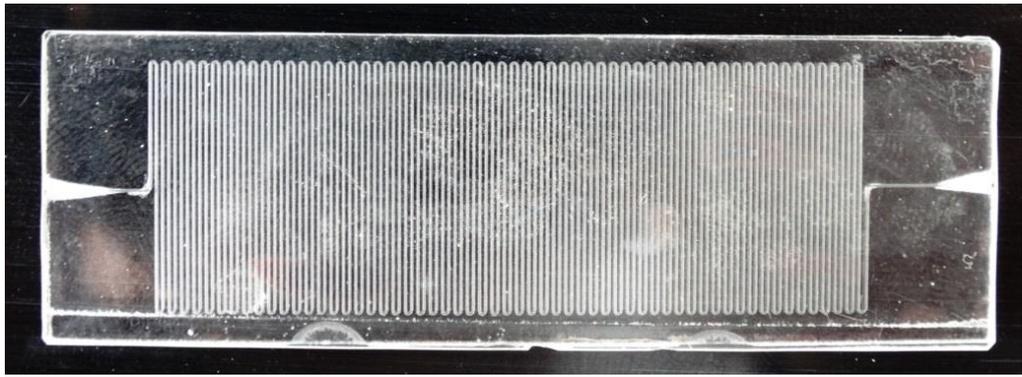
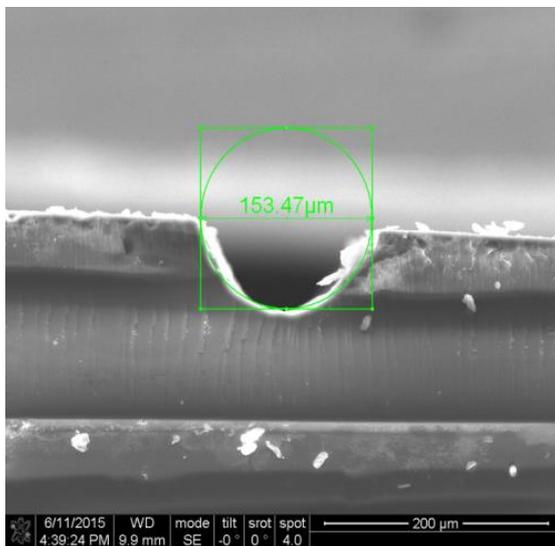
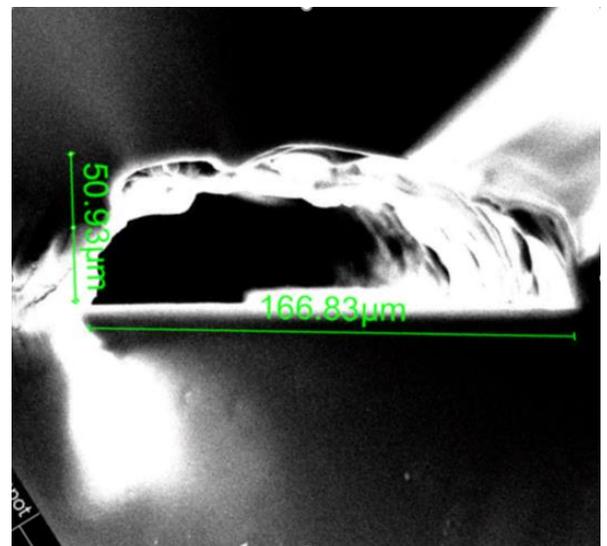


Рисунок 40 – Фотография стеклянной пластины с каналами, сформированными с помощью литографии и химического травления, до снятия металлической маски



а



б

Рисунок 41 – Фотография сечения канала на плоскости стеклянной пластины до герметизации (а) и после герметизации (б) канала

Для герметизации системы каналов использовался процесс соединения стеклянных поверхностей за счет образования силиконовых связей [194]. Метод, используемый в работе, отличается от описанного в [194] тем, что соединение производится с дополнительным нагревом до 300°C и под давлением около 100 кПа что позволяет компенсировать геометрические искажения стеклянных пластин. Схема процесса соединения стеклянных пластин приведена на (Рисунок 42) включает

- а – промывание стеклянных пластины водой под большим давлением,
- б – выдерживание стеклянных пластин в серной кислоте (конц.);
- в – соединение стеклянных пластины при непрерывном смачивании их поверхности деионизированной водой;
- г – выдерживание стеклянных пластин в течение 5 ч при комнатной температуре.

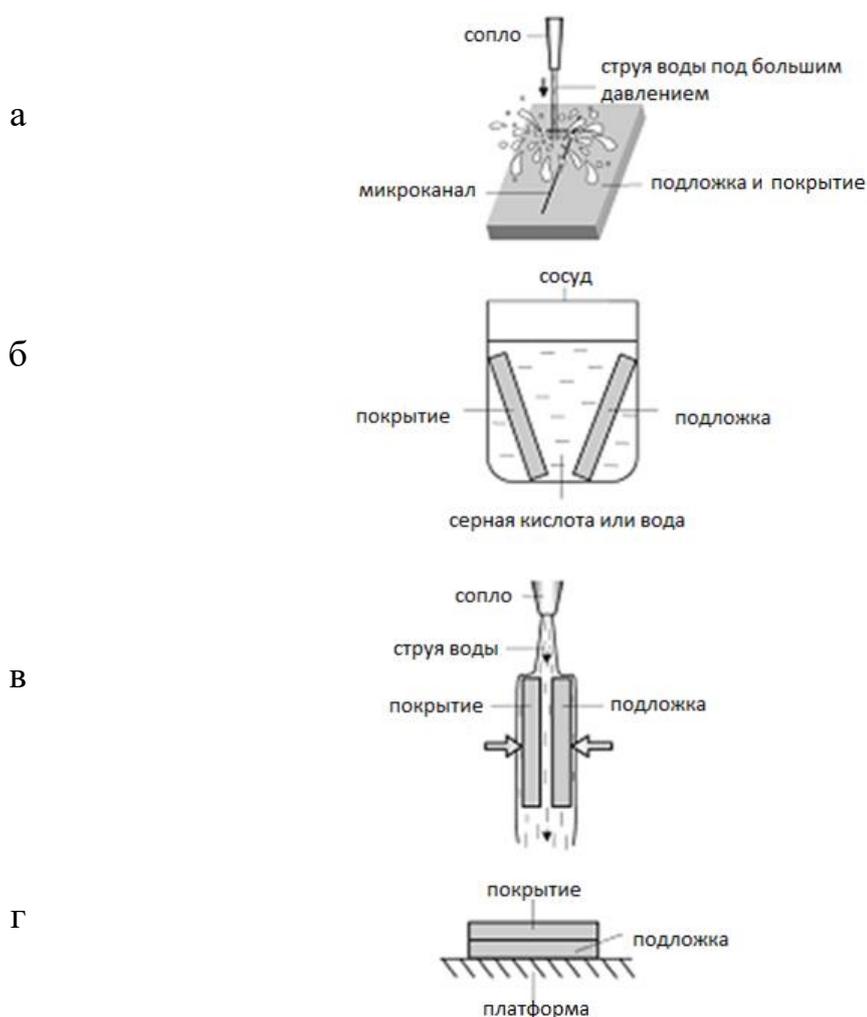


Рисунок 42– Схема герметизации микрофлюидных систем на плоскости стеклянных пластин при комнатной температуре

Модификацию внутренней поверхности каналов проводили следующим способом: через герметизированный канал в течении 0,5 часа пропускались

насыщенные пары триметилхлорсилана, при температуре 200 °С, затем через канал пропускался азот с расходом 1 мл/мин в течении 3-х часов при температуре 250°С.

Модификацию внутренней поверхности капилляра проводили следующим способом: через герметизированный канал в течении 0,5 часа при температуре 200 °С пропускались насыщенные пары триметилхлорсилана, затем через канал пропускался азот с расходом 1 мл/мин в течении 3-х часов при температуре 250°С.

Нанесение пленки неподвижной жидкой фазы на внутреннюю поверхность капилляра проводили следующим образом (Рисунок 43):

- раствор полидиметилсилоксана в гексане (2,5% масс) под избыточным давлением из напорной емкости заполнял капилляр,
- вход капилляра запаивался, а выход подключался к вакуумному насосу;
- система термостатировалась при 40 °С до достижения постоянной массы.

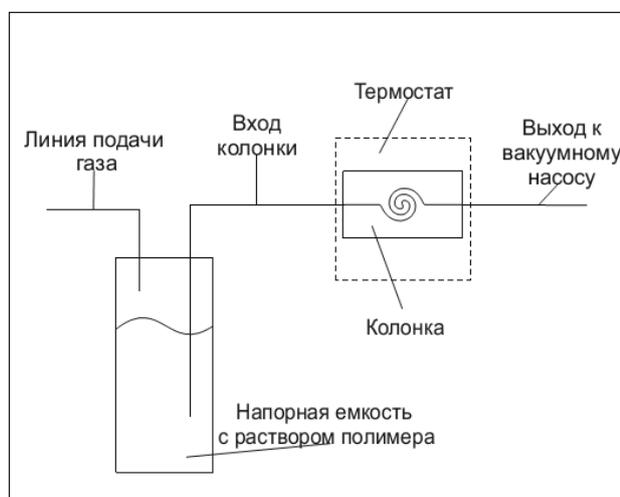


Рисунок 43 – Схема установки для нанесения пленок неподвижной жидкой фазы на внутреннюю поверхность капилляров

Заполнение микрофлюидной колонки твердым адсорбентом проводили аналогично п. 2.1.

3.2 Исследование микрофлюидных колонок на стеклянных пластинах

Газохроматографический эксперимент проводился на газовом хроматографе “Кристалл 5000.1” с пламенно ионизационным детектором, газ-носитель – азот. Были исследованы сорбционные свойства изготовленных микрофлюидных устройств по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам. Получены зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) от расхода газа-носителя для немодифицированной и модифицированной триметилхлорсиланом микрофлюидных газохроматографических колонок. Температура термостата 100 °С, газ-носитель – азот (Рисунок 44).

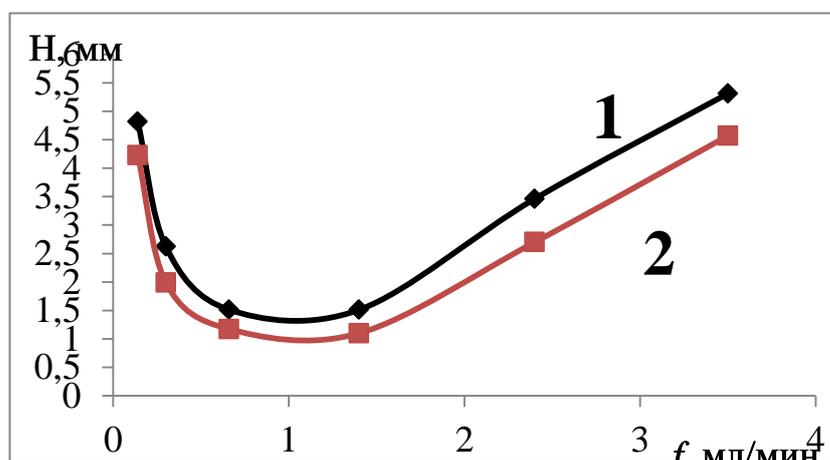


Рисунок 44 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя для модифицированной (1) и немодифицированной (2) триметилхлорсиланом микрофлюидных газохроматографических колонок

Как видно из представленных на рисунке графиках колонка, модифицированная триметилхлорсиланом, в среднем на 20% эффективней, чем немодифицированная колонка: минимальная ВЭТТ составила 1 мм и соответствует расходу газа-носителя – 1,1 мл/мин. Кроме того, изменяется селективность изготовленных микрофлюидных устройств по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам, ниже представлены хроматограммы, полученные при разделении 4-х компонентов (гексан, *мета*- и

орто-ксилолы, нонан) на колонках модифицированных (Рисунок 45) и не модифицированных (Рисунок 46) триметилхлорсиланом.

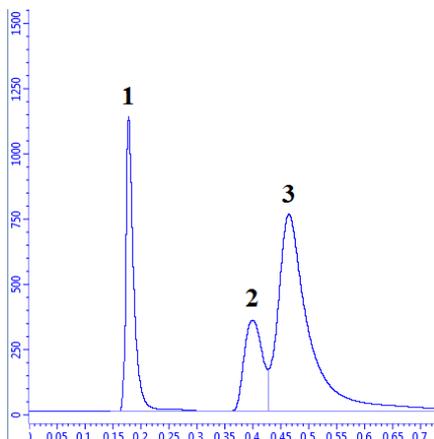


Рисунок 45 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение ароматических и алифатических углеводородов на хроматографической колонке не модифицированной триметилхлорсиланом, температура колонки - 80°C, расход газа-носителя (азот) – 2,4 мл/мин, сорбаты: 1) гексан, 2) *мета*- и *орто*-ксилолы, 3) нонан.

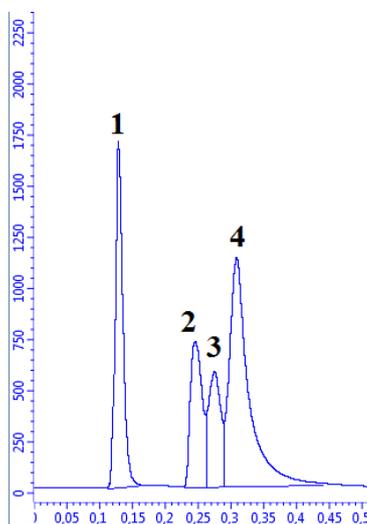


Рисунок 46 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение ароматических и алифатических углеводородов на хроматографической колонке модифицированной триметилхлорсиланом, температура колонки - 80°C, расход газа-носителя (азот) – 2,5 мл/мин, сорбаты: 1) гексан, 2) *мета*-ксилол, 3) *орто*-ксилол, 4) нонан.

Из хроматограмм представленных выше видно, что модификация внутренней поверхности каналов приводит к разделению пиков *мета*-ксилола и *орто*-ксилола, что позволит изготовленному устройству решать более широкий круг аналитических задач.

На внутреннюю поверхность капилляра микрофлюидной газохроматографической колонки, модифицированной триметилхлорсиланом, в дальнейшем была нанесена пленка неподвижной фазы полидиметилсилоксана (раствор в гексане) толщиной – 5 мкм.

Результаты исследования стеклянной микрофлюидной колонки длиной 2,3 м и сечением “полуокружность” с радиусом 153,5 мкм (сорбент – с полидиметилсилоксан) представлены на рисунке 47.

