

## **Отзыв официального оппонента на диссертационную работу**

**Платонова Валерия Игоревича**

МИКРОФЛЮИДНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Развитие аналитической химии, и хроматографии, как ее части, неразрывно связано с развитием технической стороны оформления аналитического процесса. Одним из важнейших направлений последних лет является разработка портативных устройств, позволяющих проводить скоростные разделения, максимально сохраняя при этом все достоинства хроматографического метода, такие как высокая эффективность и селективность разделения. Сердцем хроматографической системы является хроматографическая колонка. Изменения в технологиях изготовления хроматографических колонок в течение всего периода развития хроматографии приводили к скачкообразным увеличениям эффективности, селективности и разрешающей способности хроматографических систем, увеличению пиковой емкости и ускорению разделений. На настоящий момент применение технологий микрофлюидных систем позволяет создавать новый тип хроматографических колонок, реализованный на пластинах, изготовленных 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. В связи с этим выполненная Платоновым В.И. разработка новых технических решений для создания газохроматографических колонок, путем формирования каналов на плоскости с использованием технологий микроэлектронномеханических и микрофлюидных систем является **актуальной**.

**Научная новизна** работы определяется использованным автором новым подходом к созданию газохроматографических колонок на плоскости на основе технологий микрофлюидных систем. Платоновым В.И. предложены технические решения для проведения скоростного разделения с использованием приготовленных колонок, а также впервые определены их хроматографические характеристики, такие как эффективность и селективность, в том числе и для различных вариантов реализации геометрии колонки.

Автором предложены оригинальные технические решения для инструментального обеспечения газохроматографического разделения, в том числе конструкции газовых микрохроматографов с использованием микрофлюидных колонок, что позволяет уменьшить размеры оборудования, снизить потребление энергии и реактивов, необходимых для обеспечения хроматографического процесса, повысить мобильность хроматографического анализа. Практическая реализация предложенных в работе технических решений предполагает возможность использования газовых хроматографов как в стационарных лабораториях, так и вне лаборатории, а так же в местах, где присутствие человека нежелательно или же трудно реализуемо.

С использованием полученных в ходе выполнения работы технических решений автором разработана методика измерений объемной доли метана, этана, этилена, ацетилен, пропана, изо-бутана, н-бутана, изо-пентана, н-пентана, оксида углерода (II), оксида углерода (IV), кислорода, азота и водорода методом газовой хроматографии в выхлопных газах авиационных двигателей и получено Свидетельство об аттестации методики измерений № 1077/207-(RA.RU.310494)-2019 от «25» июня 2019 г., поэтому работа, несомненно, обладает **практической** ценностью.

Диссертация Платонова В.И. состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 123 страницах, содержит 13 таблиц и 74 рисунка. Список цитируемой литературы включает 194 наименования.

Обзор литературы (глава 1) в целом отражает тематику диссертационной работы. Первый раздел посвящен колонкам для газовой хроматографии, кратко изложена история развития технологий производства колонок, приведена классификация колонок для газовой хроматографии, рассмотрены микрофлюидные колонки для газовой хроматографии с различными вариантами расположения микроканалов на пластине, а также другие современные альтернативы традиционным хроматографическим колонкам, например, поликапиллярные. Во втором разделе рассмотрено влияние основных параметров хроматографического процесса на эффективность газохроматографических колонок и методы, позволяющие улучшить разделение компонентов анализируемой смеси. В третьем разделе описаны способы формирования микроканалов на плоских пластинах, такие как фотолитография, жидкостное травление, сухое травление и различные аддитивные технологии. Четвертый раздел посвящен методам создания слоя неподвижной фазы в газохроматографических колонках и рассматривает как методы нанесения жидких фаз, так и методы создания твердых пористых слоев, в том числе и синтез монолита в капиллярах.

Глава 2 диссертации содержит описание процедуры приготовления микрофлюидных колонок на металлических пластинах и исследование их свойств. В качестве основных технических задач при разработке микрофлюидных колонок автор ставил перед собой задачу снижения габаритных размеров колонок при сохранении хроматографических характеристик и увеличение экспрессности хроматографического анализа при сохранении требуемой эффективности и степени разделения. Сравнив различные металлы с точки зрения инертности, возможности обработки с использованием микрофрезерования и теплопроводности, в качестве материала-основы автором были выбраны нержавеющая сталь и алюминий. К достоинствам стальных пластин автор относит меньшую вероятность деформации при формировании микроканалов и их дальнейшей герметизации, в то время как алюминиевые пластины по результатам работы

отличались простотой обработки металла, большей теплопроводностью и меньшим удельным весом по сравнению со сталью. Приготовленные капилляры заполняли сорбентом (оксидом алюминия и карбопак В) и исследовали на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности, а также с использованием портативного газового хроматографа «ПИА» с термохимическим микродетектором и детектором по теплопроводности. Полученные авторами микроколонок позволили при длине колонки всего 50 см, что для газовой хроматографии является эстремально низкой величиной, получить разделение углеводородов от метана до пентана при температуре 80<sup>0</sup>С. Сравнение хроматографических величин полученным автором микрофлюидных колонок и коммерческой капиллярной колонки демонстрирует высокую разрешающую способность предлагаемой диссертантом системы.

