

На правах рукописи



Ледяев Михаил Евгеньевич

ПЛАНАРНЫЕ МИКРОФЛЮИДНЫЕ ТЕРМОДЕСОРБЕРЫ
ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.4.2. «Аналитическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара 2025

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

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Платонов Владимир Игоревич
(ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева»)

Официальные оппоненты **Грузнов Владимир Матвеевич**
доктор технических наук, профессор
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория полевых аналитических и измерительных технологий, главный научный сотрудник)

Дейнека Виктор Иванович
доктор химических наук, профессор
(ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», кафедра общей химии, профессор)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

Защита состоится «25 июня 2025 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.287.03 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре ФГБОУ ВО «ВГУИТ» и на сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsu.ru>.

Автореферат и диссертация размещены в сети Интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «ВГУ-ИТ» <https://www.vsu.ru>.

Автореферат диссертации разослан «23» мая 2025 г.

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

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.287.03, к.т.н



Власова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Газовая хроматография (ГХ) широко используется для определения летучих органических соединений (ЛОС) уже десятилетиями. Универсальность метода заключается в широком выборе детекторов и разделительных колонок, которые можно комбинировать, что позволяет создавать анализаторы, пригодные для множества применений, включая обнаружение взрывчатых веществ, мониторинг качества воздуха, профессиональное воздействие и анализ выдыхаемого воздуха.

В обычных лабораторных приборах ГХ для разделения аналитов используются капиллярные колонки, покрытые неподвижными фазами различной полярности. Эти колонки подключаются к чувствительным системам детектирования, таким как масс-спектрометры (МС) и пламенно-ионизационные детекторы (ПИД), что позволяет идентифицировать и количественно определять химические вещества. В этих системах термодесорбер обычно располагается перед разделительной колонкой и выполняет две основные функции: сужение хроматографической полосы пропускания и повышение предела обнаружения. Этот метод очень эффективен и, в сочетании с МС, ПИД и другими детекторами, позволяет обнаруживать химические вещества в концентрациях частей на миллиард (ppb) и частей на триллион (ppt). Однако такие приборы громоздки и требуют высокого энергопотребления, что ограничивает их использование в полевых условиях.

Ужесточение экологического надзора, и возросший спрос на приложения, требующие быстрого реагирования на конкретные события, такие как обнаружение химического оружия и взрывчатых веществ, создали предпосылки к разработке портативных газовых хроматографов для анализа на месте. Основная задача для портативных приборов состоит в значительном уменьшении размеров и энергопотребления при сохранении метрологических характеристик хроматографического анализа, сравнимых с лабораторными приборами. Однако эти характеристики, особенно в части чувствительности для портативных приборов, часто не позволяют решать поставленные задачи. Поэтому актуальна задача по разработке нового поколения портативных планарных микрофлюидных термодесорберов, позволяющих на порядки повысить чувствительность портативных газовых микрохроматографов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Степень разработанности темы исследования. На отечественном рынке планарные микрофлюидные термодесорберы (МТД) для портативной газовой хроматографии практически отсутствуют. Импортные аналоги ограничиваются отсутствием возможности проведения циклического анализа и контроля температурных режимов в процессе адсорбции, что может привести к разным результатам газохроматографического анализа.

Цель работы. Разработка планарного МТД непрерывного действия для анализа легколетучих органических соединений в газовых средах.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка конструкции планарного МТД.
2. Моделирование газовых потоков, с учетом нахождения гранулированного адсорбента в каналах преконцентраторов (ПК), изготовленных с использованием технологий микроэлектромеханических систем (МЭМС) для обоснования выбора подходящей структуры ПК.
3. Создание прототипа планарного МТД с возможностью реализации автоматического циклического процесса сорбции и десорбции.
4. Адаптация разработанного планарного МТД для неинвазивной диагностики анализа ЛОС в выдыхаемом воздухе, на примере изо-пентана, пентана и ацетона, которые являются биомаркерами некоторых заболеваний.

Научная новизна. Обоснован и реализован в лабораторных условиях новый подход к созданию планарного МТД для газовой хроматографии, который содержит два планарных МЭМС-ПК – трехкапиллярные газохроматографические колонки. Предложены новые технические решения, обеспечивающие возможность реализации непрерывного попеременного подключения МЭМС-ПК к газовому хроматографу для реализации непрерывного процесса анализа. Впервые реализована возможность процесса сорбции при отрицательных температурах.