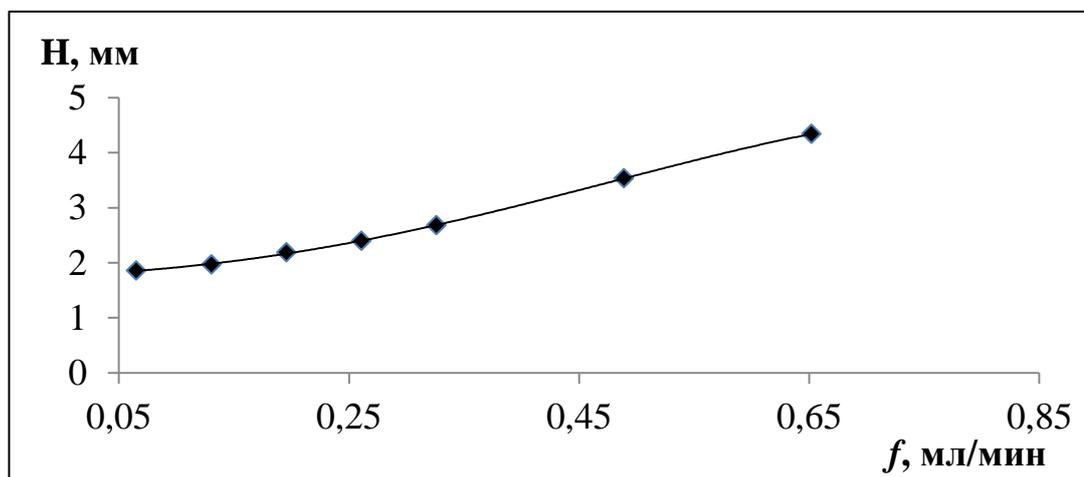


Рисунок 47 –Зависимость ВЭТТ от расхода газа носителя для стеклянной микрофлюидной колонки (сорбат – гексан; температура колонки – 40 °С)

Из рисунка видно, что при изменении расхода через колонку в 10-ть 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, например, для разделения модельной смеси из 8-ми органических соединений (Рисунок 48).

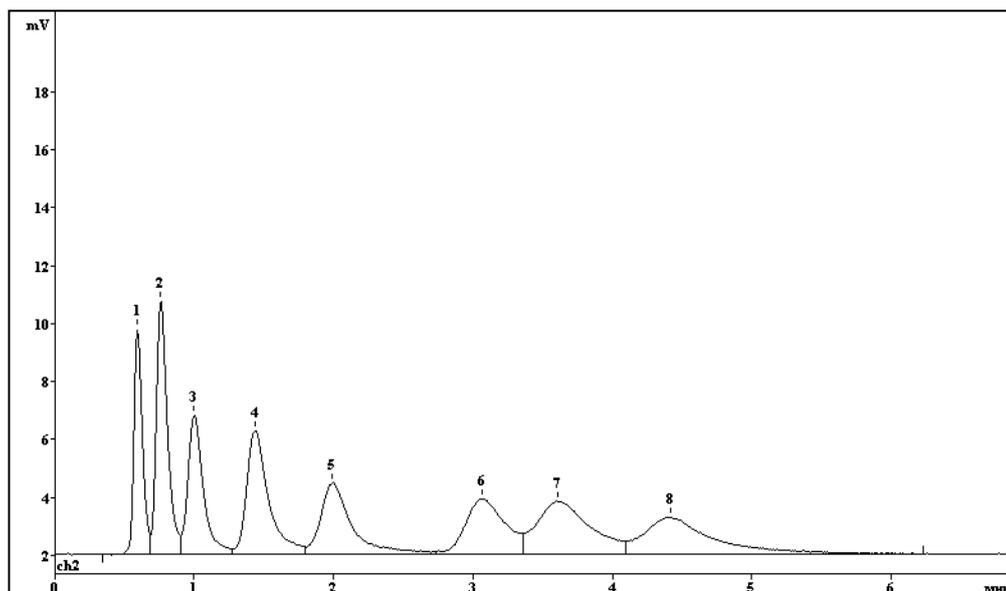


Рисунок 48 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение модельной смеси углеводородов на стеклянной микрофлюидной колонке длиной 2,3 м и сечением “полуокружность” с сорбционным слоем полидиметилсилоксана. Температура колонки – 60 °С; Расход газа-носителя (N₂)- 0,4 мл/мин; Сорбаты: 1) гексан; 2) бензол; 3) гептан; 4) толуол; 5) октан; 6) м-ксилол; 7) о-ксилол; 8) нонан.

Из рисунка видно, что компоненты смеси разделяются менее чем за 5 минут.

Также была изготовлена колонка с адсорбционным слоем нанодисперсного диоксида кремния длиной 2,3 м, применение данного адсорбента привело к значительному увеличению эффективности (минимальная ВЭТТ составляет 1,86 мм). Повышение эффективности позволило в 5-ть раз сократить время анализа, по сравнению с колонкой с сорбционным слоем полидиметилсилоксана (Рисунок 49).

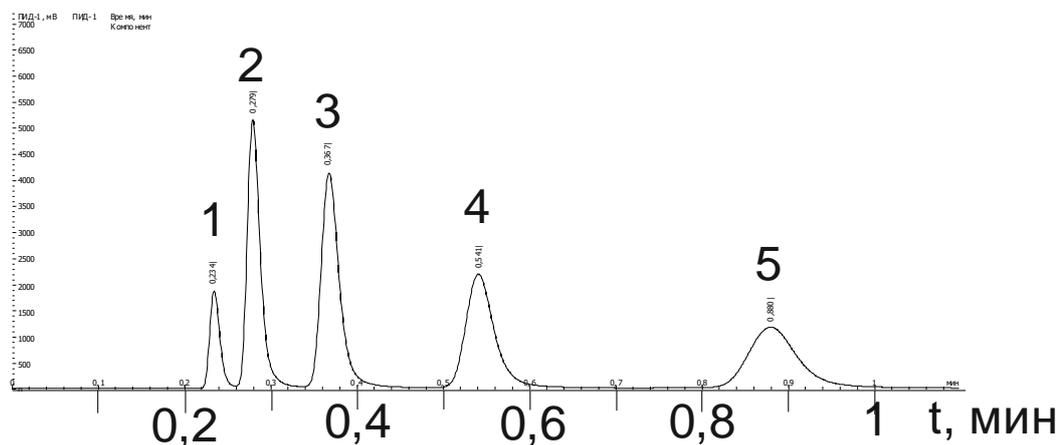


Рисунок 49 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение углеводородов C₅-C₉ на открытой микрохроматографической колонке на плоскости с адсорбентом – нанодисперсным диоксидом кремния, сечением 0,3×0,3 мм и длиной 2 м, газ-носитель – азот, температура термостата - 90 °С, расход газа-носителя 12 мл/мин. Сорбаты: 1 – пентан; 2 – гексан; 3 – гептан; 4 – октан; 5 –
нонан

ГЛАВА 4 МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

4.1 Изготовление микрофлюидных колонок с использованием аддитивных технологий

Для создания модели были использованы следующие САПР: AutoCAD, Компас–3D. Программы имеют широкий функционал моделирования и экспорта моделей в разные форматы. Также большим плюсом является то, что лицензионные студенческие версии предоставляются бесплатно для образовательных целей.

На основе анализа литературных источников и имеющейся материальной базы было решено выбрать следующие типы аддитивных технологий для печати хроматографических колонок: SLA (для создания прототипа) SLM (для создания образцов для исследований). Для данных типов АТ, с учётом их возможностей, недостатков и точности, было решено сделать модели колонок, характеристики которых представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики разработанных колонок

| № модели | Длина капилляра, м | Диаметр капилляра, мм | Общие габариты колонок, см |
|----------|--------------------|-----------------------|--|
| 1 | 2 | 0,5 | Длина: 5 Ширина: 5 Высота: 0.2 Диаметр входа и выхода: 0.16 |
| 2 | 1 | 1 | |
| 3 | 0.5 | 1 | |

Такие характеристики способствуют равномерному и быстрому прогреву хроматографической колонки для улучшения скорости работы прибора и качества разделения газовых смесей.

Для создания прототипа была выбрана модель № 2 (Рисунок 50), так как при небольших габаритах почти полностью используется пространство модели

и довольно крупный диаметр капилляра (1 мм) способствует лёгкому освобождению его от остатков материалов после печати.

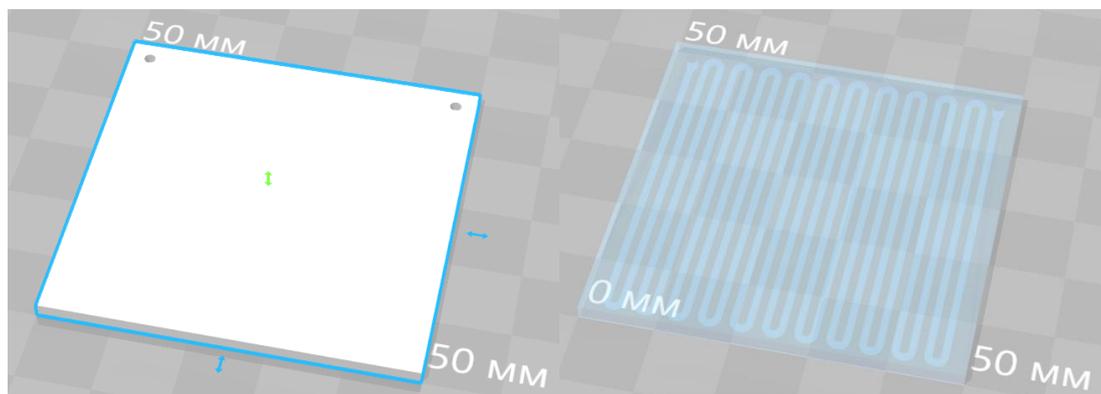


Рисунок 50 – Модель колонки с габаритами 50x50x2 мм, длина капилляра 1 м, диаметр капилляра 1 мм

Печать прототипа проводилась при помощи технологии SLA из полиуретана 3D принтером «EDEN 350» (Objet Inc. Израиль). Принцип построения моделей принтера основан на технологии PolyJet — послойного нанесения светочувствительного материала и его последующего отверждения с помощью освещения ультрафиолетовой лампой.

Образцы из порошковой стали для проведения исследования были напечатаны при помощи технологии SLM. Использовалась установка селективного лазерного сплавления металлического порошка «SLM 280HL» (SLM Solutions GmbH, Германия).

Для печати была выбрана порошковая сталь марки ПХ13М2, её состав представлен в таблице 6. Материал обладает коррозионной стойкостью, применяется для изготовления деталей машин и приборов, имеет насыпную плотность 2 – 2,45 г/см³. Также он инертен по отношению к исследуемым сорбатам.

Таблица 6 – Химический состав в % материала ПХ13М2

| Основа | C | Si | Mn | S | P | Cr | Mo | Ti | Ca | O |
|--------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-------|-------------|------------|-----------|-----------|
| Fe | До 0,08 | До 0,1 | До 0,2 | До 0,02 | До 0,03 | 12-14 | 1,5- 2,5 | До 0,08 | До 0,2 | До 0,5 |

Заполнение двух колонок проводилось сорбентами Порapak N и Карбопак В на виброустановке с подключенным вакуумным насосом (п. 2.1). Для предотвращения выхода сорбента капилляры оснащались металлорезиной.

Для изготовления микрофлюидных газохроматографических колонок с учётом условий их эксплуатации (давление и повышенные температуры), можно использовать следующие типы АТ:

- технологии, основанные на фотополимеризации (SLA, DLP, CDLP);
- технологии, основанные на спекании порошковых материалов (SLM, SLS, DMLS);
- технологии, основанные на осаждении связующего (BJ).

Используя технологии фотополимеризации следует учитывать размер и длину канала в виду сложности прочистки от остатков фотополимера. Более того, необходимо подбирать материал печати инертный по отношению к сорбатам и выдерживающий высокие температуры (100-150 °С). Однако следует помнить, что высокотемпературные смолы являются одним из самых дорогих материалов для процесса фотополимеризации. Поэтому данные технологии больше применимы для разработки макетных образцов.

Также для производства хроматографических колонок подходят технологии BJ. 3D принтеры BJ обычно имеют большую камеру печати, что позволяет производить изделия не только поштучно, но и целыми партиями. Технология проста и относительно процессов спекания порошковых материалов – выгоднее. Однако при создании колонок следует учитывать усадку материала при отжиге (для удаления связывающего материала и заполнения пор) и способ очистки капилляров от излишков материала. Итоговое изделие имеет невысокие механические свойства и небольшую остаточную пористость, которую можно исключить тщательным подбором параметров процесса и исходных материалов.

Лучшим вариантом для изготовления планарных газохроматографических колонок являются технологии лазерного спекания порошков (SLS, DMLS). Широкий спектр доступных материалов позволяет

подстраивать колонку под любую задачу, обеспечивая высокие механические и теплопроводящие свойства, а также высокую точность поверхности изделия. При печати следует учитывать наличие опорных конструкций для поддержания изделия. В важных для конструкции местах их можно задавать самому или убирать при помощи специального ПО, учитывая возможность печати. В случае невозможности устранения опорных структур необходимо изменять положения модели в пространстве печати.

При помощи технологий SLA и SLM были изготовлены четыре микрофлюидные колонки по модели № 2 с капилляром круглого сечения, длиной 1 м, диаметром капилляра 1мм, геометрией 50 x 50 x 2 мм (Рисунок 51).

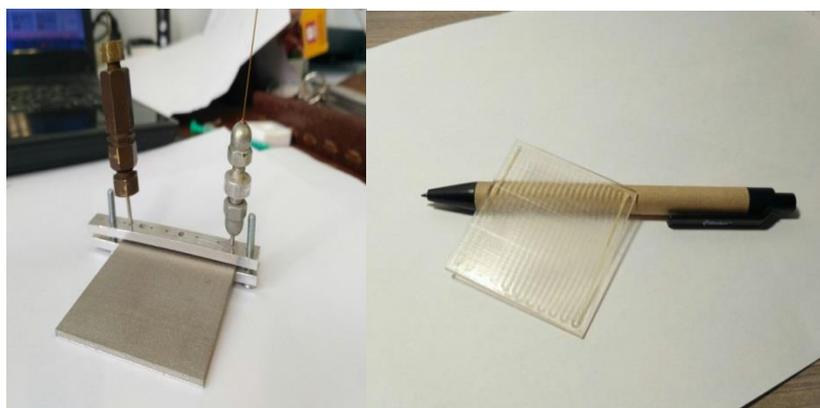


Рисунок 51 – – Микрофлюидные колонки из порошковой стали (слева) и полиуретана (справа)

При изготовлении двух хроматографических колонок из полиуретана возникла проблема в сложности очистки капилляров от остатков полимерной смолы, которая стала более вязкой от рассеяния УФ излучения при формировании близко расположенных капилляров.

Для очистки капилляров использовались следующие методы:

- очистка продувкой на виброустановке;
- очистка концентрированной щёлочью;
- очистка концентрированной щёлочью и повышением температуры до 40-50°C.

