

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬ-  
НЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П.  
КОРОЛЕВА» (САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи



Ледаев Михаил Евгеньевич

Планарные микрофлюидные термодесорберы  
для газовой хроматографии

1.4.2 Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент  
Платонов Владимир Игоревич

Самара 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| 1 ГЛАВА 1. Аналитический обзор.....  | 9  |
| 1.1 Основные тренды в области создания планарных МТД.....  | 9  |
| 1.2 Материалы и технология производства МЭМС-ПК.....   | 29 |
| 1.2.1 МЭМС-ПК изготовленные на основе кремния.....   | 31 |
| 1.2.2 МЭМС-ПК изготовленные на стеклянной подложке.....  | 35 |
| 1.2.3 МЭМС-ПК на металлических подложках.....  | 36 |
| 1.2.4 Другие материалы, используемые при изготовлении МЭМС-ПК.....   | 38 |
| 1.3 Конструирование и моделирование МЭМС-ПК.....   | 38 |
| 1.4 Требования к нагревательным элементам в ПК.....  | 44 |
| 1.5 Соединительные коммуникации в ПК.....  | 51 |
| 1.6 Основные требования, предъявляемые к сорбентам и адсорбентам для микрофлюидной термодесорбции.....                                   | 53 |
| 1.6.1 Гранулированные адсорбенты.....  | 54 |
| 1.6.2 Тонкопленочные адсорбенты.....   | 57 |
| 1.6.3 Вспененные сорбенты.....   | 58 |
| 1.7 Оценка эффективности предварительного концентрирования.....  | 59 |
| 1.8 Решение практических аналитических задач с использованием МЭМС-ПК.....   | 63 |
| 2 ГЛАВА 2. Исследование течения газа в микроканалах ПК планарных МТД с применением конечно-элементного моделирования.....                | 71 |
| 2.1 Теоретические аспекты протекания газов в микроканалах.....   | 71 |
| 2.2 Построение расчетной модели и наложение конечно-элементной сетки, расчет газодинамической структуры потока и анализ результатов..... | 76 |
| 2.3 Исследование скорости газа в микроканалах, заполненных сорбентом.....  | 85 |
| 2.4 Способы изготовления ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости для планарного МТД.....   | 93 |
| 2.4.1 Изготовление ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости микрофрезерованием.....   | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.4.2 Изготовление ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости используя аддитивные технологии.....   | 95  |
| 2.5 Исследование процессов теплопередачи и теплообмена в тонких слоях металлов, используемых в качестве нагревателей.....                 | 97  |
| 2.5.1 Обоснование выбора структуры нагревательного элемента.....  | 98  |
| 2.5.2 Обоснование выбора материала для нагревательного элемента.....  | 99  |
| 2.5.3 Напыление опытных образцов пленочных нагревателей.....  | 102 |
| 2.5.4 Экспериментальное определение параметров планарных нагревательных элементов.....  | 103 |
| 3 ГЛАВА 3. Электроника разрабатываемого планарного МТД.....   | 106 |
| 3.1 Обзор элемента Пельтье.....   | 106 |
| 3.2 Описание электронной части планарного МТД.....  | 110 |
| 4 ГЛАВА 4. Результаты газохроматографического анализа по концентрации и десорбции ЛОС с использованием разработанного планарного МТД..... | 117 |
| 4.1 Подтверждение результатов компьютерного моделирования.....  | 117 |
| 4.2 Описание планарного МТД для проведения пробоподготовки.....   | 118 |
| 4.3 Результаты концентрирования некоторых ЛОС с использованием разработанного планарного МТД с МЭМС-ПК.....                               | 120 |
| 4.3.1 Концентрирование пентана и изо-пентана.....   | 121 |
| 4.3.2 Концентрирование ацетона.....   | 124 |
| 4.4 Исследование возможности использования планарного МТД для пробоподготовки при определении ЛОС в газовой смеси.....                    | 125 |
| Заключение.....   | 129 |
| Список источников.....  | 131 |

## Введение

### 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. В импортных аналогах 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 газо-

вому 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 уча-

ствием (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 молодых 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.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Основные тренды в области создания МТД

В обзоре обсуждается современное состояние планарных микрофлюидных термодесорберов, изготовленных с использованием технологий микроэлектромеханических систем (МЭМС-МТД). В англоязычной литературе такие концентрирующие устройства называются «преконцентратор» (ПК).

На сегодняшний день только ограниченное число газохроматографических методик обеспечивает определение летучих органических и неорганических компонентов без предварительного концентрирования. Причины этого заключаются в низкой детектирующей способности как универсальных, так и селективных детектирующих систем. Для увеличения предела детектирования газохроматографического оборудования, как правило, используют термодесорберы.

Традиционно термодесорберы представляют устройства, внутри которых находится адсорбент, селективно поглощающий летучие вещества при температуре окружающей среды или ниже с последующей десорбцией этих веществ в хроматографическую колонку газового хроматографа (Рисунок 1.1). Как правило, с использованием газового крана дозатора.

В последнее время ужесточение норм экологического законодательства, в особенности в странах Европы [1], а также растущий спрос на устройства для обнаружения микроконцентраций боевых отравляющих и взрывчатых веществ в объектах окружающей среды [2, 3] привели к тому, что стали разрабатывать портативные газовые хроматографы для проведения анализа непосредственно на месте происшествия. Основной задачей при создании портативных аналитических приборов являлось значительное уменьшение размеров и энергопотребления при сохранении производительности, сравнимой со стационарными приборами. Однако эти характеристики, особенно в части чувствительности, очень часто составляют менее 1 ppb. Поэтому актуальной задачей является создание микрофлюидных термодесорберов, обеспечивающих возможность избирательного концентрирования летучих соединений из различных объектов окружающей среды (воздух,

вода, почва) [4, 5] и выдыхаемого воздуха [6, 7], различных биологических объектов, биосред, лекарственных препаратов, в том числе при анализе технических изделий [8, 9] методом равновесной газовой фазы.

К основным требованиям и характеристикам, предъявляемым к разработанным и разрабатываемым микрофлюидным термодесорберам, на сегодняшний день, относят:

- обеспечение возможности работы при достаточно больших скоростях газа-носителя;
- обеспечение возможности нагрева и охлаждения за короткий промежуток времени;
- высокие теплоизоляционные характеристики;
- селективность адсорбции летучих веществ;
- возможность однократного и многократного использования.

Для обеспечения высокой эффективности МЭМС-газовых микрофлюидных термодесорберов (МЭМС-МТД), содержащийся в них адсорбент должен обладать большой площадью поверхности и низким газодинамическим сопротивлением, а также возможностью быстрого концентрирования аналита.

Недостатками традиционных термодесорберов являются: большой мертвый объем, ограниченные возможности температурных характеристик, большие массогабаритные характеристики и др.