Теоретическая и практическая значимость. Конечно-элементным моделированием установлено, что трехкапиллярная

структура ПК обеспечивает лучшие эксплуатационные характеристики, чем монокапиллярная. Предлагается новый инструментарий для обеспечения газохроматографического анализа, а именно для проведения непрерывного эколого-аналитического контроля воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха, промышленных выбросов в автоматическом режиме, который наиболее достоверно характеризует степень загрязнённости, а также в медицинских целях – для неинвазивной диагностики заболеваний по выдыхаемому воздуху. Предлагаемый планарный МТД непрерывного действия позволяет существенно снизить массо-габаритные характеристики газохроматографического аналитического оборудования и упростить методику проведения эксперимента за счет полностью автоматизированного процесса сорбции/десорбции и выполнения анализа. Устройство может эксплуатироваться как в стационарных лабораториях, так и вне лабораторий и обеспечивает повышение экспрессности анализа, а также в тех условиях, где нахождение человека нежелательно или затруднительно. Разрабатываемое устройство предназначено для использования в тандеме как с портативными газовыми хроматографами, так и со стационарными.

Методология и методы исследования. Способом конечно-элементного моделирования проведен сравнительный анализ монокапиллярного и трехкапиллярного типа ПК для анализа распределения скоростей газа-носителя в микроканалах.

Методом газовой хроматографии изучены возможности проведения непрерывного циклического анализа с применением разработанного МТД с использованием МЭМС-ПК трехкапиллярного типа.

Аддитивными технологиями – SLA, основанной на фотополимеризации и SLM, основанной на спекании лазером металлических порошков, а также способами микрофрезерования получены опытные образцы МЭМС-ПК для проведения процессов пробоподготовки.

Методом магнетронного распыления получены опытные образцы нагревательных элементов на стеклянной подложке.

Технология термосклеивания использовалась для герметизации МЭМС-ПК. Заполнение МЭМС-ПК сорбентом происходило вибро-вакуумным методом.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты выбора планарной микрорельефной конструкции ПК для более эффективного процесса термодесорбции ЛОС при проведении газохроматографического анализа.

2. Обоснование использованных технологий и материалов для конструирования и изготовления планарного МТД непрерывного действия.

3. Результаты применения разработанного планарного МТД непрерывного действия для проведения газохроматографического анализа ЛОС, на примере некоторых предельных углеводородов, ароматических соединений и кетонов.

Степень достоверности подтверждается применением современных высокоточных инструментальных методов анализа – газовой хроматографии, а также надежными средствами проведения эксперимента, осуществлением обработки полученных результатов методами математической статистики, интерпретацией результатов, а также согласованности результатов, полученных разными методами в ходе проведения исследования.

Диссертация соответствует пунктам паспорта научной специальности: п. 3. Аналитические приборы; 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; 10. Анализ органических веществ и материалов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ из них 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 1 статья в издании, индексируемом в Scopus. Получено 1 авторское свидетельство на полезную модель к патенту.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на научных мероприятиях: VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (26 сентября - 2 октября 2021, г. Краснодар); Всероссийском научно-практическом семинаре "Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке" (22 декабря 2022 года, г. Самара); VIII международной конференции «Современные проблемы физики» (21-22.10.2022, г. Душанбе); IV Съезде аналитиков России (26-30 сентября 2022 г., Москва); XXI Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященной 300-летию РАН (14-18 ноября 2023, г. Самара); Всероссийской конференции и школе мо-

лодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (16 - 20 октября 2023, г. Севастополь.); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (7-12 октября, 2024 г., Федеральная территория «Сириус»).

Личный вклад автора заключается в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме работы; формулировании цели исследования, постановке задач, планировании и проведении экспериментов; обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении результатов, а также в подготовке к публикациям результатов проведенных исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, исследования течения газа в микроканалах ПК планарных МТД с применением конечно-элементного моделирования, электроники разрабатываемого МТД, результатов газохроматографического анализа по концентрированию и десорбции ЛОС с использованием разработанного МТД заключения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 147 страницах, содержит 68 рисунка и 11 таблиц, в списке цитируемой литературы 142 источников. Используемые, на каждом этапе работы, материалы и методы приведены в соответствующей главе с результатами исследования.

Основное содержание работы

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

В первой главе представлены и проанализированы данные о различных типах планарных МТД, их структурах, способах их создания и возможностях проведения анализа. В обзоре также уделяется внимание технологиям МЭМС и микрофлюидных систем, которые могут быть использованы для создания планарных микрорельефных конструкций, а также материалов, используемых при их изготовлении.