Однако все эти методы не привели к полной очистке капилляров. Таким образом полиуретановые колонки не удалось протестировать, и они использовались в качестве макета. При производстве колонок таким методом следует учитывать сложность промывки каналов и делать их с большим диаметром и (или) с меньшей длиной канала. Изготовленные из металла микрофлюидные колонки требовали минимальную пост-обработку. Прочистка каналов проводилась на виброустановке с использованием насоса. Не использованный металлический порошок быстро вычищался из каналов. При заполнении каналов также не возникали проблемы.

4.2 Исследование микрофлюидных колонок, изготовленных с использованием аддитивных технологий

Для изготовленных хроматографических колонок из металлического порошка результаты представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Результаты исследования стальной колонки 1 с Порапак N

| Температура колонки °С | 100 | | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Давление, кПа | 5 | 10 | 20 | 40 |
| Расход, мл/мин | 1,9 | 2,6 | 4,9 | 10,1 |
| Ширина на полувысоте | 0,320 | 0,140 | 0,078 | 0,048 |
| Врем. удерживания изобутана, мин | 3,061 | 1,546 | 0,755 | 0,370 |
| Колич. теор. тарел. | 506,917 | 675,574 | 519,056 | 329,178 |
| ВЭТТ | 1,973 | 1,480 | 1,927 | 3,038 |

Таблица 8 – Результаты исследования стальной колонки 2 с Карбопак В

| Температура колонки °С | 100 | | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Давление, кПа | 30 | 50 | 100 | 150 |
| Расход, мл/мин | 5,90 | 8,40 | 16,40 | 26,3 |
| Ширина на полувысоте | 0,0580 | 0,0300 | 0,0168 | 0,0135 |
| Врем. удерживания изобутана, мин | 0,9820 | 0,5950 | 0,3020 | 0,2050 |
| Колич. теор. тарел. | 1589,53 | 2181,19 | 1791,83 | 1278,62 |
| ВЭТТ | 0,629 | 0,458 | 0,558 | 0,782 |

Как видно из полученных данных, газохроматографическая колонка 1, заполненная сорбентом Порапак N обладает лучшими свойствами в области низких давлений (до 50кПа), однако количество теоретических тарелок невысоко (<1000). Несмотря на полное разделение компонентов газовой смеси C₂-C₅, разрешение первых двух компонентов (этана и бутана) было немногим больше значения 1. Малая эффективность колонки может быть связана с неплотной упаковкой сорбента.

Колонка 2 с Карбопак В показывает хорошие результаты в широком диапазоне давлений (30-150 кПа). Количество теоретических тарелок в каждом случае превышает значение в 1500, а в оптимальных для неё условиях (50 кПа), >2000. Таким образом колонка изготовленная при помощи АТ и заполненная Карбопак В может применяться для разделения газовой смеси C₁-C₅ на уровне, схожем с колонками, произведёнными традиционными способами.

Изменяя температурные условия можно увеличить скорость анализа. Таким образом удалось разделить смесь C₁-C₅ менее чем за минуту, используя стальную микрохроматографическую колонку с Карбопак В при температуре 125°C и давлением газа-носителя 80 кПа (Рисунок 52).

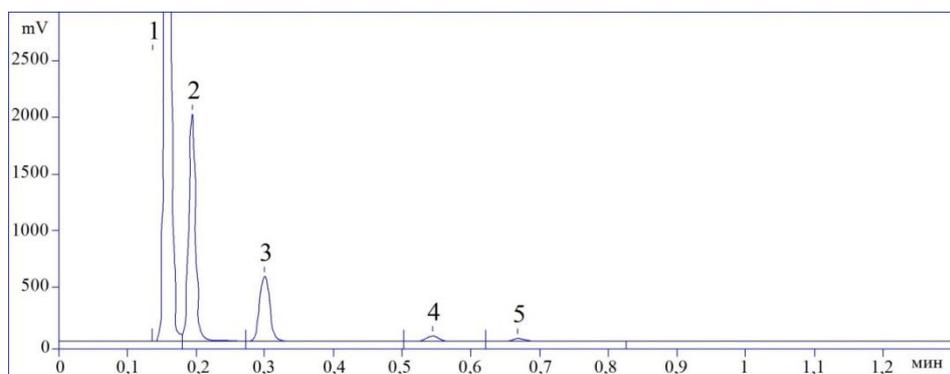


Рисунок 52– Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси C₁-C₄ на стальной микрофлюидной колонке, полученной с использованием аддитивных технологий, (адсорбент – Карбопак В, температура колонки – 125°C, расход газа-носителя (азота) – 13,2 мл/мин, сорбаты: 1 – метан, 2– этан, 3 – пропан, 4 – *n*-бутан, 5 – *изо*-бутан)

ГЛАВА 5 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКСПРЕССОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.1 Система термостатирования для оптимизации 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, который включал керамический элемент Пельтье для их разогрева и охлаждения металлической пластины и дополнительный нагреватель в виде тонкой пленки вольфрама толщиной 1 мкм, нанесенной методом магнетронного распыления (Рисунок 53).

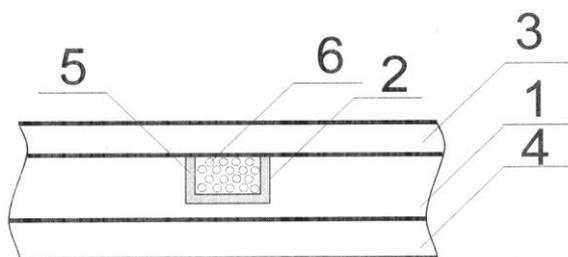


Рисунок 53 – Схема миниатюрного термостата для микрофлюидных колонок: 1 – пластина, 2 – микроканал, 3 – пластина для герметизации, 4 – элемент Пельтье 5 – пленка дополнительного нагревателя из вольфрама, 6 – сорбент.

Предлагаемый миниатюрный термостат для микрофлюидных колонок обеспечивает скорость нагрева сорбента в колонке до 300°С/мин, что в 1,5 раза больше по сравнению с его аналогами.

Возможности данного технического решения исследованы на примере анализа природного газа согласно ГОСТ 31371.7-2008. Природный газ.

Определение состава методом газовой хроматографии. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. Выбранный температурный режим при хроматографировании: начальная температура 40°C в течение 20 секунд (из колонки элюируются H_2 , CH_4 , CO_2 и C_2H_6). затем линейное программирование со скоростью 15°C/мин до температуры 140°C и поддержание температуры в течение 30 секунд (элюируются C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} , *n*- C_4H_{10} , неопентан, *i*- C_5H_{12} и *n*- C_5H_{12}), затем линейное программирование со скоростью 200°C/мин до температуры 200°C (элюируются сумма C_6H_{14} , бензол, сумма C_7H_{16} , толуол, сумма C_8H_{18}). Примеры хроматограмм представлены в п. 6.1.

5.2 Поликапиллярные микрофлюидные колонки

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 54 и 55 представлены фотографии поликапиллярной микрофлюидной колонки (длина одного канала составляет 530 мм, сечение канала “полуокружность” с радиусом 153,5 мкм) и результаты ее исследования.

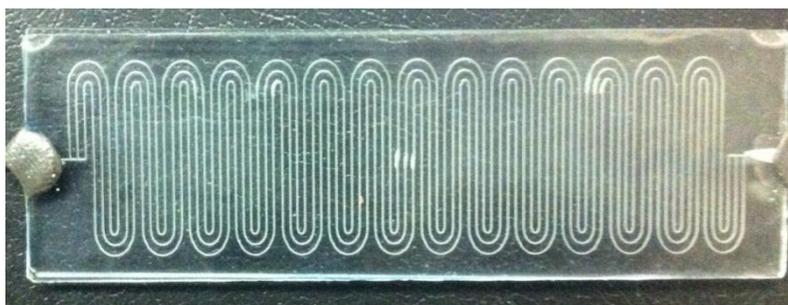


Рисунок 54 – Фотография стеклянной поликапиллярной микрофлюидной колонки

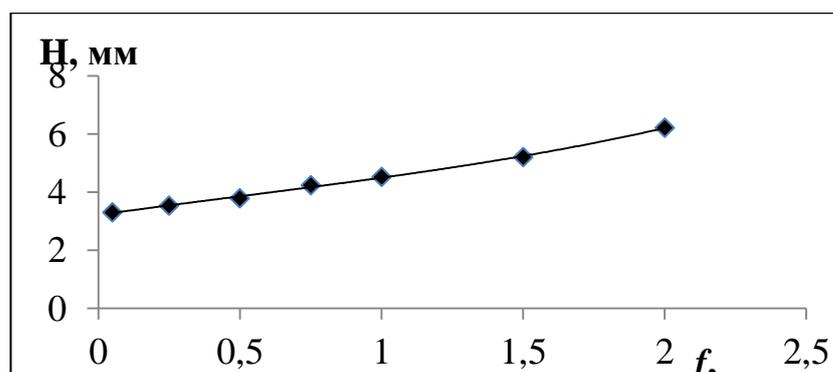


Рисунок 55 – Зависимость ВЭТТ от расхода газа носителя для стеклянной поликапиллярной микрофлюидной колонки (сорбат – гексан; температура колонки – 40 °С)

Как видно из рисунка 55, зависимость ВЭТТ для поликапиллярной колонки имеет более пологий вид, чем зависимость для монокапиллярной (Рисунок 47): так при изменении расхода газа-носителя в 40 раз приводит к уменьшению эффективности всего в 2 раза, что позволяет сократить время анализа высококипящих компонентов с нескольких часов до нескольких минут. Несмотря на сравнительно низкую эффективность, данная колонка применима для практических аналитических применений, так на рисунке 57 представлена хроматограмма разделения модельной смеси из 3-х алканов.

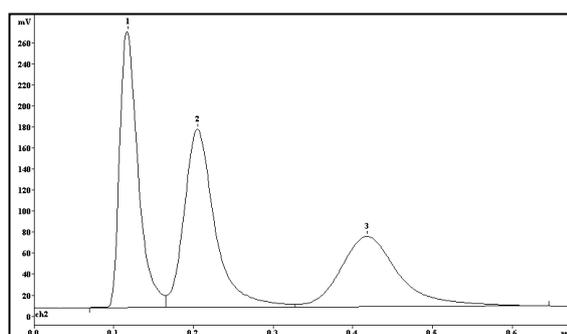


Рисунок 56 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение модельной смеси углеводородов на поликапиллярной планарной газохроматографической. Температура колонки – 60 °С; Расход газа-носителя (N₂)- 0,4 мл/мин; Сорбаты: 1) гексан; 2) гептан; 3) октан.

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.

5.3 Пилларные микрофлюидные колонки

Еще одним способом минимизации времени хроматографического анализа является использование полунасадочных (пилларных) микрофлюидных колонок. В рамках данной работы изготовлены и исследованы пилларные колонки следующей конфигурации: длина канала – 0,5 м, сечение канала 1500×500 мкм, размеры микростолбиков – $500 \times 500 \times 500$ мкм (рисунок 57). Формирование микрорельефа проводили на пластине из алюминия методом микрофрезерования.

Для сравнительной оценки была изготовлена капиллярная микрофлюидная колонка с аналогичными геометрическими параметрами без микростолбиков внутри канала.

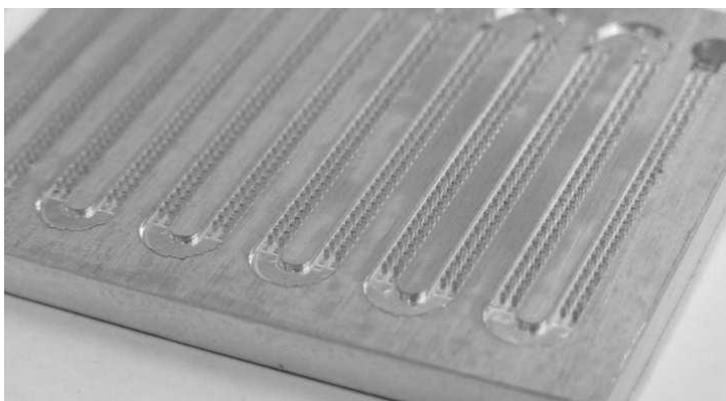


Рисунок 57 – Фотография алюминиевой микрофлюидной пилларной колонки

На рисунке 58 представлены кривые Ван-Деемтера для изготовленных микрофлюидных колонок пилларного и капиллярного типов.

Экспериментально установлено, что для рассматриваемых колонок оптимальная скорость газа носителя практически одинакова, но эффективность микрофлюидной колонки пилларного типа возрастает в среднем на 50%. Стоит отметить, что при сопоставимой эффективности (примерно 500 ТТ) скорость газа-носителя при использовании пилларной микрофлюидной колонки может быть увеличена примерно в 2 раза по сравнению с капиллярной

микрофлюидной, что существенно сказалось на времени хроматографического анализа: время разделения смеси углеводородов C1-C5 сократилось с 3,5 минут до 1,7 минуты при сохранении степени разделения всех компонентов смеси (рисунок 59).