МЭМС-МТД за счет уменьшения массогабаритных характеристик лишены некоторых недостатков термодесорберов: обладают меньшим мертвым объемом, характеризуются высокими быстродействием и теплопередачей [2-4]. Таким образом, при работе с МЭМС-МТД можно достичь значительного повышения пределов обнаружения выполняемого анализа при небольших временных и энергетических затратах.

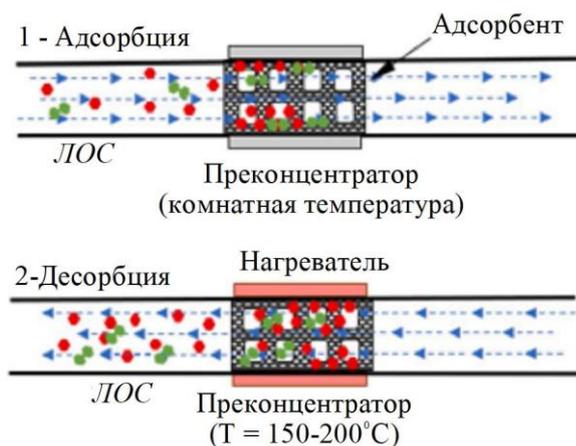


Рисунок 1.1 – Схема процессов адсорбции и десорбции ЛОО посредством МТД при наиболее часто применимых температурах

При использовании планарных технологий обеспечивается возможность реализации процесса концентрирования, анализа и детектирования на одном универсальном чипе, что значительно улучшает эксплуатационные характеристики газохроматографической системы и ее эффективность и позволяет проводить анализ на месте.

Необходимо отметить особый подход к созданию микронагревателей, реализованных на плоскостях различных пластин, также созданных с использованием МЭМС технологий, которые должны отличаться быстроедействием, низким энергопотреблением, равномерным нагревом, масштабируемостью, метрологической обеспеченностью [5].

Во время работы ПК должен быстро нагреваться для высвобождения захваченных аналитов в виде узких хроматографических пиков, что требует высокой мощности источника питания. МЭМС-технологии позволили разработать оборудование с уменьшенными массогабаритами и встроенными мощными системами нагрева [10-11]. Современными методами производства миниатюрных ПК являются 3D-печать [12] и микрофрезерование [5].

Наиболее распространенными разновидностями ПК являются устройства с активным и пассивным отбором пробы.

В прекопцентраторе рабочая полость наполняется адсорбентом, предназначенным для улавливания целевых молекул. В основе работы ПК находится процесс адсорбции целевых веществ на адсорбенте с последующей их десорбцией

(Рисунок 1.1). Первоначально аналиты поглощаются адсорбентом посредством активного [13, 14] или пассивного потока [15, 16]. При первом варианте отбора пробы адсорбент находится в замкнутом пространстве, из которого происходит забор необходимого объёма пробы, пропускаемой через слой адсорбента. Этот вариант отбора предполагает полное концентрирование аналитов, присутствующих в пробе, поскольку весь её объём проходит через сорбент и широко применяется при кратковременном (от нескольких минут до нескольких часов) измерении концентрации [15]. Пассивное воздействие заключается в воздействии на адсорбент окружающей среды (воздух в помещении или атмосферный воздух). Теоретический объём воздуха, необходимый для отбора пробы определяется, основываясь на скорости диффузии каждого целевого вещества в исследуемой среде. Пассивный отбор чаще всего используют при мониторинге изменений концентраций газов в течение длительных временных промежутков (дни, недели и т.д.) [15, 17].

При отборе проб как активным, так и пассивным способом целевое вещество, чаще всего, концентрируется при температуре окружающей среды [13], иногда для повышения эффективности процесса при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  [18]. Затем ПК быстро нагревается до температуры от  $150$  до  $250^{\circ}\text{C}$  и даже до  $350^{\circ}\text{C}$ . Это приводит к десорбции. В результате такого нагрева десорбируется меньший объём аналита по сравнению с исходным образцом, что способствует возрастанию его концентрации в дозируемой пробе. Кроме того, быстрое повышение температуры позволяет вводить аналит в колонку в виде компактной пробки, повышая чувствительность метода. Поэтому в некоторых работах ПК обозначают как инжектор преконцентратора (PCI) или фокусирующий преконцентратора (PCF) [8, 19, 20, 21].

Благодаря своей энергоэффективности и компактности, портативные газовые хроматографы всё чаще оснащаются миниатюрными детекторами, такими как фотоионизационные детекторы MiniPID, МЭМС-датчики теплопроводности (TCD), металлооксидные сенсоры (MOX) и хелюминисцентные анализаторы (CR). Информация о них представлена в таблицах 1.1-1.2.

Основным материалом для изготовления ПК, в настоящее время, остаются кремний и стекло, а также керамика и металлы. В качестве нагревательных элементов используются нагреватели, основанные на использовании металлов. Представленные ГХ обладают большим разбросом по массогабаритным характеристикам и времени проведения анализа, а также по чувствительности. Отметим разнообразную структуру используемых ПК.

Тепловая изоляция в портативном оборудовании позволяет избежать потери тепла и предотвратить повреждение электронных и других устройств ГХ. Современные технологии позволяют создавать ПК с меньшей тепловой массой и встроенными системами нагрева [10, 11]. В традиционных химико-физических технологиях изготовления (травление, абляция и т.д.) ПК существует ряд ограничений, например, необходимость чистых помещений. Поэтому в настоящее время активно применяются альтернативные методы производства миниатюрных ПК, такие как 3D-печать [12] и микрофрезерование. Сегодня эти технологии не позволяют создавать микроструктуры с такой же точностью, как традиционные химические методы, но могут облегчить трудоемкость и снизить стоимость процесса создания ПК.

Иной метод уменьшения затрат заключается в повышении эффективности процесса адсорбции/десорбции. Для решения этой задачи создаются пористые адсорбенты с меньшим градиентом давления и повышенной теплопроводностью по сравнению с обычными адсорбентами. При этом ёмкость адсорбции сохраняются. Некоторые виды газовых ПК и их характеристики представлены в таблицах 1.3 и 1.4.

Основные структуры ПК являются плоскими (планарными), т.к. применяемая технология проще и менее затратная (таблиц 1.1-1.4). В качестве материалов для изготовления ПК в основном применялись кремний и стекло, на которых потенциально сложно создать трехмерные структуры. Разработан ряд ПК на металлических подложках, на которых создание трехмерных структур намного проще. В качестве системы нагрева в большинстве случаев используются нагреватели на основе золота, платины, вольфрама, никеля/хрома и др.