Анализ многочисленных данных, представленных в обзоре литературы, позволил выявить, что в современных исследованиях не отражены:

Таблица 1 – Размер и количество сеточных элементов
для различных моделей

Типоразмер канала	Размер сеточного элемента, мкм	Количество элементов в модели, млн. элементов
0,6×0,6 мм	100	0,3
	50	2,05
	25	15,1
0,4×0,4 мм	100	0,16
	50	1,05
	25	7,39
0,2×0,2 мм	50	0,65
	25	2,63
	15	10,7

Как следует из таблицы 1, чем меньше размер конечного элемента, тем большие его количества необходимо взять, чтобы заполнить весь объем модели.

В таблице 2 предоставлены результаты конечно-элементного моделирования расхода воздуха через различные микроканалы. За номинальный расход принимался расход при условии отсутствия пограничного слоя.

Таблица 2 – Расход воздуха через микроканал

Расчётная модель	Реальное значение, кг/с·10 ⁶	Расход через сечение при условии отсутствия пограничного слоя, кг/с·10 ⁶	Отклонение от реального, %	Расход через сечение при условии наличия пограничного слоя, кг/с·10 ⁶	Отклонение от реального, %
0,6×0,6 (100 мкм)	1,84	5,15	64,3	2,67	31,1
0,6×0,6 (50 мкм)		5,15	64,3	2,01	8,5
0,6×0,6 (25 мкм)		5,15	64,3	1,98	7,1
0,4×0,4 (100 мкм)	0,65	1,14	43,0	0,61	6,6
0,4×0,4 (50 мкм)		1,14	43,0	0,53	22,6

Продолжение таблицы 2

0,4×0,4 (25 мкм)		1,14	43,0	0,54	20,4
0,2×0,2 (50 мкм)	0,0375	0,07	46,4	0,038	1,3
0,2×0,2 (25 мкм)		0,07	46,4	0,035	7,1
0,2×0,2 (15 мкм)		0,07	46,4	0,034	10,3

На основании проведенных библиографических исследований в работе в качестве основной модели канала выбрана структура с несколькими капиллярами, в нашем случае – трехкапилляра. Описание монокапилляра используется для сравнения.

Монокапиллярная структура представляет единый канал шириной 3 мм и глубиной 1 мм (далее по тексту 3×1 мм). Трехкапилляр – 3 канала с глубиной 1 мм и шириной 1 мм (далее по тексту 3(1×1) мм). Длина микроканалов во всех случаях составляет 40 мм (рисунок 2).

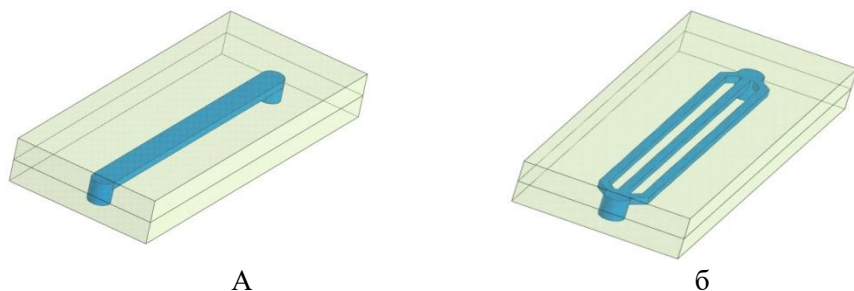


Рисунок 2 — Трехмерная модель канала монокапилляра (а) и трехкапилляра (б)

В отличие от известных исследований, изучающих протекание газа через микроканалы и распределение давления, нами впервые через пористость среды учтено нахождение гранулированного адсорбента в микроканалах.

Значение пористости для каналов 3×1 мм и 3·(1×1) мм составило 0,51 и 0,53 соответственно.

На основании изучения распределения скорости потока в моно- и трехкапиллярах средние скорости (м/с) потока составили 0,093 и

0,114 соответственно (рисунки 3 и 4). Т.е. в трехкапилляре скорость потока выше на 22,6 %, что должно привести к более эффективному процессу десорбции.

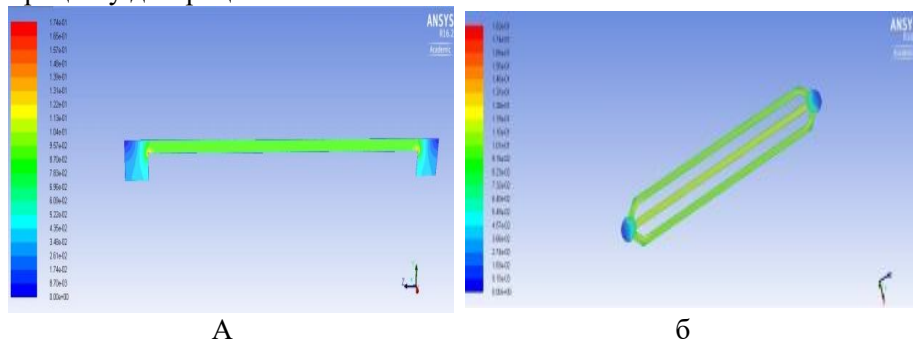


Рисунок 3 – Эпюры распределения скорости потока в поперечном сечении каналов 3×1 мм в монокапилляре (а) и $3(1 \times 1)$ мм в трехкапилляре (б)