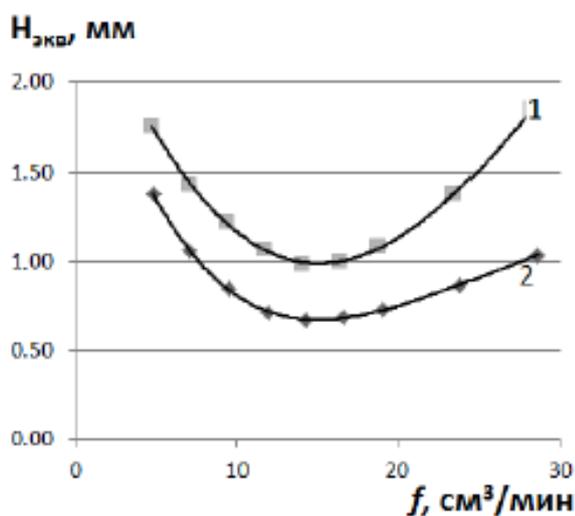


Рисунок 58 — Зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя для микрофлюидной колонки пилларного (2) и капиллярного (1) типов (температура колонок $100^{\circ}C$, газ-носитель – гелий, сорбат – пропан)

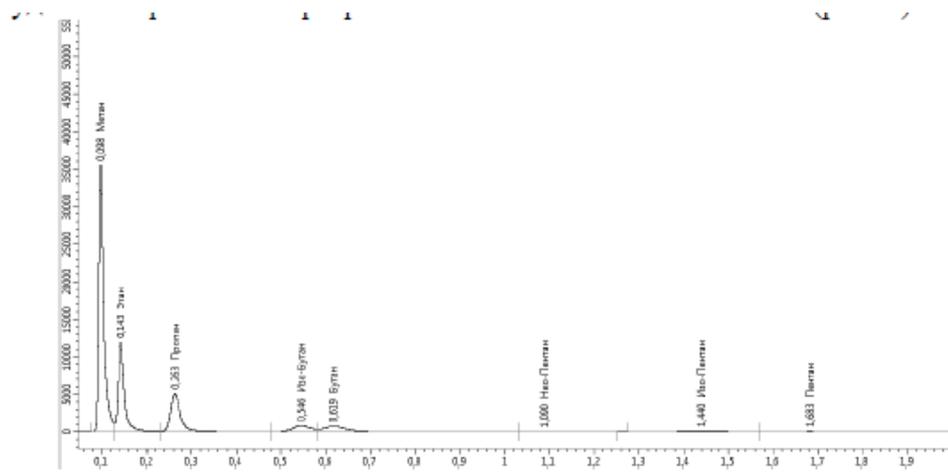


Рисунок 59 – Хроматограмма, демонстрирующая разделение смеси углеводородов с использованием пилларной микрофлюидной колонки (адсорбент – Al_2O_3 , температура колонки – $100^{\circ}C$, давление газа-носителя (гелия) – 170 кПа, расход газа-носителя (гелия) $12 cm^3/min$)

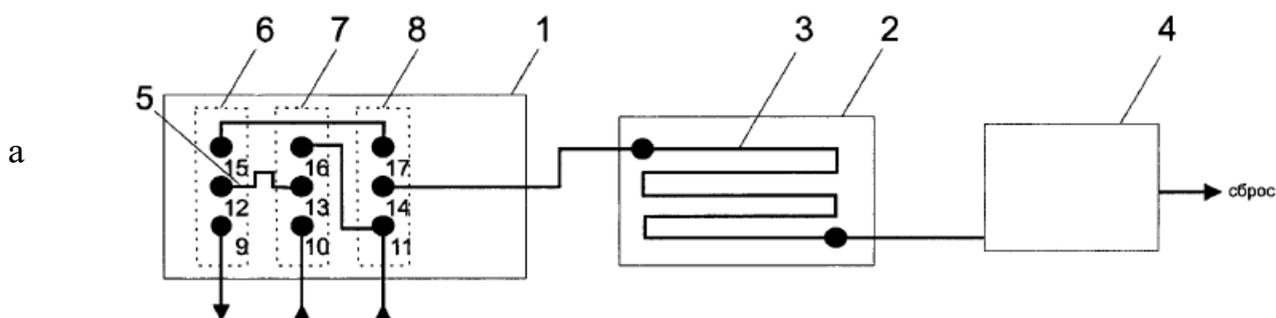
ГЛАВА 6 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФЛЮИДНЫХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

6.1 Анализ природного газа

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

Предложена конструкция многоцелевого планарного микрохроматографа на основе независимых аналитических модулей, каждый из которых содержит следующие основные конструкционные элементы (рисунок 60):

- термостатируемый планарный микродозатор;
- термостатированную микрофлюидную колонку
- детектирующую систему в виде микродетектора по теплопроводности (МДТП) или микродетектора термохимического (МДТХ) в зависимости от химической природы определяемых компонентов.



б

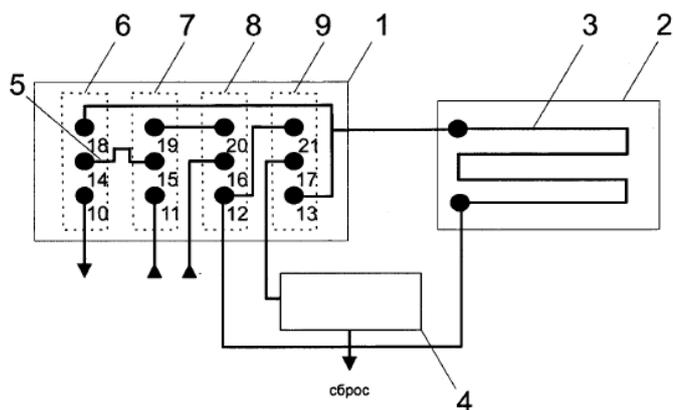


Рисунок 60 – Принципиальные схемы модулей многоцелевого планарного микрохроматографа без (а) и с функцией обратной продувки (б) (пояснения в тексте)

Аналитический модуль № 1 (рисунок 61а) содержит планарный шестипортовый микродозатор 1, планарную микрохроматографическую колонку, представляющую собой плоскую пластину 2 с каналами 3, заполненными сорбентом, и микродетектор 4. Планарный шестипортовый микродозатор 1 содержит дозирующую петлю 5 объемом около 50 мкм, выполненную в виде канала на плоской пластине длиной 2 см, глубиной 0,1 см и шириной 0,25 см, и малогабаритные электропневмораспределители (ЭПР) 6-8, предназначенные для переключения потоков газов с использованием выводов 9-17.

Принцип работы заключается в следующем. При подаче напряжения на ЭПР 6-8 соединяются выходы 9 и 12, 10 и 13, 11 и 14 и реализуется положение «отбор пробы», при котором дозирующая петля 5 сообщается с входом анализируемого газа (вывод 10) и сбросом (вывод 9), газ-носитель поступает в колонку (вывод 11), минуя дозирующую петлю. При отсутствии питания на ЭПР 6-8 соединяются выходы 12 и 14, 13 и 15, 14 и 17, реализуется положение «анализ»: газ-носитель через вывод 11 омывает дозирующую петлю 5 и поступает в микрохроматографическую колонку 2. В микрохроматографической колонке 2 происходит разделение анализируемой

смеси с последующим определением с использованием в качестве детектирующей системы МДТП или МДТХ.

Аналитический модуль № 2 (рисунок 61б) содержит планарный восьмипортовый микродозатор 1 с функцией обратной продувки колонки, планарную микрохроматографическую колонку, представляющую собой плоскую пластину 2 с каналами 3, заполненными сорбентом и пленочный микродетектор по теплопроводности 4 и микродетектор 4. Планарный восьмипортовый микродозатор 1 с функцией обратной продувки колонки содержит дозирующую петлю 5 объемом около 50 мкм, выполненную в виде канала на плоской пластине длиной 2 см, глубиной 0,1 см и шириной 0,25 см, и малогабаритные ЭПР 6-9, предназначенные для переключения потоков газов с использованием выводов 10-21.

Принцип работы аналитического модуля № 2 заключается в следующем. При подаче напряжения на ЭПР 6-9 соединяются выходы 10 и 14, 11 и 15, 12 и 16, 13 и 17 и реализуется положение «отбор пробы», при котором дозирующая петля 5 сообщается с входом анализируемого газа (вывод 11) и сбросом (вывод 9), одновременно газ-носитель поступает в колонку (вывод 11) для десорбции высококипящих компонентов смеси, которая подвергалась анализу на предыдущем этапе. При отсутствии питания на ЭПР 6-10 соединяются выходы 14 и 18, 15 и 19, 16 и 20, 17 и 21 и реализуется положение «анализ», при котором газ-носитель через вывод 12 омывает дозирующую петлю 5 и поступает в микрохроматографическую колонку 2. В микрохроматографической колонке 2 происходит разделение анализируемой смеси с последующим определением с использованием в качестве детектирующей системы МДТП или МДТХ.

Конфигурации модулей микрохроматографа для анализа для анализа природного газа в соответствии с «ГОСТ 31371.7-2008. Природный газ. Определение состава методом газовой хроматографии. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов» представлены в таблице 9.

Анализируемый природный газ одновременно дозируют во все аналитические модули.

Таблица 9 – Конфигурация модулей микрохроматографа для анализа природного газа по ГОСТ 31371.7-2008

| Аналиты | Аналитический модуль | Колонка | | Детектор |
|--|----------------------|---|---|----------|
| | | сорбент | размеры | |
| H ₂ , He | 1 | молекулярные сита 5А (диаметр частиц 0,1-0,12 мм) | длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,06×0,06 см | МДТП |
| O ₂ , N ₂ , CH ₄ | 1 | Молекулярные сита 5А (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). | длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,06×0,06 см. | МДТП |
| CO ₂ и C ₂ H ₆ | 2 | Порapak N (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). | длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,06×0,06 см | МДТП |
| C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀ , n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₅ H ₁₂ , n-C ₅ H ₁₂ , C ₆ + | 2 | Карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм) | длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,04×0,04 см. | МДТХ |
| бензол, толуол, сумма C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈ | 2 | ПЭГ-20 м, 20% на хроматоне (диаметр частиц 0,1-0,12 мм) | длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,04×0,04 см. | МДТХ |

На рисунках 61-65 и в таблице 10 представлены результаты применения микрохроматографа выбранной конфигурации для анализа модельных газовых смесей.



Рисунок 61 – Хроматограмма, полученная при определении H_2 , He , (газ-носитель – воздух, температура колонки $50^{\circ}C$, температура детектора и планарного микродозатора $50^{\circ}C$)



Рисунок 62 – Хроматограмма, полученная при определении O_2 , N_2 , CH_4 (газ-носитель - гелий. температура колонки $50^{\circ}C$, температура детектора и планарного микродозатора $50^{\circ}C$)



Рисунок 63 – Хроматограмма, полученная при определении CO_2 и C_2H_6 (газ-носитель гелий. температура колонки, детектора и планарного микродозатора $50^{\circ}C$)

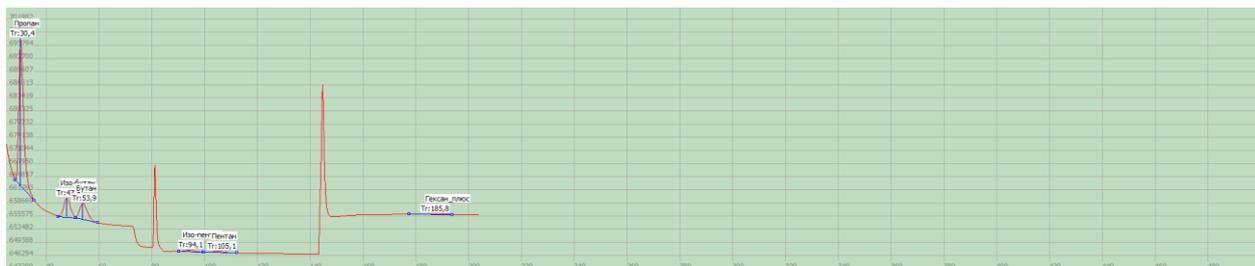


Рисунок 64 – Хроматограмма, полученная при определении C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$, $i-C_5H_{12}$, $n-C_5H_{12}$, C_6+ (газ-носитель – воздух, температура колонки, детектора и планарного микродозатора $50^{\circ}C$)

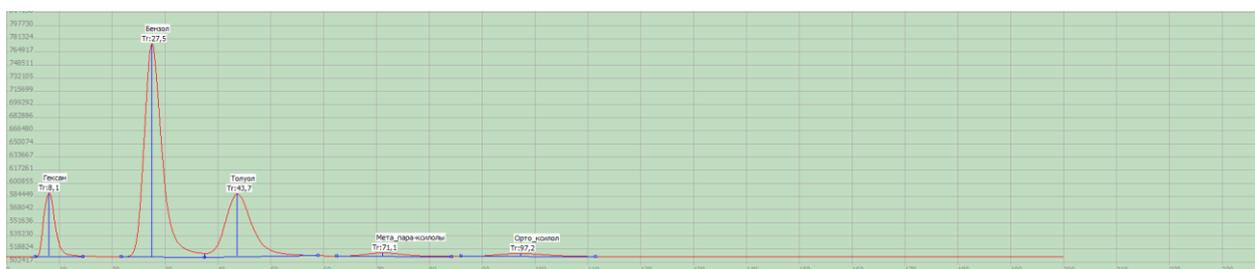


Рисунок 65 – Хроматограмма, полученная при определении бензол, толуол, сумма C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} (газ-носитель воздух, температура планарного микродозатора $60^{\circ}C$, температура колонки и детектора $70^{\circ}C$)

Таблица 10 – Результаты метрологической оценки результатов анализа модельных газовых смесей с использованием описанного выше микрохроматографа

| Компонент | Концентрация, % об. | Относительное СКО, % |
|----------------|---------------------|----------------------|
| Водород | 0,005 | 1,85 |
| Гелий | 0,010 | 0,64 |
| Кислород | 20 | 0,43 |
| Азот | 79,8 | 0,32 |
| Метан | 0,2 | 0,64 |
| Углекислый газ | 0,22 | 0,63 |

| | | |
|--|--------|------|
| Этан | 0,24 | 0,72 |
| C_3H_8 | 0,8000 | 1,23 |
| i- C_4H_{10} | 0,0600 | 0,52 |
| n- C_4H_{10} | 0,0600 | 0,24 |
| i- C_5H_{12} | 0,0045 | 0,90 |
| n- C_5H_{12} | 0,0040 | 0,87 |
| C_6+ | 0,0030 | 1,68 |
| сумма C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} | 54 | 1,23 |
| Бензол | 405 | 0,52 |
| Толуол | 70 | 1,24 |

Таким образом, при определении состава природного газа с использованием данного прибора общее время анализа не превышает 150 сек, при этом относительное СКО не превысило 2% по всем определяемым компонентам.

6.2 Анализ атмосферного воздуха

Также в рамках работы предложена конструкция микрохроматографа с бинарными колонками на плоскости. Термостатируемая система разделения является составной и включает в себя две микрохроматографические колонки на плоскости, при этом аналитический модуль дополнительно снабжен, по крайней мере, одним малогабаритным электропневмораспределителем для управления составными колонками (Рисунок 6б).