Таблица 1.1. Характеристики некоторых ПК, используемых в портативных ГХ с микрофотоионизационным детектором (мкФИД), при определении бензола, толуола, этилбензола и изомеров ксилола (БТЭК)

| Источник | Масса, кг | Время анализа, мин | Прекоцентрактор                                      |                   |                                |                                | Определяемые соединения | Предел обнаружения, ppb | Чувствительность (по бензолу, пгр) |
|----------|-----------|--------------------|--|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|
|          |           |                    | Геометрия и размеры                                  | Материал          | Адсорбент                      | Система нагрева                |                         |                         |                                    |
| [5]      | ~5        | 19                 | Полость (4,6 мм × 350 мкм × 7,4 мм)                  | Алюминий          | Carborac k B                   | Керамический нагреватель       | БТЭК                    | 0,06-0,4 БТЭК           | 3,6                                |
| [26]     | <5        | 5                  | Трубка (внутренний диаметр 4 мм, длина 40 мм)        | Стекло            | Губка из углеродных нанотрубок | Пористые углеродные нанотрубки | БТЭК                    | 0,13-0,28 БТЭК          | 37,4                               |
| [22]     | ~5        | 19                 | Полость в форме коллектора 4.6 мм × 350 мкм × 7.4 мм | Алюминий          | Базолит С300                   | Нагревательные картриджи       | БТЭК                    | 0,1-1,6 БТЭК            | 6,4                                |
| [27]     | 32        | ~35                | Трубка с внутренним диаметром 0,165 см.              | —                 | Resil-B                        | —                              | 34 ЛОС                  | 0,002-0,011 БТЭК        | 140,6                              |
| [28]     | —         | 6                  | 4 параллельных канала × 400 × 0,6 мкм                | Кремниевое стекло | SWNTs                          | Хром/Платина                   | 5 ЛОС                   | <1 по бензолу           | —                                  |
| [23]     | <2,2      | 5,5                | —  | Кремниевое стекло | Силикагель аэрогель            | —                              | —                       | —                       | —                                  |

Продолжение таблицы 1.1

|      |    |      |   |                   |                       |                          |        |                        |         |
|------|----|------|---|-------------------|-----------------------|--------------------------|--------|------------------------|---------|
| [29] | —  | 63   | Параллельные каналы 25 × 1,3 мм × 12              | Кремниевое стекло | EtQxVox               | Платина                  | Бензол | 1,25                   | 2396    |
| [11] | <5 | 16,2 | Коническая полость 8,15 мм × 250 мкм × 2,9 мм     | Кремниевое стекло | Carborask B           | Платина                  | 50 ЛОС | —                      | —       |
| [30] | <3 | 15   | Трубка 1,2 мм (внутренний диаметр) × 8 см (длина) | Нержавеющая сталь | Carborask B, Carboxen | НикельХромовая проволока | 10 ЛОС | 0,02 – 0,36 по бензолу | 90-1051 |

Таблица 1.2. Характеристики некоторых ПК, используемых в портативных ГХ с детекторами (микрокатарометр, полупроводник на основе оксидов металлов, электрохимический сенсор, емкостные детекторы), и их характеристики

| Источник | Масса, кг | Время анализа, мин | Прекоцентратор                                 |                   |                                      |                           | Определяемые соединения | Детектор                        | Предел обнаружения, ppb | Чувствительность, пгр |
|----------|-----------|--------------------|--|-------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|          |           |                    | Геометрия и размеры                            | Материал          | Адсорбент                            | Материал системы нагрева  |                         |                                 |                         |                       |
| [9]      | ~2,1      | 3                  | 2 полости (объем ~4,7 мкл)                     | Кремниевое стекло | Carborack В 2 мг, Carborack X 2,3 мг | Титан/Платина             | 9 ЛОС                   | Микрокатарометр                 | 16-600 (150 по бензолу) | 2396 (для бензола)    |
| [47]     | —         | ~50                | Полость в форме коллектора 61 × 5,5 мм × 23 мм | Керамика          | С-СИ 1.187 гр                        | Вольфрам                  | Этилен                  | Электрохимический сенсор        | 25                      | 5736                  |
| [7]      | н.д.      | 9                  | Полость с микростолбиками 10 × 400 × 5         | Кремниевое стекло | Цеолит DaY ~13 мкм                   | —                         | 4 ЛОС                   | Полупроводник из оксида металла | 24 (по толуолу)         | 22,611 (для толуола)  |
| [31]     | н.д.      | н.д.               | Полость с микростолбиками 10 × 250 × 2         | Кремниевое стекло | Углеродная пленка                    | Никель-Хромовая проволока | 7 ЛОС                   | Полупроводник из оксида металла | 15 (1,3,5-ТМВ)          | —                     |
| [32]     | н.д.      | 130                | U-образная форма, 300 × 1350                   | Стекло            | Carborack В + Carborack X            | Титан/Платина             | 19 ЛОС                  | 2 емкостных детекторов          | 10-2 (ВТЕХ)             | 766,7 (для бензола)   |

Продолжение таблицы 1.2

|      |      |     |  |                                      |                                    |             |  |                                 |                    |   |
|------|------|-----|--|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|--|---------------------------------|--------------------|---|
| [24] | ~1,8 | <12 | Полость с микро столбиками 13 × 240 × 13     | Кремниевое стекло                    | Тенах ГА ~200 нм                   | Хром/Никель | 6 ЛОС  | Датчик теплопроводности         | ~25 (ТЕХ)          | 942,1 (для бензола)                     |
| [3]  | 5,4  | 2   | Коническая полость 3,2 мм (длина) × 3,5 мм   | Кремниевое стекло                    | Carborack В 2,4 мг                 | Золото      | 2,4-динитротолуол, 2,3-диметил-2,3-динитробутан, 2,6-динитротолуол | Микроката-рометр                | 0,067-0,30         | 500-2000                                |
| [33] | —    | 3   | Плоская микропластина толщиной 1,2 мкм       | SiO <sub>2</sub> /Si 3N <sub>4</sub> | Активированный уголь               | Платина     | Бензол   | Полупроводник из оксида металла | <1000 (по бензолу) | —                                       |
| [25] | —    | ~67 | Десять параллельных каналов глубиной 800 мкм | Кремниевое стекло                    | Хиноксалиновый мостиковый кавитанд | Платина     | Бензол   | Полупроводник из оксида металла | 0,1                | 878,5 Значение, приведенное для бензола |

Таблица 1.3. Коммерческие гранулированные адсорбенты, используемые в ПК разных форм и характеристик

| Источник | Определяемые соединения | Прекоцентрактор  |   |                   |                 | Потребляемая мощность (Вт) / скорость нагрева (0С/с) | Детектор / предел обнаружения, ррб | Фактор концентрирования | Объем образца | Область применения   |
|----------|-------------------------|--|---|-------------------|-----------------|--|------------------------------------|-------------------------|---------------|--|
|          |                         | Адсорбенты   | Геометрия и размеры                                     | Материал          | Система нагрева |  |                                    |                         |               |  |
| [34]     | ЛОС                     | Carborack В 830 микрограмм<br>Carborack Х 780 микрограмм | Два концентрических кольца (внешний размер 8 × 8 мм)    | Кремниевое стекло | Платина         | 2 / 150-400  | —                                  | —                       | —             | Мониторинг окружающей среды, обнаружение СВА (Закон о чистой воде) |
| [35]     | БТЭК                    | Tenax TA   | Коническая полость 21 мм (l) × 400 мкм (d) × 7,6 мм (w) | Кремниевое стекло | Платина         | — / 19   | Масс-спектрометр (МС) / —          | —                       | —             | Анализ выдыхаемого воздуха   |