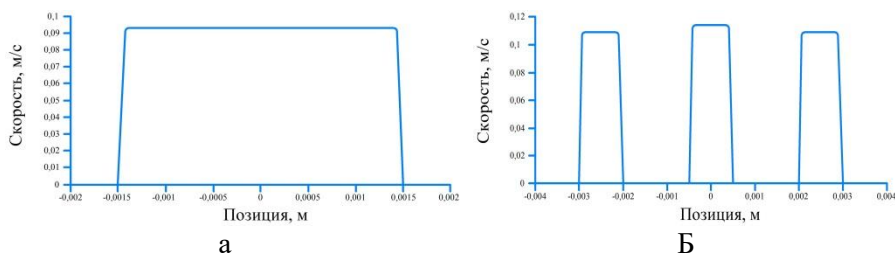


Рисунок 4 —Зависимости скорости потока в поперечном сечении канала по ширине канала 3×1 мм монокапилляра (а) и по ширине канала $3(1 \times 1)$ мм трехкапилляра (б)

Для производства ПК, помимо традиционных технологий, применяются и аддитивные. Чаще других используются лазерная стереолитография (Stereolithography или SLA) и выборочная лазерная плавка (Selective Laser Melting или SLM). Главное преимущество этих технологий изготовления ПК состоит в отсутствии стадии герметизации.

Образец МЭМС-ПК изготовлен нами из порошковой стали, с использованием технологии SLM. МЭМС-ПК из полиуретана изготовлен по технологии SLA с использованием 3D принтера. Принцип построения изделия принтером основан на технологии PolyJet – по-

слоистого нанесения светочувствительного материала и его последующего отверждения с помощью ультрафиолетового излучения.

Изготовленные модели характеризуются высокоточной, прочной, гладкой поверхностью и готовы к использованию сразу после их производства. Однако при изготовлении ПК из полиуретана возникла проблема в связи со сложностью очистки капилляров от остатков полимерной смолы, которая стала более вязкой от рассеяния УФ излучения при формировании близко расположенных капилляров, в то время как изготовленные из металла МЭМС-ПК потребовали минимальной пост-обработки.

Таким образом для решения задачи моделирования газовых потоков экспериментально показано (таблица 2), что наиболее точное решение получено при размере элементов 50 и 25 мкм для канала с сечением $0,6 \times 0,6$, и 100 и 50 мкм для канала с сечением $0,2 \times 0,2$ мм и $0,4 \times 0,4$ мм. Установлено, что трехкапиллярная структура ПК, при прочих равных условиях, обеспечивает большую скорость потока на 22,6 %, чем монокапиллярная, что коррелируется с результатами аналитического обзора.

В третьей главе представлены результаты разработки электронной части планарного МТД.

Из анализа литературных данных следует, что процесс адсорбции аналитов в ПК всегда происходит при температуре окружающей среды. При этом в результаты анализа вносится погрешность, т.к. при сорбции отсутствует регулирование температуры. В работе впервые для нагрева и охлаждения ПК выбран элемент Пельтье, что позволяет совместить нагрев и охлаждение в одном устройстве без увеличения массогабаритных характеристик МТД и контролировать температурные параметры адсорбции и десорбции.

Для реализации разрабатываемого технического решения был спроектирован электронный блок, обеспечивающий возможность автоматического переключения полярности элемента Пельтье (рисунок 5). Также нами написана управляющая программа на языке программирования C++, обеспечивающая контроль процессов сорбции и десорбции, а также поддержание температуры с реализованным ПИД-регулятором, который поддерживает температуру с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$ на этапе сорбции и $\pm 1,0^\circ\text{C}$ на этапе десорбции.

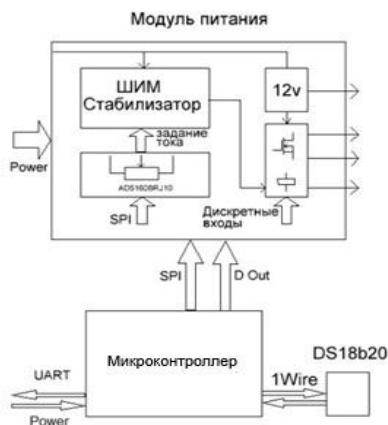


Рисунок 5 – Схема электронной платы

Разработанный электронный блок является ключевым стабилизатором широтно-импульсной модуляции (ШИМ), который осуществляет автоматическое управление всеми процессами сорбции и десорбции.