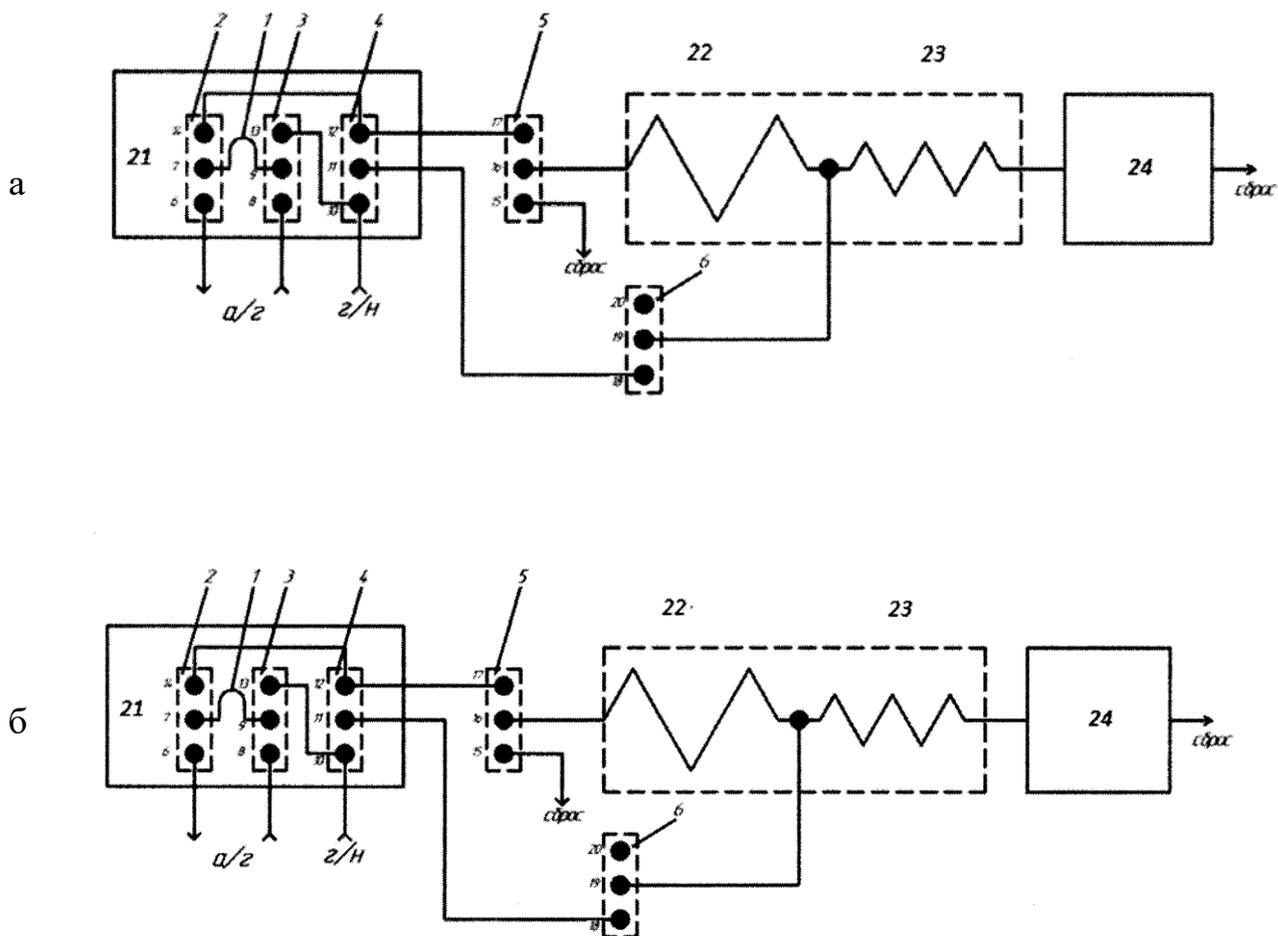


Рисунок 66 – Принципиальные схемы модулей микрохроматографа с бинарными колонками: а – аналитический модуль № 1, б – аналитический модуль № 2 (пояснения в тексте)

Аналитический модуль № 1 (рисунок 66а) содержит термостатируемый планарный микродозатор (21), составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23), и термостатируемую детектирующую систему с МДТП (24). Планарный микродозатор (21) содержит дозирующую петлю 1 объемом около 500 мкл, выполненную в виде канала на плоской пластине. Для переключения газовых потоков используют малогабаритные электропневмораспределители (ЭПР) 2-4. При подаче напряжения на ЭПР 2, 3 и 4 соединяются выходы 6 и 7, 8 и 9 и 10 и 11 и реализуется операция «Отбор пробы», при котором дозирующая петля 1 заполняется анализируемым газом.

Составная микрохроматографическая колонка, состоящая из двух колонок (22) и (23), продувается газом-носителем при включенных переключающих устройствах ЭПР 5 и 6 через соединительные выводы 15, 16 и 18, 19. При отсутствии питания на ЭПР 2-6 соединяются выводы 11 и 12, 9 и 13, 7 и 14, 16, 17 и 19, 20, реализуется операция «Анализ». При этом газ-носитель через выводы 13, 9, 7, 14 омывает дозирующую петлю 1 и поступает через выводы 14, 12, 16 и 17 в микрохроматографическую составную колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23).

Аналитический модуль № 1 был использован для определения примесей предельных углеводородов C1-C5 и непредельных углеводородов C2-C5 в атмосферном воздухе в соответствии с ПНДФ 13.1:2:3.23-98. Анализируемый газ дозируется в составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23). Колонка (22) обладает большой емкостью, поэтому объем дозы увеличен до 500 мкл. В прототипе объем дозы составляет 50 мкл. Колонка (22) заполнена сорбентом Карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Колонка (23) заполнена сорбентом модифицированная окись алюминия (10% вазелинового масла) (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Длина канала в колонках составляла 40 см, ширина и глубина канала 0,04*0,04 см. Температура составной колонки и детектора (22) 70°C. Температура микродозатора (18) 60°C. Газ-носитель – воздух.

Анализируемая проба при отключенных ЭПР 2-6 дозируется в колонку (22). После того как фракция углеводородов C1-C5 перейдет по времени в колонку (23) для детального анализа включают питание на ЭПР 2-6 и происходит операция полуобратной продувки колонки (22) от более тяжелых компонентов пробы через соединенные выводы 15 и 16 (5) и 18 и 19 (6). Одновременно углеводороды C1-C5 элюируются из колонки (23) и измеряются МДТП (24).

Аналитический модуль 2 (рисунок 67 б) содержит термостатируемый планарный микродозатор (21), составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23), термостатируемую детектирующую

систему с МДТХ (24) для анализа углеводородных компонентов пробы или МДТП для анализа неуглеводородных компонентов пробы. Планарный микродозатор (21) содержит дозирующую петлю 1 объемом около 500 мкл. Переключение газовых потоков осуществляется в микродозаторе (21) с помощью ЭПР (2-4). Переключение составной микрохроматографической колонки, состоящую из двух колонок (22) и (23), осуществляется ЭПР 5 и 6.

Аналитический модуль № 1 был использован для определения примесей ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол) и углеводородов C1-C5 в атмосферном воздухе в соответствии с ПНДФ 13.1:2:3.25-99. Колонка (22) заполнена сорбентом 1,2,3-Трис (β -цианэтокси) - пропан 15% масс. на хроматоне (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Колонка (23) заполнена сорбентом Карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Длина колонки 40 см, ширина и глубина канала 0,04-0,04 см. Температура составной колонки и детектора (24) 80°C. Температура микродозатора (21) 70°C. Газ-носитель воздух.

Анализируемая проба при отключенных ЭПР 2-6 дозируется в колонку (22). После того как фракция углеводородов C1-C10 перейдет по времени в колонку (23) для детального анализа включают питание на ЭПР 2-6 и происходит отключение колонки (22) от газа-носителя. Углеводороды C1-C10 задерживаются в колонке (22) и происходит анализ более тяжелых или более сорбируемых компонентов. В нашем случае - ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол), которые регистрируются детектором (МДТХ) при включенных ЭПР 2-6 через соединенные выводы 10, 11, 15, 16, 19 и 20. После завершения анализа ароматических углеводородов отключают ЭПР 2-6 и происходит анализ углеводородов C1-C10 на колонке (МХ) через соединенные выводы 12, 16, 17, 19 и 20.

На рисунках 67-68 и в таблице 11 представлены результаты применения микрохроматографа выбранной конфигурации для анализа модельных газовых смесей.

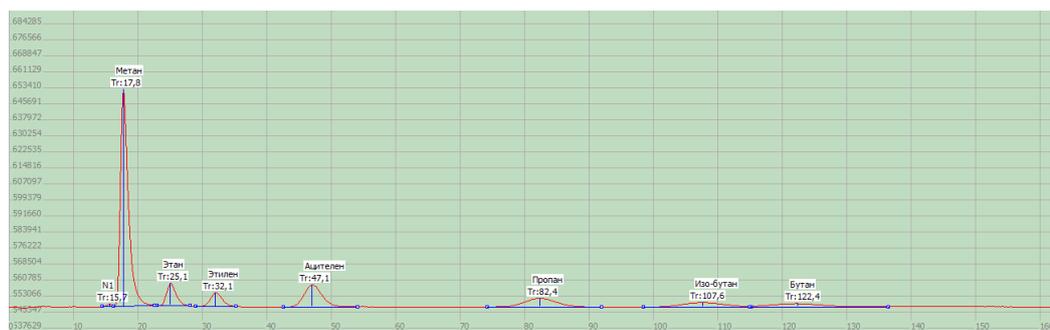


Рисунок 67 – Хроматограмма, полученная при определении предельных углеводородов C1-C5 и непредельных углеводородов C2-C5 с использованием аналитического модуля № 1



Рисунок 68 – Хроматограмма, полученная при определении примесей ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол) (а) с использованием аналитического модуля № 2

Таблица 11 – Результаты метрологической оценки результатов анализа модельных газовых смесей с использованием описанного выше микрохроматографа

| Компонент | Концентрация, мг/см ³ . | Относительно СКО, % |
|-----------|------------------------------------|---------------------|
| Метан | 2,40 | 0,43 |
| Этан | 0,30 | 0,52 |
| Этилен | 0,20 | 0,44 |
| Ацителен | 0,35 | 0,65 |
| Пропан | 0,40 | 0,42 |

| | | |
|-------------|------|------|
| Изо-бутан | 0,30 | 0,68 |
| Бутан | 0,30 | 0,75 |
| Бензол | 540 | 0,93 |
| Толуол | 230 | 1,27 |
| Этил-бензол | 54 | 1,24 |

Использование предлагаемого микрохроматографа с бинарными колонками на плоскости обеспечивает функцию двумерной хроматографии на поликапиллярных или полунасадочных колонках, когда кратковременно микрохроматографическая колонка не продувается газом-носителем. Таким образом, при анализе газовых сред, содержащих примеси предельных, непредельных и ароматических органических соединений, с использованием данного прибора общее время анализа не превышает 150 сек, при этом относительное СКО не превысило 2% по всем определяемым компонентам.

6.3 Определение легковоспламеняющихся жидкостей в почве

Одномодульная конструкция (Рисунок 69) была использована для разработки методики экспрессного определения легковоспламеняющихся жидкостей в почве.

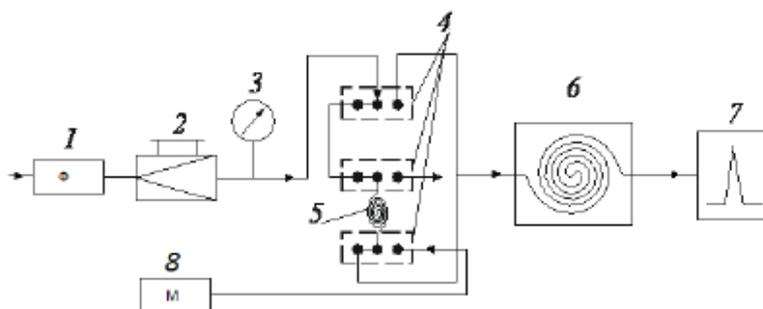


Рисунок 69 – Схема газохроматографического комплекса, использованного для экспрессного определения легковоспламеняющихся жидкостей в почве (пояснения в тексте)

Предложенная система включала:

- блок подготовки газа-носителя, включающего фильтр 1 для очистки воздуха, используемого в качестве газа-носителя, редуктор 2 и манометр 3,
- планарное устройство ввода пробы, включающее три электромагнитных клапана 4 и дозирующую петлю 5,
- микрофлюидную колонку 6 длиной 1,2 м и сечением 0,7×0,7 мм, заполненную сорбентом трис-пропионитриламином (10% масс.) на инзенском кирпиче (0,125-0,16 мм)
- детектирующую систему МДТХ 7;
- термодесорбер, представляющий собой трубчатую печь с внутренним диаметром 10 мм, в помещается стеклянный пузырек объемом 1,5 см³ (Рисунок 70).

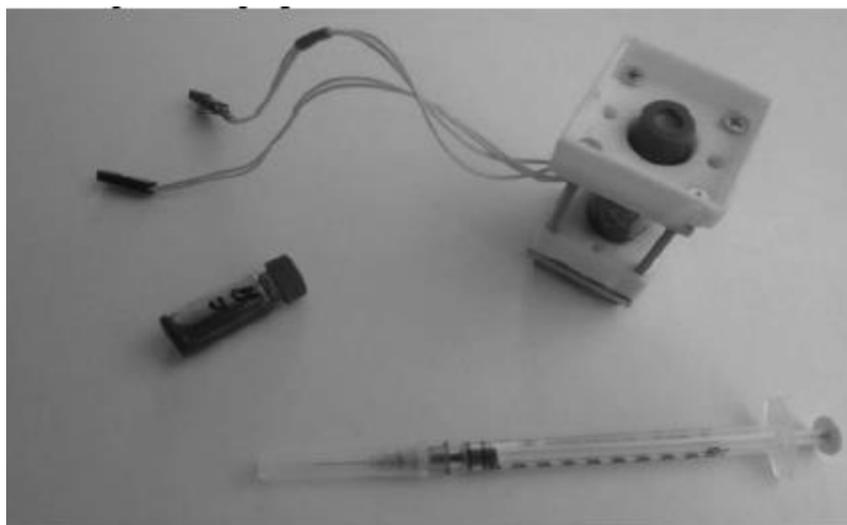


Рисунок 70 – Фотография термодесорбера

На рисунке 71 и в таблице 12 представлены результаты применения описанного выше газохроматографического комплекса для анализа почвы. Для приготовления модельных образцов в навески предварительно прокаленного для удаления мешающих компонентов песка вносили смесь алифатических и ароматических углеводородов в равном объемном соотношении объемом 0,1, 0,5 и 1 мкл. Полученную пробу исследовали по классической схеме статического парофазного анализа: 1 грамм пробы помещали в пузырек,

который герметично закрывали и термостатировали в термодесорбере при температуре 150°C в течение 5 минут, затем отбирали 1 мл паро-газовой фазы и вводили в хроматограф.

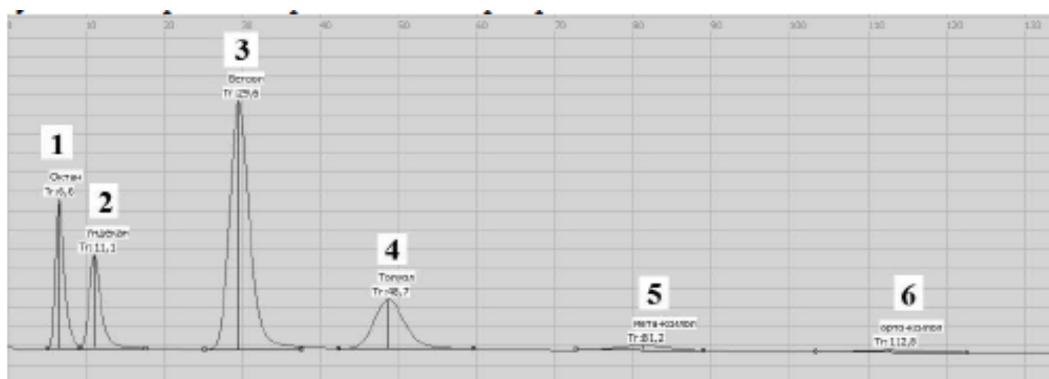


Рисунок 71 – Хроматограмма, полученная при разделении смеси углеводородов с использованием описанного выше газохроматографического комплекса.