Продолжение таблицы 1.3

|      |         |                    |  |                   |                          |             |   |  |    |                             |
|------|---------|--------------------|--|-------------------|--------------------------|-------------|---|--|----|-----------------------------|
| [36] | Изопрен | Carborack X 20 мгр | Коллектор с 4 микроканалами 12,6 × 2,5 мм х 16         | Медь              | Керамический нагреватель | 10,14 / 5,5 | Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) / — | 352  | 18 | Анализ выдыхаемого воздуха  |
| [29] | БТЭК    | EtQxBox 10 мгр     | Параллельные каналы 25 мм (l) × 1,3 мм (d) × 12 мм (w) | Кремниевое стекло | Платина                  | — / 50      | ФИД / —                                   | 1,25 Соотношение между площадью пика детектора при наличии ПК и без него   | 18 | Анализ выдыхаемого воздуха  |
| [37] | 12 ЛОС  | Tenax TA ~7 мгр    | Квадратная полость 2,54 см (l) × 2,54 см (d) (чип)     | Стекло            | —                        | —           | ПИД / 22                                  | 5,1-10,3 Отношение площади пика концентрации ПК, заполненного адсорбентом, к площади пика концентрации ПК без адсорбента | —  | Мониторинг окружающей среды |

Продолжение таблицы 1.3

|      |        |                             |  |                                       |          |          |   |   |     |                                    |
|------|--------|-----------------------------|--|---------------------------------------|----------|----------|---|---|-----|------------------------------------|
| [38] | Этилен | CBS-II<br>191,0 мгр         | 8 парал-<br>лельных<br>каналов<br>40,0 мм<br>(l) × 0,9<br>мм (d) ×<br>2,0 мм<br>(w)      | Стекло<br>– Крем-<br>ниевое<br>стекло | Вольфрам | —        | Электро-<br>химиче-<br>ский сен-<br>сор / 3,8 | 7,7 Соот-<br>ношение<br>между<br>площадью<br>пики детек-<br>тора при<br>наличии ПК<br>и без него  | 220 | Пищевая<br>промыш-<br>ленность     |
|      |        | Carboxen<br>1012 ~ 4<br>мгр | Спи-<br>ральный<br>микро-<br>канал<br>120 мм<br>(l) × 0,35<br>мм (d) ×<br>0,35 мм<br>(w) | Крем-<br>ниевое<br>стекло             | Платина  | 4,52 / — | газовый<br>датчик /<br>800                    | 2500 соот-<br>ношение<br>между мак-<br>симальной<br>концентра-<br>цией, изме-<br>ренной на<br>этапе де-<br>сорбции, и<br>начальной<br>концентра-<br>цией<br>впрыскива-<br>емого об-<br>разца газа | —   | Анализ вы-<br>дыхаемого<br>воздуха |

Продолжение таблицы 1.3

|      |        |                                    |  |                           |                                  |              |                                    |   |      |  |
|------|--------|------------------------------------|--|---------------------------|----------------------------------|--------------|------------------------------------|---|------|--|
| [6]  | Ацетон | Carboxen<br>1018 0,95-<br>11,3 мгр | Трубка 0,2<br>мм (внут-<br>ренний<br>диаметр) ×<br>0,4 мм<br>(наружный<br>диаметр) ×<br>46,8 мм<br>(длина) | Стекло                    | Никель-<br>Хромовая<br>проволока | 8,57 / —     | Газовый<br>датчик /<br>—           | ~ 800 соотно-<br>шение между<br>максимальной<br>концентраци-<br>ей, измерен-<br>ной на этапе<br>десорбции, и<br>начальной<br>концентраци-<br>ей впрыскива-<br>емого образца<br>газа | 3000 | Анализ вы-<br>дыхаемого<br>воздуха       |
|      |        | Carboxen<br>1018 0,95-<br>11,3 мгр | Трубка 0,7<br>мм (внут-<br>ренний<br>диаметр) ×<br>1,2 мм<br>(наружный<br>диаметр) ×<br>38,2 мм<br>(длина) | Нержа-<br>вующая<br>сталь | Никель-<br>Хромовая<br>проволока | 17,67 /<br>— | Газовый<br>датчик /<br>—           | ~ 550 соотно-<br>шение между<br>максимальной<br>концентраци-<br>ей, измерен-<br>ной на этапе<br>десорбции, и<br>начальной<br>концентраци-<br>ей впрыскива-<br>емого образца<br>газа | —    | Анализ вы-<br>дыхаемого<br>воздуха       |
| [39] | Бензол | НКУСТ-1<br>~30 мгр                 | Конфорка<br>3 мм (д) ×<br>3 мм (ш)   | Глино-<br>зем             | Глинозем                         | 0,43 / —     | Датчик<br>оксида<br>металла /<br>— | 10  | —    | Монито-<br>ринг окру-<br>жающей<br>среды |

Продолжение таблицы 1.3

|      |                  |   |   |                   |         |          |                             |   |      |                                |
|------|------------------|---|---|-------------------|---------|----------|-----------------------------|---|------|--------------------------------|
| [40] | 4 ЛОС            | Carborack B + Tenax                     | Трубчатый прокатный лист 2 мм (l) x 1 мм (внутренний диаметр)       | Полиимид          | Золото  | 1,7 / 40 | ФИД / —                     | 8-200 соотношение между максимальной концентрацией, измеренной на этапе десорбции, и начальной концентрацией впрыскиваемого образца газа. | 2000 | Обнаружение взрывчатых веществ |
| [8]  | 17 ЛОС           | Carborack X 1,4 мгр + Carborack B 2 мгр | 2 конические полости глубиной 380 мкм                               | Кремниевое стекло | Платина | — / —    | ПИД / —                     | 620 Отношение объема взятой пробы воздуха к объему, в котором содержится та же масса в точке обнаружения.                                 | 31   | Профессиональное воздействие   |
| [2]  | Орто-нитротолуол | Цеолит DaY 2,25 мгр                     | Прямоугольная полость со стойками 5 мм (l) x 400 мм (d) x 10 мм (w) | Кремниевое стекло | Платина | — / —    | Датчик оксида металла / 365 | 7,2   | 500  | Обнаружение взрывчатых веществ |

Продолжение таблицы 1.3

|      |               |                         |   |                   |                           |            |                                  |   |        |                             |
|------|---------------|-------------------------|---|-------------------|---------------------------|------------|----------------------------------|---|--------|-----------------------------|
| [19] | Трихлорэтилен | Carborack X<br>~2,3 мгр | Коническая полость 3,2 мм (д) × 3,5 мм (ш)                    | Кремниевое стекло | Платина                   | — / 375    | электрохимический детектор / 1,2 | 800.000 Отношение объема взятой пробы воздуха к объему, в котором содержится та же масса в точке обнаружения. | 20.000 | Мониторинг окружающей среды |
| [12] | Толуол        | HayeSep D<br>119.9 мг   | Трубка с микростойками 38,68 (l) × 7,69 мм (наружный диаметр) | Нержавеющая сталь | Никель-Хромовая проволока | 14,6 / 1,8 | МС /—                            | —   | 180    | Мониторинг окружающей среды |