Предложенный нами электронный блок позволяет реализовать возможность проведения пробоподготовки в автоматическом режиме за счет переключения полярности элемента Пельтье, а управляющая программа контролирует температурные режимы и циклы пробоподготовки.

В четвертой главе представлены результаты использования, разработанного МТД для определения некоторых ЛОС в воздушных средах.

В качестве объектов исследования выбраны *изо*-пентан, пентан, ацетон и *о*-ксилол, которые, в частности, являются биомаркерами заболеваний человека и активно используются при неинвазивной диагностике патологий по выдыхаемому воздуху.

Исследуемый газ проходил через барботер (рисунок 6), для насыщения влагой, моделируя тем самым выдыхаемый воздух из легких человека.

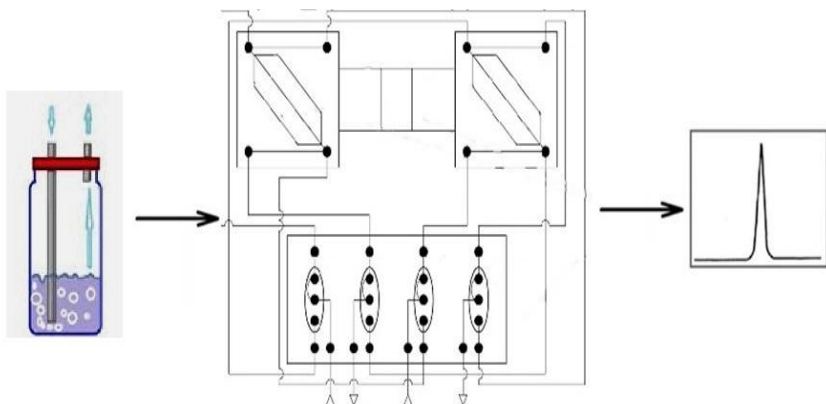


Рисунок 6 – Схема концентрирования модельной газовой смеси

Принцип работы разработанного планарного МТД, который осуществлял процесс десорбции при отрицательных температурах, представлен на рисунке 7.

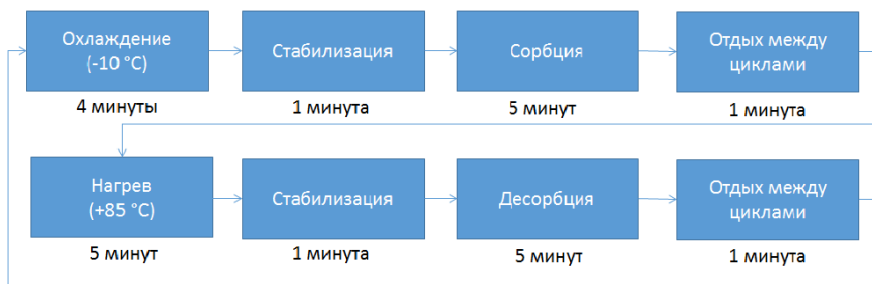


Рисунок 7 — Этапы работы планарного МТД

Исследования проведены с применением портативного газового хроматографа «ПИА» с термохимическим детектором (чувствительность 5×10^{-9} г/см³) и колонкой, наполненной сорбентом Carborack В фракцией 0,16-0,18 мм.

На рисунке 8 представлены хроматограммы исследуемой смеси газа, содержащей *изо*-пентан и *n*-пентан, без концентрирования и с применением разработанного МТД. Начальная концентрация пентана и *изо*-пентана в поверочной газовой смеси составляла 2,5 ppm и 2,2 ppm соответственно.

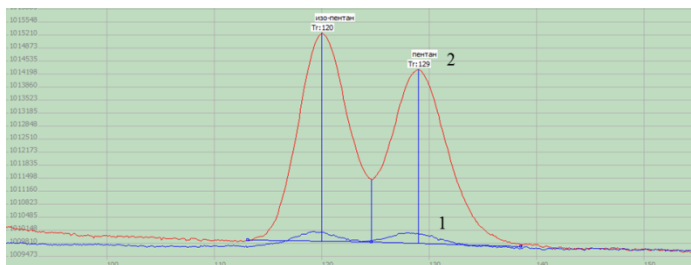


Рисунок 8 – Хроматограммы газовой смеси, содержащей *изо*-пентан и пентан до (синий) и после (красный) концентрирования (единый масштаб)

Содержание пентана после концентрирования составляет 117 ррт, *изо*-пентана – 96 ррт, т.е. достигается коэффициент концентрирования равный 45,2.