Температура дозирующего устройства и колонки составляла 80С, давление газа-носителя (воздуха) – 150 кПа, сорбаты: 1) н-октан; 2) н-ундекан; 3) бензол; 4) толуол; 5) мета-ксилол; 6) орто-ксилол

Таблица 12 – Результаты метрологической оценки результатов анализа модельных образцов почвы с использованием описанного выше микрохроматографа

| Компоне нт | Результаты хроматографирования проб паро-газовой смеси при различных объемах вносимых углеводородов | | | | | |
|---------------|---|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| | 0,1 мкл | | 0,5 мкл | | 1 мкл | |
| | Средняя площадь пика, усл. ед. | Относительное СКО, % | Средняя площадь пика, усл. ед. | Относительное СКО, % | Средняя площадь пика, усл. ед. | Относительное СКО, % |
| Октан | 11,60 | 8 | 53,92 | 5 | 86,38 | 3 |
| Ундекан | 6,01 | 10 | 20,26 | 8 | 37,74 | 4 |
| Бензол | 45,17 | 2 | 223,41 | 2 | 385,29 | 3 |
| Толуол | 12,80 | 7 | 50,08 | 8 | 88,43 | 10 |
| Мета-ксилол | 1,72 | 12 | 7,27 | 10 | 10,49 | 6 |
| Орто-ксилол | 0,85 | 12 | 4,27 | 9 | 7,23 | 8 |

Установлено, что время одного цикла анализа составляет 7-10 минут, включая пробоподготовку и хроматографическое разделение в течение 2-х минут. Как видно из представленных данных, при проведении анализа наблюдается повышение случайной погрешности определения по сравнению с анализом газовых смесей, представленных в п. 6.1 и 6.2. Это объясняется наличием стадии пробоподготовки путем проведения парофазного анализа, которая вносит существенный вклад в общую погрешность анализа. Стоит отметить, что определение компонентов с использованием анализа паровой фазы в большинстве случаев характеризуются погрешностью 25 % и выше.

Таким образом, разработанный газохроматографический комплекс позволит экспрессно и надежно проводить анализ легковоспламеняющихся жидкостей в почве как в лабораторных, так и в полевых условиях. Повышение мобильности за счет применения узлов и блоков в микроисполнении позволит использовать прибор на месте возгорания, что потенциально снизит погрешность анализа, связанную с потерей анализа при транспортировке пробы с места отбора в лабораторию.

6.4 Анализ выхлопных газов авиационных двигателей

Для измерений объемной доли метана, этана, этилена, ацетилен, пропана, изо-бутана, н-бутана, изо-пентана, н-пентана, окиси и двуокиси углерода, кислорода, азота, водорода в выхлопных газах авиационных двигателей предложена четырехмодульная конструкция газового микрохроматографа (Свидетельство об аттестации методики измерений № 1077/207-(RA.RU.310494)-2019 от «25» июня 2019 г.).

Разработанный прибор включает:

Модуль А для измерения объемной доли (массовой концентрации) водорода, метана, этана, этилена и ацетилен включает хроматографическую колонку сечением 1:1 мм, длиной 3 м, заполненная оксидом алюминия с зернением 80/100 меш и МДТХ.

Модуль Б для измерения объемной доли (массовой концентрации) пропана, изо-бутана, н-бутана, изо-пентана, н-пентана включает хроматографическую колонку сечением 1·1 мм, длиной 2 м, заполненная карбопаком Б с зернением 80/100 меш и и МДТХ

Модуль В для измерения объемной доли (массовой концентрации) кислорода, азота, оксида углерода включает хроматографическую колонку сечением 1·1 мм, длиной 3 м, заполненная молекулярными ситами (Са А, 5Å) с зернением 80/100 меш и МДТП.

Модуль Г для измерения объемной доли (массовой концентрации) двуокиси углерода включает хроматографическую колонку сечением 1·1 мм, длиной 1 м, заполненная поропаксом N с зернением 80/100 меш и МДТП.

На рисунках 72-74 и в таблице 13 представлены результаты применения микрохроматографа выбранной конфигурации для анализа модельных газовых смесей, имитирующих выхлопные газы авиационных двигателей.



Рисунок 72 – Хроматограмма, полученная при определении водорода, метана, этана, этилена и ацетилена с использованием модуля А (температура термостата колонок 40 °С, расход газа-носителя (воздуха) – 5-7 см³/мин, объем вводимой пробы – 50 мкл)

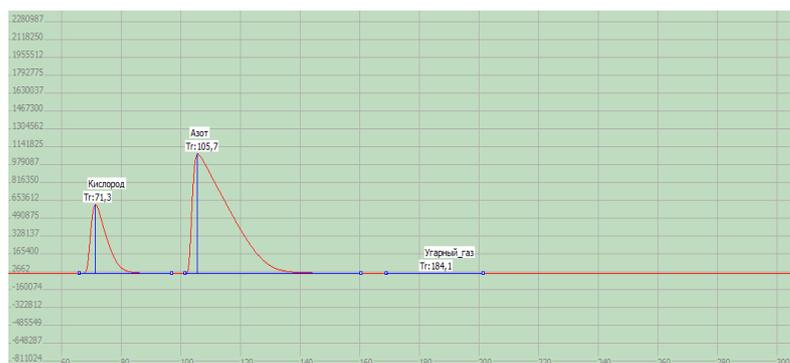


Рисунок 73 – Хроматограмма, полученная при определении кислорода, азота, оксида углерода (II) с использованием модуля В (температура термостата колонок 40 °С, расход газа-носителя (гелия) – 3-5 см³/мин, объем вводимой пробы – 50-70 мкл)

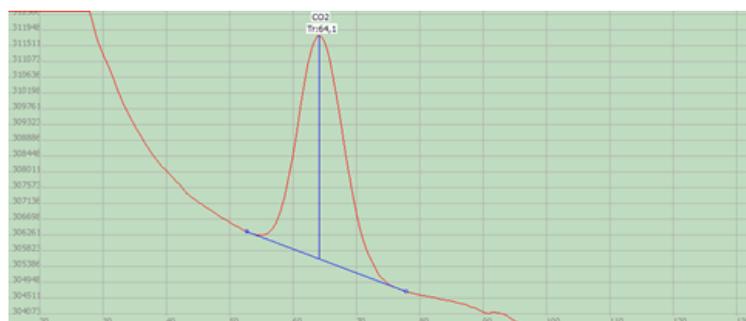


Рисунок 74 – Хроматограмма, полученная при определении оксида углерода (IV) с использованием модуля Г (температура термостата колонок 40 °С, расход газа-носителя (воздуха) – 10-12 см³/мин, объем вводимой пробы – 50-70 мкл)

Таблица 13 – Результаты метрологической оценки результатов анализа модельных газовых смесей с использованием описанного выше микрохроматографа

| Компонент | Концентрация, мг/см ³ . | СКО, % |
|-------------|------------------------------------|--------|
| Водород | 22,50 | 1,43 |
| Угарный газ | 10,30 | 1,69 |
| Метан | 7,20 | 1,94 |
| Ацетилен | 2,44 | 0,75 |

| | | |
|---------------------|-------|------|
| Этан | 2,31 | 0,82 |
| Кислород | 20 | 0,52 |
| Азот | 79,6 | 0,87 |
| Оксид углерода (II) | 0,4 | 0,31 |
| Оксид углерода (IV) | 0,005 | 0,47 |

Представленные выше данные подтверждают, что предложенная четырехмодульная конструкция позволяет провести анализ такой сложной смеси, как выхлопные газы, менее чем за 5 минут, при этом относительное СКО не превышает 2% по всем определяемым компонентам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 пилларные хроматографические колонки.

2. Для увеличения скорости хроматографического анализа предложено использование миниатюрного термостата для микрофлюидных колонок, который обеспечивает скорость нагрева до $300^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Цвет, М.С. О новой категории адсорбционных явлений [Текст] / М.С. Цвет // Труды Варшавского общества естествоиспытателей, отд. биологии Варшава. – 1903. – Т. 14. – С. 20-39.

2 Гольберт, К.А. Введение в газовую хроматографию [Текст] / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1990. – 352 с.

3 Martin, J. A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases: A Theory of Chromatography and Application to the Micro-Determination of the Higher Monoamino-Acids in Proteins [Текст] / J. Martin, R.L. Synge // Biochem. J. – 1941. – V. 35. – P. 1358-1368.

4 James, T. Gas-Liquid Partition Chromatography: The Separation and Micro-Estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid [Текст] / T. James, A.J.P. Martin // Biochem. J. – 1952. – V. 50. – P. 679-690.

5 Хайвер, К. Высокоэффективная газовая хроматография [Текст] / К. Хайвер, Б. Ньютон, П. Сандра [и др.]; ред. К. Хайвер; пер. с англ. М.А. Кожевник; ред. В.Г. Березкин. – М.: Мир, 1993. – 288 с.

6 Lewis, D.A. High Efficiency Microbore GC Columns Using Porous Bead Supports [Текст] / D.A. Lewis, P. Vouros, B.L. Karger // Chromatographia. – 1982. – V. 15, № 2. – P. 117-124.

7 Scott, R.P.W. Mode of Operation and Performance Characteristics of Microbore Columns for Use in Liquid Chromatography [Текст] / R.P.W. Scott, P. Kucera // J. Chromatogr. – 1979. – V. 169. – P. 51-72.

8 Scott, R.P.W. Microbore Columns in Liquid Chromatography [Текст] / R.P.W. Scott // J. Chromatogr. Sci. – 1980. – V. 18, № 2. – P. 49-54.

9 Березкин, В.Г. Капиллярные колонки с насадкой в газовой хроматографии [Текст] / В.Г. Березкин, Л.А. Школина, В.Н. Линавский, А.А. Сердан // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, № 10. – С. 1875-1903.

10 Малик, А. Газовая хроматография на кварцевых капиллярных микронасадочных колонках [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04.: защищена 1984.: утв. 1984. / Абдул Малик. – М., 1984. – 160 с.

11 Руденко, Б.А. Капиллярная хроматография [Текст] / Б.А. Руденко. – М.: Наука, 1978. – 221 с.

12 Haudebourg, R. Sputtered alumina as a novel stationary phase for micro machined gas chromatography columns [Текст] / R. Haudebourg [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – V. 406, № 4. – P. 1245-1247.

13 Сидельников, В.Н. Газовая хроматография будущего: колонки, время которых пришло [Текст] / В.Н. Сидельников, О.А. Николаева, И.А. Платонов, В.Н. Пармон // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 10. – С. 1033-1055.

14 Платонов, И.А. Планарные микрохроматографические колонки для газовой хроматографии [Текст] / И.А. Платонов, В.И. Платонов, Ю.И. Арутюнов // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71, № 9. – С. 946-950.

15 Платонов, И.А. Микрофлюидные системы в газовом анализе [Текст] / И.А. Платонов, В.И. Платонов, И.Н. Колесниченко, М.Г. Горюнов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 6. – С. 754-768.

16 De Boer, M.J. Micromachining of buried micro channels in silicon [Текст] / M.J. de Boer [et al.] // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2000. – V. 9, № 1. – P. 94-103.

17 Noh, H.S. Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling [Текст] / H.S. Noh, P.J. Hesketh, G.C. Frye-Mason. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2002. – V. 11. – P. 718-725.

18 Radadia, D. The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers [Текст] / D. Radadia. A. Salehi-Khojin, R.I. Masel, M.A. Shannon // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2010. – V. 150, № 1. – P. 456-464.

19 Sumpter, S.R. Enhanced radial dispersion in open tubular column chromatography [Текст] / S.R. Sumpter, M.L. Lee // Journal of Microcolumn Separations. – 1991. – V. 3, № 2. – P. 91-113.

20 Radadia, A.D. Micromachined GC columns for fast separation of organophosphonate and organosulfur compounds [Текст] / A.D. Radadia [et al.] // Analytical Chemistry. – 2008. – V. 80, № 11. – P. 4087-4094.

21 Bhushan, D. Fabrication of micro-gas chromatograph columns for fast chromatography [Текст] / D. Bhushan [et al.] // Microsystem Technologies. – 2007. – V. 13, № 3-4. – P. 361-368.

22 Bhushan, D. Fabrication and preliminary results for LiGA fabricated nickel micro gas chromatograph columns [Текст] / D. Bhushan [et al.] // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2007. – V. 16, № 2. – P. 383-393.

23 Wong, C.C. Modeling Transport in Gas Chromatography Columns for the Micro-ChemLab™ [Текст] / C.C. Wong [et al.] // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering: Microfluidic Devices and Systems II. – 1999. – V. 3877. – P. 120-129.

24 Matzke, C.M. Microfabricated Silicon Gas Chromatographic Micro-Channels: Fabrication and Performance [Текст] / C.M. Matzke [et al.] // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering: Micromachining and Microfabrication Process Technology IV. – 1998. – V. 3511. – P. 262-268.

25 Noh, H.S. Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling [Текст] / H.S. Noh, P.J. Hesketh, G.C. Frye-Mason. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2002. – V. 11. – P. 718-725.

26 Lambertus, G. Design, fabrication, and microfabricated columns evaluation of for gas chromatography [Текст] / G. Lambertus [et al.] // Analytical Chemistry. – 2004. – V. 76, № 9. – P. 2629-2637.

27 Agah, M. High-speed MEMS-based gas chromatography [Текст] / M. Agah, G.R. Lambertus, R. Sacks, K. Wise // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2006. – V. 15, № 5. – P. 1371-1378.

28 Reidy, S. High-performance, static-coated silicon microfabricated columns for gas chromatography [Текст] / S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece, R. Sacks // Analytical Chemistry. – 2006. – V. 78, № 8. – P. 2623-2630.

29 Agah, M. Low-mass PECVD oxynitride gas chromatographic columns [Текст] / M. Agah, K.D. Wise // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2007. – V. 16, № 4. – P. 853-860.

30 Potkay, J.A. A low-power pressure- and temperature-programmable micro gas chromatography column [Текст] / J.A. Potkay, G.R. Lambertus, R.D. Sacks, K.D. Wise // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2007. – V. 16, № 5. – P. 1071-1079.

31 Reidy, S. Temperature-programmed GC using silicon microfabricated columns with integrated heaters and temperature sensors [Текст] / S. Reidy, D. George, M. Agah, R. Sacks // Analytical Chemistry. – 2007. – V. 79, № 7. – P. 2911-2917.

32 Wiranto, G. Microfabrication of capillary columns on silicon [Текст] / G. Wiranto, N.D. Samaan, D.E. Mulcahy, D.E. Davey // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering: Smart electronics and MEMS. – 1997. – V. 3242. – P. 59-64.