Таблица 1.4 Коммерческие пленочные и вспененные адсорбенты, используемые в ПК разных форм и характеристик

| Источник | Определяемые соединения         | Прекоцентратор                         |  |                   |                 | Потребляемая мощность (Вт) / скорость нагрева ( $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ) | Детектор | Фактор концентрирования  | Объем образца, мл | Область применения          |
|----------|---------------------------------|--|--|-------------------|-----------------|---|----------|--|-------------------|-----------------------------|
|          |                                 | Адсорбенты                             | Геометрия и размеры                                      | Материал          | Система нагрева |   |          |  |                   |                             |
| [41]     | БТЭК                            | Пенопласт<br>МОФ 85<br>мм <sup>3</sup> | Квадратная полость 11 × 100 × 8                          | Кремниевое стекло | Платина         | 4,2 / 22  | ПИД      | 144 (соотношение между максимальной концентрацией, измеренной на этапе десорбции, и начальной концентрацией впрыскиваемого образца газа) | 50                | Мониторинг окружающей среды |
| [42]     | Бутилацетат, этилбензол, ксилол | Тенах-ТА                               | Полость, заполненная U-образной решеткой микропилляров   | Кремниевое стекло |                 | —   | ФИД      | —  | —                 | —                           |
| [43]     | Этан                            | Пена из УНТ                            | Прямоугольная полость 13 мм (д) × 1,5 мм (д) × 11 мм (ш) | Кремниевое стекло | Платина         | 4,8 / 25  | ПИД      | 90,2 (соотношение между площадью пика детектора при наличии ПК и без него).  | 150               | Анализ дыхания              |

Продолжение таблицы 1.4

|      |                              |                    |   |                   |        |        |     |  |     |                             |
|------|------------------------------|--------------------|---|-------------------|--------|--------|-----|--|-----|-----------------------------|
| [44] | Бензол,<br>толуол,<br>стирол | SWCNT<br>0.15 мгр  | Четыре параллельных канала диаметром 350 мкм (д) и 10 мм (дл) с микропиллярами            | Кремниевое стекло | —      | —      | ФИД | —  | —   | Мониторинг окружающей среды |
| [45] | Толуол,<br>м-ксилол          | Тенах-ТА 3,7 мкгр  | Конусообразная полость с цилиндрическими микропиллярами 9 мм (дл) × 400 мм (д) × 5 мм (в) | Кремниевое стекло | Золото | — / 75 | ПИД | 7900 / 14.800 (отношение площади пика концентрации ПК, заполненного адсорбентом, к площади пика концентрации ПК без адсорбента)                | 150 | —                           |
|      |                              | Силикалит 1 4,4 мг | Коническая полость (А) ~54,0 мм (l) × 10 мм (w)   | Кремниевое стекло | —      | 8 / —  | —   | 48,9±10,4 (соотношение между максимальной концентрацией, измеренной на этапе десорбции, и начальной концентрацией впрыскиваемого образца газа) | —   | —                           |

|      |        |                            |   |                           |             |       |    |  |    |  |
|------|--------|----------------------------|---|---------------------------|-------------|-------|----|--|----|--|
|      |        | Силика-<br>лит 1 4,1<br>мг | Коническая<br>полость (B)<br>~54,0 мм (l) ×<br>10 мм (w)                              | Кремни-<br>евое<br>стекло | —           | 8 / — | —  | 42,6±15,3 (соотно-<br>шение между мак-<br>симальной концен-<br>трацией, измерен-<br>ной на этапе де-<br>сорбции, и началь-<br>ной концентрацией<br>впрыскиваемого<br>образца газа) | —  | —  |
| [46] | Гексан | Силика-<br>лит 1 4,6<br>мг | Коническая<br>полость с<br>квадратными<br>стойками (C)<br>~54,0 мм (l) ×<br>10 мм (w) | Кремни-<br>евое<br>стекло | Золо-<br>то | 8 / — | МС | 13,7±2,5 (соотно-<br>шение между мак-<br>симальной концен-<br>трацией, измерен-<br>ной на этапе де-<br>сорбции, и началь-<br>ной концентрацией<br>впрыскиваемого<br>образца газа)  | 50 | Обнару-<br>жение<br>взрывча-<br>тых ве-<br>ществ |
|      |        | Силика-<br>лит 1 4,7<br>мг | Конусообраз-<br>ная полость<br>со стойками<br>(D) ~54,0 мм<br>(д) × 10 мм<br>(ш)      | Кремни-<br>евое<br>стекло | —           | 8 / — | —  | 30,9±1,2 (соотно-<br>шение между мак-<br>симальной концен-<br>трацией, измерен-<br>ной на этапе де-<br>сорбции, и началь-<br>ной концентрацией<br>впрыскиваемого<br>образца газа)  | —  | —  |

Продолжение таблицы 1.4

|      |        |                         |   |                           |              |         |     |   |     |   |
|------|--------|-------------------------|---|---------------------------|--------------|---------|-----|---|-----|---|
| [18] | Бензол | SWCNTs<br>(0.15<br>мгр) | 4 микрокана-<br>ла 400 мкм<br>(d) × 1000<br>мкм (w) | Кремни-<br>евое<br>стекло | Пла-<br>тина | — / 3,5 | ФИД | — | 150 | Монито-<br>ринг<br>окружа-<br>ющей<br>среды |
|------|--------|-------------------------|---|---------------------------|--------------|---------|-----|---|-----|---|

Процедура предварительного концентрирования включает последовательные адсорбцию и десорбцию. Эффективность процедуры обусловлена следующими факторами:

– эффективность адсорбента в долгосрочной перспективе, его максимальная ёмкость поглощения и природа взаимодействия с адсорбатом напрямую зависят от его физико-химических свойств. Ключевыми характеристиками являются термическая стабильность, величина удельной поверхности и полярность. Для обеспечения эффективности сорбции при комнатной температуре требуется относительно сильное взаимодействие аналита и адсорбента. При этом хемосорбция нежелательна, она может изменить химическую структуру аналита;

– условия проведения эксперимента (температура, объём пробы, концентрация определяемого вещества на стадии адсорбции) оказывают существенное влияние на общее количество поглощаемого вещества. На стадии десорбции эффективность процесса и ширина хроматографического пика зависят от скорости потока газа-носителя, температуры десорбции и скорости нагрева;

– конструкция ПК и конфигурация экспериментальной установки. Геометрия полости ПК влияет на время пребывания образца и, следовательно, на вероятность захвата аналита. Любой остаточный объём в газовых коммуникациях системы будет разбавлять пробу перед анализом, снижая эффективность процесса преконцентрации. Аналогично, турбулентность в потоке приводит к появлению хвостов пиков на хроматограммах. Кроме того, материалы, используемые при производстве ПК, определяют теплопередачу и, следовательно, скорость десорбции.