Глава 3 диссертации посвящена изготовлению и исследованию свойств микрофлюидных газохроматографических колонок на стеклянных пластинах. Интересно отметить, что замена материала подложки позволила автору получить колонки, проявляющие вдвое большую удельную эффективность, что видно, например, из Рис. 44, показывающего кривую Ван Деемтера для микрофлюидных газохроматографических колонок на стеклянной основе. Частично это может быть связано с возможностью уменьшения диаметра канала, используемого для разделения. При этом следует отметить, что общая организация разделяющей системы такова, что не позволяет реализовать полный разделяющий потенциал получаемой системы, и минимальное значение ВЭТТ в 5-8 раз превышает диаметр капилляра.

Глава 4 описывает изготовление микрофлюидных колонок с использованием аддитивных технологий. Колонки были получены путем лазерного спекания порошковой стали и 3D печати с использованием полимерных материалов. Геометрия колонки была выбрана с учетом анализа литературных данных. Согласно полученным данным, колонка, заполненная

сорбентом Карбопак В, показала неплохие результаты в диапазоне давлений от 30 до 150 кПа, а в оптимальных условиях удалось получить значение ВЭТТ, соответствующее диаметру капилляра, что говорит об успешном исключении влияния дополнительных зон размывания и полном использовании потенциала колонки. Приготовленная диссертантом колонка может применяться для разделения газовой смеси легких углеводородов, обеспечивая удельную эффективность на уровне, схожем с колонками, произведёнными традиционными способами.

Пятая глава диссертационной работы посвящена описанию технических решений, использованных автором для увеличения эффективности, экспрессности и селективности анализа. Одним из наиболее действенных способов регулирования эффективности хроматографической колонки в газовой хроматографии наряду со скоростью подвижной фазы является температура разделения. В рамках диссертационной работы Платоновым В.И. разработан 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. Предлагаемый автором миниатюрный термостат обеспечивает, согласно приведенным данным, скорость нагрева до 300°С/мин. Еще одним способом повышения эффективности является использованием поликапиллярных и пилларных вариантов хроматографических колонок – экспериментально установлено, что оптимальная скорость потока для открытой и пилларной колонок находится на примерно одинаковом значении, однако эффективность пилларной колонки при прочих равных условиях в полтора раза выше.

Последняя глава содержит примеры практического применения разработанных автором хроматографических колонок для разделения различных по сложности смесей. Диссертантом предложена конструкция планарного микрохроматографа на основе независимых аналитических

модулей, каждый из которых содержит следующие основные конструкционные элементы:

- 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.

С использованием предложенной хроматографической системы автором проведен анализ состава природного газа; показано, что общее время анализа не превышает 150 сек, при этом относительное СКО не превысило 2% по всем определяемым компонентам. С использованием различных вариаций хроматографического оборудования автором также продемонстрированы возможности использования планарных газохроматографических колонок для определения легковоспламеняющихся жидкостей в почве, анализа выхлопных газов авиационного двигателя. Представленные автором данные показывают, что предложенная четырехмодульная конструкция микрохроматографа позволяет провести анализ таких смесей, как выхлопные газы, менее чем за 5 минут, при этом относительное СКО не превышало 2% по всем определяемым компонентам.

В работе присутствует некоторое количество невыверенных опечаток (с. 81, 83, 84) и неудачных выражений (например, «заполнение сорбента», «открытые колонки» - в русскоязычной литературе рекомендуется использовать термин «полые»). Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, вполне обоснованы, опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на ряде конференций и симпозиумов, в том числе и международных, а также отражены в трех патентах РФ. Выводы, сделанные в диссертации, основываются на экспериментально полученных результатах и не вызывают сомнений. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Все основные результаты диссертационной работы получены автором лично.

К непринципиальным недостаткам работы можно отнести следующие:

На многих хроматограммах обрезана шкала времени, и не указаны единицы: рис. 37, 38, 45, 46, 59, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 71, 72, 73 и 74. Между тем, к одному из достоинств предлагаемой системы автор относит ускорение анализа, поэтому указание длительности разделения является необходимым. Также в работе часто отсутствуют размерности ВЭТТ, например, в главе 4 при обсуждении свойств колонок, полученных с применением лазерного спекания порошковой стали.

Предельная эффективность (значение ВЭТТ в минимуме кривой) предлагаемых автором хроматографических колонок зачастую существенно отстает от потенциальных возможностей системы, и автором не обсуждается эта проблема, хотя оптимизация остальных компонентов позволила бы значительно увеличить число ТТ на колонку, что является значимым фактором при таких экстремально коротких колонках, которые используются в работе.

В работе также очень полезны были бы данные о воспроизводимости свойств колонок от образца к образцу, что является чрезвычайно важным моментом для такой явно направленной на масштабное практическое применение технологии, а также оценка срока эксплуатации приготовленных колонок.

Все приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Диссертационная работа Платонова Валерия Игоревича представляет собой объемное научное исследование, обладающее бесспорной практической ценностью и выполненное на высоком научном и экспериментальном уровне.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской

федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Платонов Валерий Игоревич заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

11.12.2020

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории спектральных и  
хроматографических исследований  
ИНХС РАН, к.х.н.

Канатьева  
Анастасия Юрьевна

г. Москва, ГПС-1, Ленинский пр., 29  
(495) 955 41 13  
[kanatieva@ips.ac.ru](mailto:kanatieva@ips.ac.ru)

Подпись к.х.н. Канатьевой А.Ю. заверяю.

Заместитель директора ИИХС РАН  
Куликов А.Б.