33 Manz, A. Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology [Текст] / A. Manz [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1990. – V. 1, № 1-6. – P. 249-255.

34 Cooke, W.S. Multicapillary columns: an idea whose time has come [Текст] / W.S. Cooke // Today's Chemist at Work. – 1996. – V. 5. – P. 16-20.

35 Сидельников, В. Поликапиллярные колонки для экспрессного разделения [Текст] / В. Сидельников // Аналитика. – 2014. – № 6 (19). – С. 40-55.

36 Lobinski, R. Multicapillary column gas chromatography with element-selective detection [Текст] / R. Lobinski [et al.] // Trends in Analytical Chemistry. – 1999. – V.18, № 7. – P. 449-460.

37 Патрушев, Ю.В. Поликапиллярная газохроматографическая колонка с золь-гель сорбентом на основе оксида алюминия [Текст] / Ю.В. Патрушев, Ю.Г. Вerveкин, В.Н. Сидельников // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 573-576.

38 Патрушев, Ю.В. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе дивинилбензольного сополимера [Текст] / Ю.В. Патрушев, О.А. Николаева, В.Н. Сидельников // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 973-977.

39 Сидельников, В.Н. Экспрессная газовая хроматография на поликапиллярных колонках и ее возможности [Текст] / В.Н. Сидельников, Ю.В. Патрушев, О.А. Николаева // Катализ в промышленности. – 2010. – № 3. – С. 7-16.

40 Sidelnikov, V.N. Sol-gel multicapillary columns for gas-solid chromatography [Текст] / V.N. Sidelnikov, Y.V. Patrushev, Y.P. Belov // Journal of Chromatography A. – 2006. – V. 1101. – P. 315-318.

41 Патрушев, Ю.В. Разработка методов приготовления поликапиллярных колонок для газо-адсорбционной хроматографии и исследование их свойств [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02.: защищена 14.09.05.: утв. 14.09.05. / Юрий Валерьевич Патрушев. – Новосибирск, 2005. – 157 с.

42 Николаева, О.А. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого хроматографического анализа [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02.: защищена 23.12.11.: утв. 23.12.11. / Ольга Александровна Николаева. – Новосибирск, 2011. – 145 с.

43 Ефименко, А.П. Спиральные поликапиллярные колонки [Текст] / А.П. Ефименко, И.И. Науменко, В.К. Соболева // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1560-1565.

44 Samsonov, Y.N. Potentiality of Optical Diffraction Grating Technology in the Fabrication of Miniaturized Multicapillary Chromatographic and Electrophoresis Columns [Текст] / Y.N. Samsonov // Journal of Chromatographic Science. – 2001. – V. 39, № 10. – P. 445-449.

45 Zareian-Jahromi, M.A. Design, modeling, and fabrication of MEMS-based multicapillary gas chromatographic columns [Текст] / M.A. Zareian-Jahromi, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor, M. Agah // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2009. – V. 18, № 1. – P. 28-37.

46 Shakeel, H. Self-patterned gold-electroplated multicapillary gas separation columns with mpg stationary phases [Текст] / H. Shakeel, M. Agah. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2013. – V. 22, № 1. – P. 62-70.

47 Zareie, H. Self-Patterned Gold Electroplated Multicapillary Separation Columns [Текст] / H. Zareie, B. Alfeeli, M.A. Zareian-Jahromi, M. Agah // Ninth IEEE Conference on Sensors. – 2010. – P. 2490-2493.

48 Gross, G.M. Monolayer-protected gold nanoparticles as a stationary phase for open tubular gas chromatography [Текст] / G.M. Gross, D.A. Nelson, J.W. Grate, R.E. Synovec // Analytical Chemistry. – 2003. – V. 75. – P. 4558-4564.

49 Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers [Текст] / A. Ulman // Chemical Reviews. – 1996. – V. 96, № 4. – P. 1533-1554.

50 Gross, G.M. Development and evaluation of gold-centered monolayer protected nanoparticle stationary phases for gas chromatography [Текст] / G.M. Gross, J.W. Grate, R.E. Synovec // Journal of Chromatography A. – 2004. – V. 1060, № 1-2. – P. 225-236.

51 Wang, D. Highly stable surface functionalization of microgas chromatography columns using layer-by-layer self-assembly of silica nanoparticles [Текст] / D. Wang [et al.] // Analytical Chemistry. – 2013. – V. 85, № 17. – P. 8135-8141.

52 Radadia, D. The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers [Текст] / D. Radadia, A. Salehi-Khojin, R.I. Masel, M.A. Shannon // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2010. – V. 150, № 1. – P. 456-464.

53 Ali, S. MEMS-based semi-packed gas chromatography columns [Текст] / S. Ali, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 141, № 1. – P. 309-315.

54 Vial, J. Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations [Текст] / J. Vial [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 1218, № 21. – P. 3262-3266.

55 Nishiyama, S. Effect of micropillar density on separation efficiency of semi-packed micro gas chromatographic columns [Текст] / S. Nishiyama [et al.] // Sensors IEEE, Christchurch, 25-28 October 2009 / IEEE. – Christchurch, 2009. – P. 1935-1938.

56 Sun, J. Fabrication and characterization of microelectromechanical systems-based gas chromatography column with embedded micro-posts for separation of environmental carcinogens [Текст] / J. Sun [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2013. – V. 1291. – P. 122-128.

57 Nakai, T. Micro-fabricated semi-packed column for gas chromatography by using functionalized parylene as a stationary phase [Текст] / T. Nakai [et al.] // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2009. – V. 19, № 6. – P. 1-6.

58 Vial, J. Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations [Текст] / J. Vial [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 1218, № 21. – P. 3262-3266.

59 Ali, S.A. Dis. Master of Science in Electrical Engineering. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2008.

60 Radadia, A.D. Micromachined GC columns for fast separation of organophosphonate and organosulfur compounds [Текст] / A.D. Radadia [et al.] // Analytical Chemistry. – 2008. – V. 80. – P. 4087-4094.

61 Myers, M.N. High column efficiency in gas-liquid chromatography at inlet pressure to 2500 p.s.i. [Текст] / M.N. Myers, J.C. Giddings // Anal. Chem. – 1965. – V. 37, № 12. – P. 1453-1457.

62 Giddings, J.C. A Critical Evaluation of the Theory of Gas Chromatography. – In: Gas Chromatography 1964. ed. Goldup A., London: Butterworths, 1965, PP

63 Huber, J.F.K. Reduction of theoretical plate height by increase of pressure and decrease of particle size [Текст] / J.F.K. Huber, H.H. Lauer, H. Poppe // *J. Chromatogr.* – 1975. – V. 112. – P. 377-388.

64 Хроматография. Основные понятия. Терминология [Текст]. Вып. 114: Сборники научно-нормативной терминологии / под ред. В.А. Даванкова. – М.: Комитет научной терминологии РАН, 1997. – 23 с.

65 Даванков, В.А. Номенклатура в хроматографии: Основные понятия. Терминология. Термодинамические характеристики сорбционного процесса [Текст] / В.А. Даванков [и др.] – Самара: Издательство «Самарский университет», 1996. – 35 с.

66 Martin, A.J. A new form of chromatogram employing two liquid phases: a theory of chromatography and application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins [Текст] / A.J. Martin, R.L. Synge // *Biochem. J.* – 1941. – V. 35. – P. 1358-1368.

67 Вигдергауз, М.С. Газовая хроматография на колонках малого диаметра [Текст] / Л.В. Андреев, М.С. Вигдергауз // *Нефтехимия.* – 1964. – Т.4, № 3. – С. 507-509.

68 Grob, R.L. Modern practice of gas chromatography [Текст] / R.L. Grob, E.F. Barry. – Fourth Edition. – Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. – 1064 с.

69 Жуховицкий, Газовая хроматография [Текст] / А.А. Жуховицкий, Н.М. Туркельтауб. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 441 с.

70 Van Deemter, J.J. Longitudinal diffusion and resistance to mass-transfer as a cause of nonideality in chromatography [Текст] / J.J. Van Deemter, P.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg // *Chemical Engineering Science.* – 1956. – V. 5. – P. 271-285.

71 Jones, W.L. Modifications to the van deemter equation for the height equivalent to a theoretical plate in gas chromatography [Текст] / W.L. Jones // *Anal. Chem.* – 1961. – V. 33. – P. 829-832.

72 Reidy, S. High-performance, static-coated silicon microfabricated columns for gas chromatography [Текст] / S. Reidy [et al.] // *Analytical Chemistry.* – 2006. – V. 78. – P. 2623-2630.

73 Gaspar, G. Influence of instrumental contributions on the apparent column efficiency in high speed gas chromatography [Текст] / R. Annino, C. Vidal-Madjar, G. Guiochon // *Anal. Chem.* – 1978. – V. 50. – P. 1512-1518.

74 Wang, H. Highly stable surface functionalization of microgas chromatography columns using layer-by-layer self-assembly of silica nanoparticles [Текст] / D. Wang, H. Shakeel, J. Lovette // *Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 85. – P. 8135-8141.

75 W. Seferovich, J.V. Hinshaw, L.S.Ettre. *Journal of Chromatography*, 24, 347 (1986).

76 M.A. Zareian-Jahromi, M. Agah. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19, 294 (2010).

77 C. Koch, T.J. Rinke. *Lithography: Theory and Application of Photoresists, Developers, Solvents and Etchants*. MicroChemicals, 2006. P. 63.

78 Б.А. Лапшинов. *Технология литографических процессов*. МИЭМ, Москва, 2011. С.99.

79 И.М. Глазков, Я.А. Райхман *Генераторы изображений в производстве интегральных микросхем*. Наука и техника, Минск, 1981. С.144.

80 A. C. Lewis, J. F. Hamilton, C. N. Rhodes, J. Halliday, K. D. Bartle, P. Homewood, R.J.P. Grenfell, B. Goody, A. M. Harling, P. Brewer, G. Vargha, M.J.T. Milton. *Journal of Chromatography A*, 1217, 768 (2010).

81 S.E. Lewis, J.R. DeBoer, J.L. Gole, P.J. Hesketh. *Sensors Actuator B: Chem.*, 110, 54 (2005).

82 M Stadermann., A.D. McBrady, B. Dick, V. R. Reid, A. Noy, R. E. Synovec, O. Bakajin. *Analytical Chemistry*, 78, 5639 (2006).

83 H.S. Noh, P.J. Hesketh, G.C. Frye-Mason. *J. Microelectromech. Syst.*, 11, 718 (2002).

84 A. Bhushan, D. Yemane, E.B. Overton, J. Goettert, M.C. Murphy, J. *Microelectromech.Syst.*, 16, 383 (2007).

85 Dziurdzia, B., Magonski, Z., Nowak, S. A ceramic mini system for the detection of hydrocarbon radicals [Текст] / B. Dziurdzia, Z. Magonski, S. Nowak // Measurement Science and Technology. – 2008. – V. 19. – P. 19-24.

86 Bhushan, A., Yemane, D., Trudell, D. Fabrication of micro-gas chromatograph columns for fast chromatography [Текст] / A. Bhushan, D. Yemane, D. Trudell // In Proceedings of the 6th Biennial International Workshop on High Aspect Ratio Micro Structure Technology. – 2007 – V. 14, № 3. – P. 361-365.

87 Agah, M., Wise, K. D. Low-Mass PECVD Oxynitride Gas Chromatographic columns [Текст] / M. Agah, K.D. Wise // J. Microelectromech. Syst. – 2007. – V. 14. - P. 853-860.

88 Бернарж, Б., Ельцов А.В., Захаров Я. Светочувствительные полимерные материалы (под ред. А.В.Ельцова) [Текст] / Б. Бернарж, А.В. Ельцов, Я. Захаров. – Химия, Ленинград, 1985. – 296 с.

89 De Forest, W.S. Photoresists: Materials and processes [Текст] / W.S. De Forest. – McGraw-Hill, New York, 1975. – 269 p.

90 Shakeel, H., Agah, M. Self-patterned gold-electroplated multicapillary gas [Текст] / J Microelectromech Syst. – 2013. – V. 22, № 1. – P. 62-70.

91 Shakeel, H., Rice, G. W., Agah, M. Semipacked columns with atomic layer-deposited alumina as a stationary phase [Текст] / H. Shakeel, G.W. Rice, M. Agah // Sensors and Actuators B. – 2014. – V. 203. P. 641-646.

92 Radadia, A.D., Morgan, R.D., Masel, R. I. Partially Buried Microcolumns for Micro Gas Analyzers [Текст] / A.D. Radadia, R.D. Morgan, R.I. Masel // Analytical Chemistry. – 2009. – V. 81. – P. 3471-3477.

93 Angelescu, D.E., Harrison, C., van Hal, R. Detecting gas compounds for downhole fluid analysis using microfluidics and reagent with optical signature [Текст] / D.E. Angelescu, C. Harrison, R. van Hal // Oilfield Review. – 2007. – V. 19. – P. 348-358.

94 Sun, J., Cui, D., Li, Y. A high resolution MEMS based gas chromatography column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures [Текст] / J. Sun, D. Cui, Y. Li // Sensors and Actuators B. – 2009. – V. 141. – P. 431-435.

95 Tjerkstra, R.W., de Boer, M., Berenschot, E. Etching technology for chromatography microchannels [Текст] / R.W. Tjerkstra, M. de Boer, E. Berenschot // *Electrochimica Acta*. – 1997. – V. 42. – P. 3399-3406.

96 Hannoë, S., Sugimoto, I., Yanagisawa, K. Enhanced chromatographic performance of silicon-micromachined capillary column with clean structure and interactive plasma organic films [Текст] / S. Hannoë, I. Sugimoto, K. Yanagisawa // *International Conference on Solid-state Sensors and Actuators*. – 1997. – V. 1. – P. 515-518.

97 Patent WO2000058723A2 (2000).

98 Wiranto, G., Samaan, N.D., Mulcahy, D.E. Microfabrication of capillary columns on silicon [Текст] / G.Wiranto, N.D. Samaan, D.E. Mulcahy // *In Proceedings of the SPIE*. – 1997. – V. 3242. – P. 59-64.

99 Terry, S.C., Jerman J.H., Angell J.B. A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer [Текст] / S.C. Terry, J.H. Jerman, J.B. Angell // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1979. – V. 26. – P. 1880-1886.

100 H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3612 (1990).

101 E.S. Kolesar, R.R. Reston. *Journal of Microelectromech. Syst.*, 3, 147 (1994).

102 R.R. Reston, E.S Kolesar. *Journal of Microelectromech. Syst.*, 3, 134 (1994).

103 Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2007. С.416.