Высокий спрос в течение многих лет на чувствительные и портативные аналитические приборы привел к разработке компактных газовых преконцентраторов. Миниатюрные преконцентраторы служат для повышения концентрации аналита в образце и могут быть интерпретированы как устройства с каналами микронного размера, в том числе и поликапиллярными. Размеры

таких устройств варьируются от нескольких миллиметров, а вес может достигать десятков граммов. Хотя принципы работы ПК остаются неизменными, недавно предложены новые разработки в области дизайна, материалов, технологий производства и создания новых типов адсорбентов.

## 1.2 Материалы и технологии производства МЭМС-ПК

К ключевым требованиям, предъявляемым к процессу изготовления подложек, относятся [68]:

- механическая устойчивость: подложка должна сохранять свои геометрические размеры и форму под воздействием механических нагрузок;
- применение материалов с низким уровнем внутренних напряжений: необходимо для предотвращения деформации и растрескивания подложки;
- химическая стойкость к щелочным растворам при травлении: подложка должна выдерживать воздействие агрессивных химических сред, используемых в процессе травления.

При изготовлении микроэлектронных устройств в качестве подложки чаще всего используется квадратная форма [66-71]. Для ее изготовления применяются предварительно подготовленные диоксид кремния и нитрид кремния [72, 73].

Следует отметить, что в качестве подложек могут быть использованы и альтернативные материалы.

При конструировании компактных ПК используют различные материалы (Рисунок 1.2). Их выбор имеет решающее значение, поскольку ПК постоянно эксплуатируются в условиях циклических температурных воздействий. Материал для ПК должен характеризоваться высокой термостойкостью, гарантирующей целостность структуры при многократных циклах адсорбции-десорбции с резкими температурными перепадами. Не менее важно обеспечить эффективный теплообмен между нагревательным элементом и адсорбентом для ускорения десорбции анализируемого вещества. При этом пред-

почтительны материалы с низкой теплоемкостью и минимальной тепловой массой, что позволит достичь быстрого повышения температуры.

В контексте минимизации размеров ПК, изготовленные на кремниевых или стеклянных подложках, реализованные по технологии МЭМС, обладают преимуществами благодаря низкой тепловой ёмкости и, как следствие, низкому энергопотреблению. Тем не менее, ввиду высокой стоимости и сложности многочисленных процессов при их изготовлении, выполняемых в чистых помещениях, реализуется тенденция по созданию альтернативных компактных ПК с использованием иных материалов и технологий их производства.

Ключевым преимуществом представленных устройств является возможность их производства в стандартных лабораторных условиях без применения дорогостоящих технологий. Это делает процесс изготовления более экономичным и, как правило, ускоряет его, снижая временные и финансовые затраты.

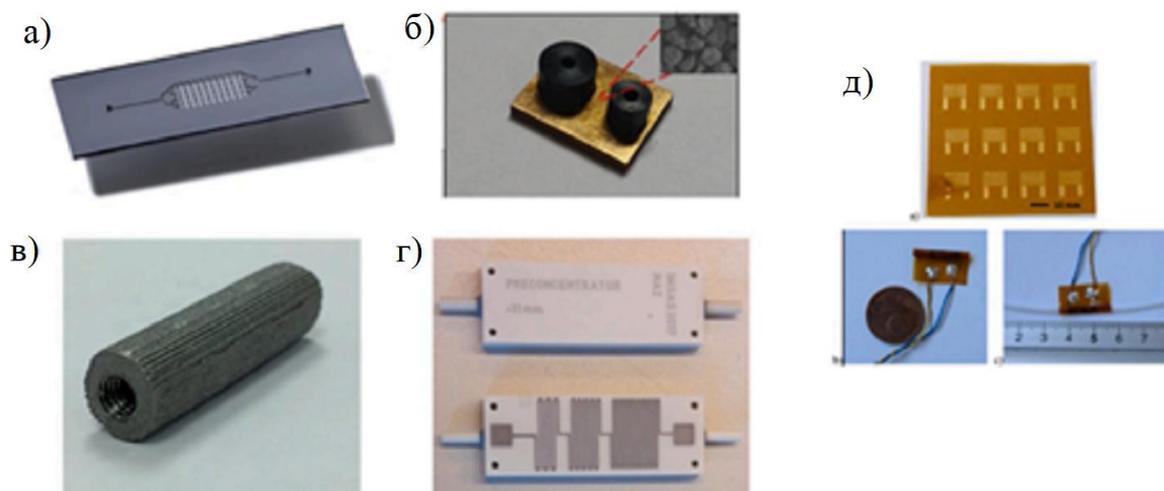


Рисунок 1.2 – ПК, изготовленные из различных материалов: (а) кремний-стекло (внутренние размеры: ширина 5 мм, длина 10 мм и глубина 400 мкм) [7], (б) медь (внешние размеры: длина 16 мм, ширина 12,6 мм и глубина 2,5 мм) [36], (в) нержавеющая сталь (размеры трубки: длина 38,68 мм и наружный диаметр 7,69 мм) [12], (г) керамика (размеры устройства: длина 61 мм, ширина 23 мм и 5,5 мм глубиной) [47] и (д) полиимидная фольга (размеры трубки: длина 2 мм и внутренний диаметр 1 мм) [40].

### 1.2.1 МЭМС-ПК, изготовленные на основе кремния

В связи с тем, что за последнее время технологии МЭМС широко применяются в изготовлении ПК [2, 8, 18, 19, 29, 34, 35, 41-46], основное число произведенных ПК основаны на материалах, которые используются в электронике. Наиболее распространенным материалом до настоящего времени является кремний в связи с его высокой теплопроводностью и возможностью применения разнообразных методов микрофабрикации. Пример ПК из кремния представлен на Рисунке 1.2 (а). Кремний характеризуется низкой тепловой массой, равномерным распределением тепла и способностью выдерживать высокие скорости нагревания [48].