На рисунке 9 приведены хроматограммы, полученные при определении ацетона в модельной смеси выдыхаемого воздуха с применением разработанного МТД и без него. Исходная концентрация ацетона в модельной смеси выдыхаемого воздуха составляла 32 ррт.

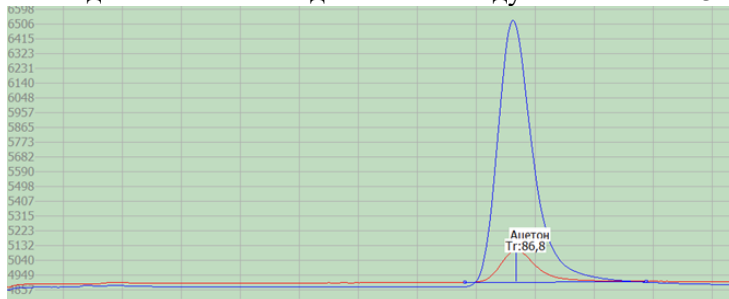


Рисунок 9 — Хроматограммы исходного газа, содержащего ацетон, (красный) и после (синий) концентрирования (единый масштаб)

Содержание ацетона при применении МТД возросло до 1504,5 ррт, что соответствует коэффициенту концентрированию равному 47.

Оценка правильности работы МТД проведена на примере стандартных газовых смесей «*n*-пентан в воздухе» с концентрациями 0,1; 0,5; 10; и 100 мг/м³. Результаты в таблице 3.

Концентрирование *n*-пентана проводили при -10°C при заполнении МЭМС-ПК адсорбентами Паропак-Q и Carborack В фракциями 0,16-0,18 мм. Результаты использования МЭМС-ПК, с различными адсорбентами, представлены в таблице 3

Таблица 3 – Результаты концентрирования пентана в модельной смеси выдыхаемого воздуха разной концентрации (n =3, P=0,95)

Сорбент	Исходная концентрация <i>n</i> -пентана $C_{исх}$, мг/м ³	Концентрация <i>n</i> -пентана после концентрирования $C_{дес} \pm \Delta$, мг/м ³	Коэффициент концентрирования $K_{конц} \pm \Delta$
Паропак-Q	0,1	4,20±0,05	42,0±0,5
	1,0	40,2±0,4	40,2±0,4
	10,0	395,8±2,3	39,6±0,2
	100,0	2287±26	22,9±0,3
Carbopack B	0,1	4,54±0,06	45,4±0,6
	1,0	42,5±0,3	42,5±0,3
	10,0	483,6±3,4	48,5±0,3
	100,0	3895±17	39,0±0,2

Применение систем, заполненных Паропак-Q и Carbopack B, при анализе смесей с начальной концентрацией *n*-пентана 10 мг/м³ обеспечивает достижение коэффициентов концентрирования 39,6-48,5.

Использование предлагаемого МТД для анализа смесей с концентрацией *n*-пентана 100 мг/м³, выявило неполное десорбирование аналита, что приводит к снижению точности анализа.

При проведении циклического непрерывного анализа важно знать ресурс использования адсорбента при постоянном изменении температуры и направлении потока газа-носителя. Изучено влияние зависимости концентрации *n*-пентана в модельной смеси выдыхаемого воздуха от числа циклов концентрирования из модельной газовой смеси «*n*-пентан в воздухе» с начальной концентрацией 0,1 мг/м³. Установлено, что концентрация *n*-пентана от количества циклов применения адсорбента Carbopack-B практически не изменилась. Концентрационные свойства системы при использовании Паропак-Q существенно снижаются (Рисунок 10), что вероятно обусловлено адсорбцией влаги на сорбенте, из модельной смеси выдыхаемого воздуха. В отличие от систем с использованием Carbopack-B для адсорбента Паропак-Q необходимо вводить дополнительное кондиционирование ПК.

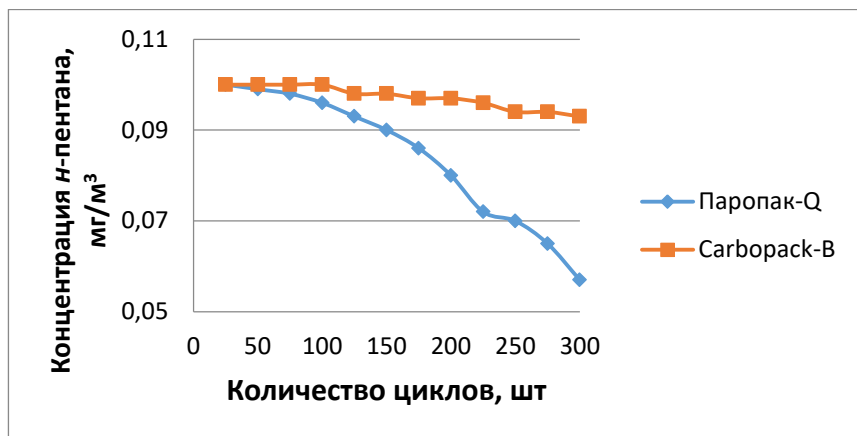


Рисунок 10 – Зависимость концентрации н-пентана модельной газовой смеси выдыхаемого воздуха от количества циклов на сорбентах Паропак-Q и Carborpack-B