104 J. Haisma, B.A.C.M. Spierings, U.K.P. Biermann, A. A. van Gorkum. *Applied Optics* 33, 1154 (1994).

105 M. Shimbo, K. Furukawa; K. Fukuda and K. Tanzawa. *Journal of Applied Physics*, 60, 2987 (1986).

106 H.O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. William Andrew Publishing, New York, 1999. P.506.

107 M. Elwenspoek, U. Lindberg, H. Kok, L. Smith. Proceedings. IEEE MEMS. Oiso, 1994. P. 223.

108 H.V. Jansen, M. de Boer, M. Elwenspoek. Proceedings. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems. San Diego, 1996. P. 250.

109 A.I. Zapevalin. Modern ethnics and technologies. 6 (2014). [А.И. Запевалин Современная техника и технологии. 6(2014).

110 Patent US005501893A (1996).

111 J. A. Potkay, J. A. Driscoll, M Agah, R. D Sacks, K. D Wise.. Proceedings of 16th Annual IEE Conference on Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS). Kyoto, 2003. P. 395.

112 M. Agah, J. Potkay, A. Elstro, G. Lambertus, R Sacks, K. A. Wise. Solid-State Sensors, Actuators, and Microsystems Workshop, Head Island, 2004. P. 302.

113 M. Agah, J. A. Potkay, J. A. Driscoll, R. D. Sacks, M. Kaviany, K. D. Wise. Technical Digest of the 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. Boston, 2003. P. 1339.

114 M. Agah; J. A. Potkay, G. R Lambertus, R. D. Sacks, K. D. Wise. J. Microelectromech. Syst. 14 , 1039 (2005).

115 G. Serrano, S. M. Reidy, E.T. Zellers. Sensors and Actuators B, 141, 217 (2009).

116 T.M.H Lee., D.H.Y. Lee, C.Y.N. Liaw, A.I.K. Lao, I-M. Hsing. Sensors and Actuators, 86, 103 (2000).

117 Additive Manufacturing Technologies: An Overview [Электронный ресурс]: справочные данные, электротекстовые и граф. дан. / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview> (дата обращения 19.04.2018 г.).

118 Selecting the right 3D printing process [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/selecting-right-3d-printing-process> (дата обращения 19.04.2018).

119 Gurr, M. Rapid Prototyping [Текст] / M. Gurr, R. Mülhaupt // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – V. 8. – P. 77-99.

120 Introduction to SLA 3D Printing [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-sla-3d-printing> (дата обращения: 20.04.2018).

121 Introduction to Material Jetting 3D Printing [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-material-jetting-3d-printing> (дата обращения 24.04.2018).

122 Wang, T-M. A model research for prototype warp deformation in the FDM process [Текст] / T-M. Wang, J-T. Xi, Ye Jin // Manufacturing Technologies. – 2007. – V. 33. – P. 1087-1096.

123 Introduction to SLS 3D Printing [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-sls-3d-printing> (дата обращения 24.04.2018).

124 Wei, C. 3D printing of multiple metallic materials via modified selective laser melting [Текст] / C. Wei, L. Li, X. Zhang, Y. Chueh // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2018. – P. 1-4.

125 Simchi, A. Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder [Текст] / A. Simchi, H. Pohl // Materials and Engineering. – 2003. – V. A359. – P. 119-128.

126 Post processing for SLS printed parts [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/post-processing-sls-printed-parts> (дата обращения 24.04.2018).

127 Introduction to Binder Jetting 3D printing [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-binder-jetting-3d-printing> (дата обращения 24.04.2018).

128 Mostafaei, A. Binder jetting of a complex-shaped metal partial denture framework [Текст] / A. Mostafaei, E. L. Stevens, J. J. Ference, D. E. Schmidt // Additive Manufacturing. – 2018. – V. 21. – P. 63-68.

129 Introduction to Material Jetting 3D Printing [Электронный ресурс]: справочные данные / Загл. с титул. экрана. – URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-material-jetting-3d-printing> (дата обращения 24.04.2018).

130 Yap, Y. L. Material jetting additive manufacturing: An experimental study using designed metrological benchmarks [Текст] / Y. L. Yap,

131 Wang, S. L. Sing, V. Dikshit // Precision Engineering. – 2017. – V. 50. P. 275-285.

132 Ford, S. Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges [Текст] / S. Ford, M. Despeisse // Journal of Cleaner Production. – 2016. – V. 137. – P. 1573-1587.

133 Tofail, S. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities [Текст] / S. A.M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, C. Charitidis // Materials Today. – 2018. – V. 21. – N. 1. – P. 22-37.

134 K. Grob. Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography. (Eds.H. Verlag). Heidelberg, 1986. P. 156.

135 A. C. Lewis, J. F. Hamilton, C. N. Rhodes, J. Halliday, K. D. Bartle, P. Homewood, R.J.P. Grenfell, B. Goody, A. M. Harling, P. Brewer, G. Vargha, M.J.T. Milton. Journal of Chromatography A, 1217, 768 (2010).

136 C-J Lu, W.H. Steinecker, W-C. Tian, M.C. Oborny, J.M. Nichols, M. Agah, J.A. Potkay, H.K.L. Chan, J. Driscoll, R.D. Sacks, K.D. Wise, S.W. Pang, E.T. Zellers. Lab Chip, 5, 1123 (2005).

137 K.D. Wise. Sensors and Actuators A: Phys., 136, 39 (2007).

138 C.M. Yu, M. Lucas, J. C. Koo, P. Stratton, T. DeLima and E. Behymer, in Proc. Micro Electro Mechanical Systems ASME International. Mechanical Engineering Congress and Exposition. Anaheim, 1998. P. 481.

- 139 J. H. Jerman, S. C Terry. *Environment International*, 5, 77. (1981).
- 140 S. Narayanan, B. Alfeeli, M. Agah. in *Proc. Eurosensors XXIV*. Vol. 5. Linz, 2010. P.29.
- 141 M. Nishino, Y. Takemori, S. Matsuoka. *Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 4, 358 (2009).
- 142 L. Lorenzelli, A. Benvenuto, A. Adami, V. Guarnieri, B. Margesin, V. Mulloni, D. Vincenzi. *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 1968 (2005).
- 143 S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece, R. Sacks. *Analytical Chemistry*, 78, 2623 (2006).
- 144 К. Тесаржик, К. Комарек. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. (Под ред. В.Г. Березкина). Мир, Москва, 1987. С. 222..
- 145 B.L. Goodwin. *Journal of Chromatography*, 172, 31 (1979).
- 146 K Grob. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communication*, 1, 93(1978).
- 147 M. Ryba. *Journal of Chromatography A*, 123, 317(1976).
- 148 M. Verzele, M. Verstappe, P. Sandra, E. Van Luchene, A. Vuye. *Journal of Chromatography Science*, 10, 668 (1972).
- 149 G. Lambertus, R. Sacks. *Analytical Chemistry*, 77, 2078 (2005).
- 150 G.R Lambertus, C.S. Fix, S.M. Reidy, R.A. Miller, D. Wheeler, E. Nazarov, R. Sacks. *Analytical Chemistry*, 77, 7563 (2005).
- 151 S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali, M. Severi *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 32 (2009).
- 152 J Sturmann, W. Benecke, S. Zampolli, I. Elmi. In *Proceeding of the 13th International Conference on Solid-State Sensors*. Vol. 2. 2005. P.2083.
- 153 T. Nakai, J. Okawa, S. Takada, M. Shuzo, J. Shiomi, J.-J. Delaunay, S. Maruyama, I. Yamada. In *Proceedings of the 13 International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*. Brescia, 2009. P.249.
- 154 Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, Shigeo Maruyama.. *Chemical Physics Letters* 377, 49 (2003).

- 155 V. R. Reid, M. Stadermann, O. Bakajin, R. E. Synovec. *Talanta*, 77, 1420 (2009).
- 156 M.A. Zareian-Jahromi, M. Agah. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19, 294 (2010).
- 157 H. Shakeel, G. Rice, M. Agah. In proceedings of 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Paris. 2012. P. 823
- 158 V. Bhatt, S. Chandra. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17, 1066 (2007).
- 159 K. Ito, R. Yu, Y. Kobayashi. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112, 338. (2004).
- 160 S. Miyazaki Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films [Текст] / S. Miyazaki, A. Ishida // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – V. 106. – P. 273-275.
- 161 T. C. Chou Microstructures and mechanical properties of thin films of aluminum oxide [Текст] / T. C. Chou, T. G. Nieh, S. D. McAdams // *Scripta Metallurgica et Materiala*. – 1991. – V. 25. – P. 2203-2208.
- 162 A. Schutze Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films [Текст] / A. Schutze, D. T. Quinto // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 162. – P. 174 -182.
- 163 N. H. Cho Effects of substrate temperature on chemical structure of amorphous carbon films [Текст] / N. H. Cho, D. K. Veirs, J. W. Ager // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 71. – P. 2243-2251.
- 164 L. Yan Magnesium oxide as a candidate high- κ gate dielectric [Текст] / L. Yan, C. M. Lopez, R. P. Shrestha, E. A. Irene, A. A. Suvorova, M. Saunders // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – P. 142-151.
- 165 P. Ghekiere Scanning electron microscopy study of the growth mechanism of biaxially aligned magnesium oxide layers grown by unbalanced magnetron sputtering [Текст] / P. Ghekiere, S. Mahieu, G. De Winter // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 493. – P. 129-134.

166 N. Martin Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering [Текст] / N. Martin, C. Rousselot, C. Savall // Thin Solid Films. – 1996. – V. 287. – P. 154-163.

167 C. H. Heo Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics [Текст] / C. H. Heo, S.-B. Lee, J.-H. Boo // Thin Solid Films. – 2005. – V. 475 – P. 183-188.

168 J. Vial Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations [Текст] / J. Vial, D. Thiebaut, F. Marty // Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 1218. – P. 3262-3266.

169 R. Haudebourg Sputtered alumina as a novel stationary phase for micro machined gas chromatography columns [Текст] / R. Haudebourg, Z. Matouk, E. Zoghalmi // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2004. – V. 406. – P. 1245-1247.

170 Patent U.S. 4058430T (1977).

171 L.C. Klein Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes [Текст] // Noyes Park Ridge, New York, 1988. P.407.

172 К.А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул [Текст] // Изд-во АН СССР, Москва, 1962. С. 327.

173 K. Nakanishi Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation [Текст] / K. Nakanishi // Journal of Porous Materials. – 1997. – V. 4. – P. 67-112.

174 Ю.М. Родионов Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе [Текст] / Ю.М. Родионов, Е.М. Слюсаренко, В.В. Лунин // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – С. 865-880.

175 D. Lefebvre, F. Ricoul, B. Charleux, C. Thieuleux. In Proceedings of 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. Freiburg, 2013. P. 566.

176 F. Svec, T.B. Tennikova, Z. Deyl. Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications. A., 2003. P.800.

177 D. Sykora "Molded" porous polymer monoliths: A novel format for capillary gas chromatography stationary phases [Текст] / D. Sykora, E.C. Peters, F. Svec, J. M.J. Frechet. // Macromol. Mater. Eng. – 2000. – V. – 275. – P. 42-47.

178 F. Svec A.A Monolithic stationary phases in liquid and gas chromatography [Текст] / F. Svec, A.A. Kurganov // Journal of Chromatography A. – 2008. – V. 1184. – P. 281-285.

179 А.А. Королев Нагрузочные характеристики монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии [Текст] / А.А. Королев, Т.П. Попова, В.Е. Ширяева, А.В. Козин, А.А. Курганов // Журнал Физический химии. – 2007. – Т. 81. – С. 552-557 (2007)

180 I. Azzouz Feasibility of the preparation of silica monoliths for gas chromatography: Fast separation of light hydrocarbons [Текст] / I. Azzouz, A.Essoussi, J. Fleury, R. Haudebourg, D. Thiebaut, J. Vial. // Journal of Chromatography A. – 2015. – V. 7. – P. 127-133.

181 F. Svec Less common applications of monoliths: III. Gas chromatography [Текст] / F. Svec, A.A. Kurganov // Journal of Chromatography A. – 2008. – V. 1184. – P. 281- 295.

182 L. Xu Mesoporous silicalite-1 zeolite crystals with unique pore shapes analogous to the morphology [Текст] / L. Xu, Z. Shi, Y. Feng // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 98. 303-309.

183 N. Ishizuka Preparation and Chromatographic Application of Macroporous Silicate in a Capillary [Текст] / N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2000. – V. 1. P. 371-375.

184 H. Zou Monolithic stationary phases for liquid chromatography and capillary electrochromatography [Текст] / H. Zou, X. Huang, M. Ye, Q. Luo // Journal of Chromatography A. – 2002. – V. 954. – P. 5-32.

185 N. Tanaka Monolithic columns for liquid chromatography [Текст] / N. Tanaka, H. Kobayashi // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2003. –V. 376. – P. 298-301.

186 M. T. Dulay Preparation and characterization of monolithic porous capillary columns loaded with chromatographic particles [Текст]/ M. T. Dulay, R. P. Kulkarni, R. N. Zare // Analytical Chemistry. – 1998. – V.70. – P 5103-5107.

187 L. L. Henth The sol-gel process [Текст]/ L. L. Henth, J. K West. // Chemical Review. – 1990. - V.90. - P 33–72.

188 . I. Azzouz. Dis. Degree of Doctor in Philosophia, University Pierre et Marie Curie of Paris, Paris, 2013.

189 А. А. Королев Синтез и исследование монолитных капиллярных колонок для ионной хроматографии анионов [Текст] / А. А. Королев, В.Е. Ширяева, Т.П. Попова, А.В. Козин, А.А.Курганов. Журнал физической химии, - 2009. – Т. 83. – С. 776-782.

190 А. А. Королев Газохроматографическое исследование термической устойчивости поли-[1-(триметилсилил)-1-пропина] и стационарной фазы на его основе [Текст] / А. А. Королев, В.Е. Ширяева, Т.П. Попова, А.А. Курганов // Журнал физической химии. - 2006. – Т. 80. – С. 1290-1294.

191 А. А. Королев Макропористые полимерные монолиты как стационарные фазы в газовой адсорбционной хроматографии [Текст] / А. А. Королев, В.Е. Ширяева, Т.П. Попова, А.В. Козин, И.А Дьячков, А.А. Курганов // Высокомолекулярные соединения серия А. -2006. – Т. 48. – С. 1373-1379.

192 А. Ю. Канатьева Монолитные стационарные фазы в жидкостной и газовой хроматографии [Текст] / А. Ю. Канатьева, А. А. Курганов, Е. Н. Викторова, А. А. Королев // Успехи химии. - 2008. - Т. 77. - С. 393-398.

193 Платонов И.А .Газовый хроматограф на основе планарных систем [Текст] /, М.Г. Горюнов Платонов В.И., Колесниченко И.Н., Горюнов М.Г. // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 9. – С. 1003-1008.

194 Jia, Z.J. Bonding of Glass Microfluidic Chips at Room Temperatures [Текст] /Z.J. Jia, Q. Fang, Z.L. Fang // Anal. Chem. - 2004. – V. 76. - P. 5597-5602.