Изготовление кремниевых микроструктур обычно выполняется в чистых помещениях с использованием методов влажного или сухого травления. При влажном травлении используются жидкие химические растворы для выборочного вытравливания незащищенных участков подложки. Такие подходы стали основными в начале развития МЭМС и позволили создавать микрофлюидные структуры на кремнии более экономичные, чем другие способы травления [37, 46]. Данный метод дает возможность обеспечить микроканалы с изотропной структурой с закругленными боковыми стенками. Глубина таких каналов напрямую зависит от скорости и продолжительности травления. Определение ширины микроканалов осуществляется путем суммирования апертуры маски и удвоенной глубины канала. [49]. Из-за сложности создания объектов с большим соотношением сторон посредством указанных методов, область их применения в производстве ПК ограничена. [46]. В отличие от методов мокрого травления, сухая технология позволяет формировать структуры с большим аспектным соотношением. При этом воздействие на открытые участки кремниевой пластины осуществляется не жидкими реагентами, а ионами, которые сталкиваются и вступают в химическую реакцию с поверхностью материала. [48]. Наиболее распространённым способом создания полостей, каналов и колонн разнообразной конфигурации на кремниевых под-

ложках является глубокое реактивное ионное травление. Такая технология обеспечивает формирование боковых стенок с высокой степенью вертикальности и качеством поверхности. Данным методом изготовлены микроканалы глубиной 250 мкм и шириной 25 мкм для производства микроколонок, используемых в газовой хроматографии. [50]. После формирования полостей методом травления, подложка из кремния соединяется с другой пластиной, как правило, стеклянной, что обеспечивает герметичность ПК. Наиболее распространённым методом соединения кремния со стеклом является анодное соединение [6, 7, 9, 28, 41, 43, 44, 51-53]. Этот процесс осуществляется при воздействии постоянного напряжения в пределах 500-2000 В на контактную поверхность подложек, нагретых до 300-600°C [48]. Воздействие электрического поля приводит к перемещению ионов натрия с границы раздела кремния и стекла. При этом образуются ионы кислорода  $O^{2-}$ , которые вступают в реакцию, формируя силоксановый слой (Si-O-Si), который создаёт прочные, необратимые связи между подложками [54, 55]. Более 70% современных ПК являются гибридными структурами на основе кремния и стекла (таблицы 1.3 и 1.4). В таких устройствах система нагрева может быть легко интегрирована путем нанесения металлического слоя (обычно платины или золота) на кремниевую подложку.

Мембранный тип (закрытая мембрана) представлена на Рисунке 1.3. Такой тип кремниевой подложки формируется за счет анизотропного травления кремния с обратной стороны [67].

Центральная часть мембраны способна достигать температуры до 400 °C, в то время как сама подложка поддерживается при температуре окружающей среды. Недостатком такого конструктивного решения является необходимость выравнивания подложки с двух сторон [66].

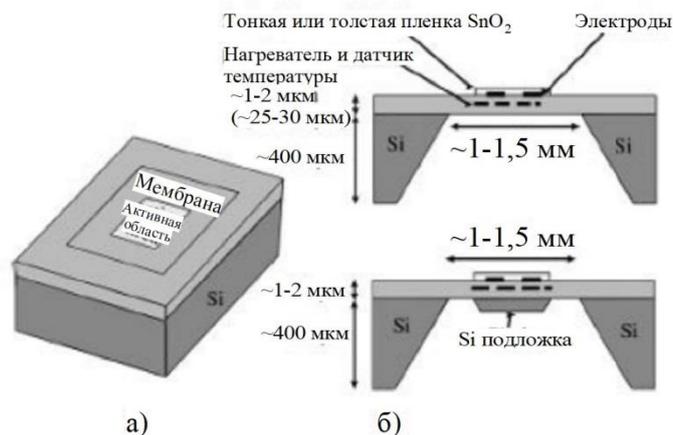
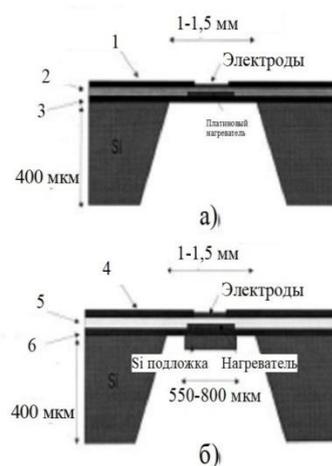


Рисунок 1.3 – Схема газового датчика подвесного мембранного типа: а) вид сверху; б) вид сбоку [67]

Cardinali, G., L. с соавторами разработали модифицированный способ осаждения нитрида кремния из паровой фазы при низком давлении, позволяющий получить мембранные пленки с низким внутренним напряжением [68]. Экспериментальные исследования устройств показали, что мембрана размером  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$  и толщиной 250 нм разрушается при максимальном избыточном давлении 100 кПа. При воздействии давления, превышающего атмосферное на 40 кПа, мембрана деформируется примерно на 35 мкм.

Оксинитридные мембраны способствуют минимизации площади мембраны, что влечёт за собой уменьшение габаритов матрицы [74]. Это достигается благодаря снижению теплопроводных потерь в оксинитридных мембранах по сравнению с кремниевыми. В рамках исследования также проведен анализ зависимости энергопотребления датчиков от толщины кремниевой оксинитридной мембраны.

В работах [75, 76] выполнен анализ тонких пленок, особое внимание уделено влиянию их размеров и толщины на энергопотребление, распределение температурных полей и показатели надежности при воздействии высоких температур. Объектом изучения являлись мембраны размером  $1,0 \times 1,0$  и  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$ , как с силиконовой заглушкой, так и без нее (Рисунок 1.4).



- 1) Дополнительное жидкофазное химическое осаждение из паровой фазы нитрида кремния
- 2) Жидкофазное химическое осаждение из паровой фазы нитрида кремния или химическое осаждение из паровой фазы диоксида кремния (толщина слоя 0,5 мкм)
- 3) Мембрана из нитрида кремния, полученная жидкофазным химическим осаждением из паровой фазы (толщина мембраны 0,25-0,5 мкм)
- 4) Дополнительная пассивация нитридом кремния, благодаря жидкофазному химическому осаждению из паровой фазы
- 5) Изолятор из нитрида кремния, полученная жидкофазным химическим осаждением из паровой фазы (толщина изолятора 0,5 мкм)
- 6) Мембрана из нитрида кремния, полученная жидкофазным химическим осаждением из паровой фазы (толщина мембраны 0,5 мкм)

Рисунок 1.4 – Схема микроконфорочных плит без (а) и с (б) островком Si. [76]

В работе [70] показано, что мембраны из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  характеризуются низким уровнем внутренних напряжений.

Кремниевая подложка, изготовленная методом глубокого реактивного ионного травления с размерами  $2,2 \times 2,2$  мм и толщиной 1,5 мкм, способна достигать  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 миллисекунд при мощности 100 мВ [77].

Изучены механические характеристики материалов, традиционно применяемых для изготовления подложек [78]. Анализ проведен на трех различных образцах:

- слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 300 нм, полученный методом низкотемпературного химического осаждения из газовой фазы;
- композитный образец, состоящий из слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 300 нм (полученного методом низкотемпературного химического осаждения из газовой фазы) и слоя  $\text{SiO}_2$  толщиной 800 нм, полученного методом плазмохимического осаждения из газовой фазы;
- композитный образец, состоящий из слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 300 нм (полученного методом низкотемпературного химического осаждения из газовой фазы) и слоя  $\text{Si}_3\text{N}$  толщиной 350 нм, полученного методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

В работе [79] проведен анализ теплопроводности многослойных покрытий.

Новая технология объемной обработки кремния анодированием, позволяет получать пористые мембраны с заданными свойствами [80].