Предложен поэтапный метод работы и обоснованы параметры разработанного нами планарного МТД для непрерывного анализа следовых количеств ЛОС в модельной смеси выдыхаемого воздуха. Процесс адсорбции происходил при температуре минус 10°C, десорбция при +85 °С. Один цикл адсорбции/десорбции составляет 24 минуты. При использовании двух МЭМС-ПК в «противофазе» время пробоподготовки сокращается до 12 минут.

На примере анализа пентана, изо-пентана и ацетона показано, что с применением разработанного нами планарного МТД достигается коэффициент концентрирования аналитов на уровне 43,6-47.

Результаты определения *n*-пентана при концентрировании с применением сорбента Carborpack-B практически не изменяются, уменьшение концентрации составило 7 % с увеличением числа циклов сорбция/десорбция до 300 циклов, использование сорбента Паропак-Q снижает концентрационные свойства до 43 % при числе циклов сорбции/десорбции 300 циклов.

Экспериментально доказана эффективность трехкапиллярной структуры ПК, по сравнению с монокапиллярной путем газохроматографических экспериментов, при которых осуществлялось пропускание равного объема газа-носителя через моно- и трехкапиллярные МЭМС-ПК. Установлено, что при использовании трехкапиллярного

ПК, концентрация *o*-ксилола больше на 33 %, чем при использовании монокапиллярного ПК.

Разработан планарный МТД непрерывного действия для газовой хроматографии, содержащий два МЭМС-ПК, заполненные различными типами гидрофобных адсорбентов для концентрирования различных классов летучих органических веществ и их последующей термодесорбции в обратном направлении, чем при сорбции.

Разработанный планарный МТД позволяет проводить непрерывный аналитический контроль выдыхаемого воздуха при концентрировании с использованием отрицательных температур, что обеспечивает повышение точности и претизионности газохроматографического анализа.

Заключение

1. Предложены новые технические решения, обеспечивающие возможность реализации попеременного подключения МЭМС-ПК к газовому хроматографу для реализации непрерывного процесса анализа, а именно: подключение не менее двух МЭМС-ПК для сокращения времени пробоподготовки, реализация контроля и стабильности поддержания температуры адсорбции в целях повышения точности и воспроизводимости газохроматографического анализа, возможность проводить процесс сорбции при отрицательных температурах, что повышает точность выполнения анализа.

2. Проанализированы разные виды ПК. Трехкапиллярная структура ПК эффективнее, чем монокапиллярная. При прочих равных условиях трехкапиллярная структура ПК обеспечивает большую скорость потока на 22,6 %, что коррелируется с результатами проведенного аналитического обзора.

3. Разработан и изготовлен электронный блок и управляющая программа планарного МТД с использованием элемента Пельтье, обеспечивающая автоматизированный непрерывный цикл процесса сорбции/десорбции с поддержанием температурных параметров в пределах $-10 \pm 0,03^\circ\text{C}$ – при сорбции и $+85 \pm 1,0^\circ\text{C}$ – при десорбции.

4. Впервые реализована возможность процесса сорбции при отрицательных температурах. Проведены 300 циклов процессов сорбции/десорбции при температурах -10°C и $+85^\circ\text{C}$ соответственно. Установлены возможности концентрирования *n*-пентана при которых коэффициент концентрирования в модельной смеси выдыхаемого воз-

духа при использовании в качестве адсорбента Carborack-B составляет 45,4.

5. При анализе модельных смесей выдыхаемого воздуха с концентрациями *n*-пентана 0,1, 0,5, 1,0, 10,0 мг/м³ на сорбентах Паропак-Q и Carborack-B коэффициенты концентрирования составили 39,6-42 и 45,4-48,5 соответственно. Установлено, что при концентрации *n*-пентана 100,0 мг/м³ в модельной смеси выдыхаемого воздуха не достигается полного десорбирования вещества из МЭМС-ПК, поэтому в таких условиях рекомендовано проводить анализ без процедуры предварительного концентрирования.

6. МЭМС-ПК, заполненные адсорбентом Carborack-B, в отличие от МЭМС-ПК, заполненные адсорбентом Паропак-Q, обеспечивают более точные и прецизионные результаты при циклическом анализе модельной смеси выдыхаемого воздуха при начальной концентрации *n*-пентана равной 0,1 мг/м³.

Дальнейшее развитие темы заключается в разработке и апробации новых структур МЭМС-ПК с разными типами наноструктурированных полислоистых адсорбентов и минимизации времени полного цикла анализа, а также возможности, которые обеспечивают непрерывность анализа в автоматическом режиме с применением сертифицированного оборудования и серийном выпуске, как готового изделия, в качестве периферийного устройства к портативному газовому МЭМС-хроматографу. Планируется проведение исследований в части расширения линейки аналитов, установления влияния на коэффициенты концентрирования первоначальной концентрации аналита, количества циклов выполнения измерений, новых типов адсорбентов, структуры ПК.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Платонов, И. А., Платонов, В. И., Новикова, Е. А., Иголкин, А. А., & Ледяев, М. Е. (2023). Оптимизация хроматографического анализа путем использования нового композиционного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля и полимерной матрицы в составе термостата газового микрохроматографа. Сорбционные и

хроматографические процессы, 23(2), 182-188.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11142>.

2. Платонов, И. А., Платонов, В. И., Ледяев, М. Е., & Ворон, С. В. Применение микротермодесорбера для концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе. Сорбционные и хроматографические процессы, 21(6), 805-811.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3825>.

Публикация в издании, индексируемом в БД Scopus/Web of Science

1. Platonov V., Sharma P., Ledyayev M. etc. Realization of Microfluidic Preconcentrator for N-Pentane Traces Impurities from the Gaseous Media // Materials 2022. — Vol. 15. Issue 22. № 22.

Патент

Планарный микротермодесорбер непрерывного действия для газовой хроматографии Платонов И. А., Платонов В. И., Ледяев М. Е., Переверзев А. Л., Глушенко А. С. ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ RU 213 711 U1 от 23.09.2022. Заявка: 2022119255, 14.07.2022.

Публикации в сборниках и материалах научных конференций

1) Платонов И.А., Платонов Вл.И., Ледяев М.Е. Применение микротермодесорбера для концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, 26 сентября - 2 октября 2021 г. - г. Краснодар - 2021 - С. 167.

2) Платонов И.А., Платонов В.И., Ледяев М.Е. Планарный микротермодесорбер для анализа газовых сред в составе портативного газового микрохроматографа на основе микрофлюидных систем // IV Съезд аналитиков России, 26-30 сентября 2022 г., Москва. — 2023 — С. 72.

3) Платонов И.А., Платонов В.И., Ледяев М.Е. и др. Разработка и апробация планарного микротермодесорбера для анализа летучих органических соединений // VIII Международная конференция «Современные проблемы физики». Душанбе, Таджикистан - 2022. - С. 61-64.

4) Платонов И.А., Ледаев М.Е., Платонов В.И. Применение микрофлюидных технологий для газохроматографического анализа летучих органических соединений // XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященная 300-летию РАН, Самара.-14-18 ноября 2023 г. - 2023. — С. 98-99.

5) Платонов И.А., Платонов В.И., Аникина М.А. и др. Тренды в отечественном аналитическом приборостроении для определения газовых сред // Всероссийский научно-практический семинар "Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке". Самара – 2023. – С. 72-78

6) Платонов И.А., Платонов В.И., Ледаев М.Е., Платонова Т.В. Микрофлюидные газохроматографические технологии для анализа летучих органических соединений // Всероссийская конференция и школа молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» г. Севастополь 16 - 20 октября 2023. Сборник трудов конференции. Москва - 2023 - С. 31-32.

7) Ледаев М.Е., Платонов И.А., Платонов В.И., Муханова И.М. Применение планарного микрофлюидного термодесорбера для анализа летучих органических соединений в окружающем воздухе // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 4. — М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. – С.40.

**ЛЕДЯЕВ МИХАИЛ ЕВГЕНЬЕВИЧ. ПЛАНАРНЫЕ МИКРО-
ФЛЮИДНЫЕ ТЕРМОДЕСОРБЕРЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-
ГРАФИИ // Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук: Специальность 1.4.2 – Аналитическая
химия, Самара. – 2025. – 22 с.**

Подписано в печать 21.04.2025. Формат 60*84 1/16.

Бумага офсетная. Печать оперативная. Печ. л. 1,3.

Тираж 130 экз. Заказ № 0197

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ООО «Прайм»

443079, Самара, Байкальский пер., 12
т. (846) 922-62-90, Email: prime.163@mail.ru