Серия термомеханических испытаний образцов с различными размерами выполнена в работе [81]. Максимальные размеры исследуемых пленок достигали  $1500 \times 1500$  мкм<sup>2</sup>. Установлено, что пленки проявляют высокую устойчивость к вибрациям и механическим воздействиям, аналогично мембранам меньшего размера.

### 1.2.2 МЭМС-ПК, изготовленные на стеклянной подложке

Несмотря на то, что ПК, изготовленные из кремния и стекла, являются наиболее распространёнными, существуют и полностью стеклянные устройства. В исследовании [37] использован прочный микрогазовый прибор из стекла «Borofloat 33» производства компании Schott Co. Формирование структуры в ПК реализовано влажным травлением с применением 49 %-ного раствора фтороводородной кислоты. Технология позволяет проводить некоторые этапы производства ПК без использования «чистых» помещений. Нагреватель и термодатчик реализованы технологиями, не требующими фотолитографии (лазерное травление). Для герметизации ПК стеклянная матрица с микрополостями термически соединена с другой стеклянной матрицей.

Y. Qin и Y.B. Gianchandani [32] разработали миниатюрный газовый хроматограф, полностью изготовленный на основе стеклянной матрицы с использованием микрофабричных технологий. Все компоненты устройства созданы на отдельных стеклянных подложках посредством металлизации и микрофабрикации. Формирование микроканалов и портов для подключения потоков подвижной фазы осуществлялось методом пескоструйной обработки, позволяющим создавать конструкции с высоким соотношением сторон и эффективно удалять большие объемы материала, что особенно актуально для

формирования глубоких каналов и сквозных отверстий. При этом металлизированную и микрофабрикованную стеклянную матрицу соединяли между собой эпоксидной смолой Epotech-377, после чего проводили термическую обработку при температуре 300°C в течение не менее одного часа. Такой подход минимизирует выделение газов во время эксплуатации хроматографа. Предложенный способ склеивания прост, надежен и экономичен, не требует использования чистых помещений.

### 1.2.3 МЭМС-ПК на металлических подложках

Одним из существенных недостатков традиционных методов микрофабрикации на основе кремния и стекла является требование работы в условиях высокой чистоты. Несмотря на то, что эти технологии хорошо развиты, полученные микрокомпоненты характеризуются низкой механической прочностью и часто повреждаются во время производства и сборки. Для создания миниатюрных компонентов все чаще используются альтернативные методы (лазерная абляция, микрофрезерование и 3D-печать металлами). Современные исследования в области микротехнологий открывают возможности для производства миниатюрных микрокомпонентов с повышенной прочностью и небольшой стоимостью. Так, В. Han, Н. Wang, Н. Huang, Т. Liu, G. Wu, J. Wang [36] представили разработку микрогазового концентратора из меди С11000, применяемого при определении изопрена (см. Рисунок 1.2. (б)). Медь обладает теплопроводностью в 2,6 раза выше, чем кремний, и в два раза меньшей удельной теплоемкостью, что обеспечивает равномерное распределение температуры по всей микросхеме. Помимо прочего, медь С11000 химически устойчива, может быть получена с помощью стандартных технологий, значительно превосходит кремний или стекло по прочности. Конструкция такого ПК включает четыре микроканала шириной 1 мм, длиной 3 мм и глубиной 500 мкм, сформированных на медной основе методом лазерной гравировки. Подложка соединена с другой медной пластиной, на которой

расположены входные и выходные отверстия, посредством вакуумно-диффузионной сварки.

X. Huang, T. Bauder, T. Do, H. Suen, C. Boss, P. Kwon, J. Yeom [12] реализовали печать прибора из нержавеющей стали с помощью технологии струйной печати (Рисунок 1.2. (в)). Технология предусматривает нанесение порошка послойно. В процессе изготовления изделия применяется тепловая обработка в печах с соблюдением строгой температурной программы. На начальном этапе происходит отверждение связующей фазы при 195°C в течение двух часов. Для удаления остаточной связующей фазы изделие подвергается в течение следующих двух часов воздействию температуры при 460°C. Заключительный этап обработки – спекание в течение шести часов в вакуумной печи при 1250°C. Для достижения минимальной пористости в компонентах, изготовленных методом печати, в порошок нержавеющей стали добавляются специальные спекающие добавки, к примеру, нитрид бора. По этой технологии создано изделие с внутренними каналами субмиллиметрового размера, пригодное для работы в условиях высоких температур. Для обеспечения герметичности и интеграции в газовую систему стандартные портовые штуцеры соединялись с коммерчески доступными компрессионными фитингами.

Алюминий успешно применяется для изготовления миниатюрных компонентов в аналитических системах. I. Lara-Ibeas, A. Rodríguez-Cuevas, C. Andrikopoulou, V. Person, L. Baldas, S. Colin, S. Le Calv'e [22] разработали на его основе портативный хроматограф для определения летучих органических соединений (БТЭК). В этом устройстве микрофлюидная камера и два симметричных коллектора изготовлены на алюминиевой подложке с использованием точной механической обработки. Для удержания адсорбента с обеих сторон камеры интегрированы пористые металлические фильтры. Устройства герметизировали алюминиевой крышкой, крепежными винтами и уплотнительными кольцами из витона. Аналогично A. Rodríguez-Cuevas, I. Lara-Ibeas, A. Leprince, M. Wolf, S. Le Calv'e [5] создали лабораторный мик-

рогазовый хроматограф на алюминиевой основе, также применив прецизионное микрофрезерование. Устройство спроектировано так, что его конструкция включала алюминиевую основу с двумя боковыми трубопроводами. Для обеспечения герметичного соединения с газохроматографической системой, трубопроводы оснащали специальными фитингами из полиэфирэфиркетона (PEEK).

#### 1.2.4 Другие материалы, используемые при изготовлении МЭМС-ПК

Кроме перечисленных материалов в изготовлении ПК иные материалы применяют реже. В работе [56] предложен миниатюрный детектор из керамики на основе нитрида алюминия для определения этилена (см. Рисунок 1.2. (г)). Изготовление ПК выполнено с применением керамической технологии, соединение двух компонентов производилось путем совместного обжига. M. Samara, P. Breuil, C. Pijolat, J.P. Viricelle, N.F. de Rooij, D. Briand [40] для производства ПК применили полиимидную фольгу (Рисунок 1.2. (д)). К основным преимуществам использования этого материала относятся его низкая стоимость и простота обработки. ПК гибкие и способны функционировать при более высоких скоростях потока (до 1,5 л/мин) по сравнению с кремниевым аналогом за счет регулирования диаметра входного/выходного отверстия.

#### 1.3 Конструирование и моделирование МЭМС-ПК

На основании литературных данных микроструктуры ПК можно классифицировать на плоские (планарные) и трехмерные. Плоские структуры состоят из подложки, покрытой селективным адсорбентом для целевого вещества или группы веществ [57]. Такие конструкции характеризуются простотой изготовления и низким энергопотреблением. Однако ограниченная площадь поверхности ограничивает количество используемого адсорбента, что приводит к снижению адсорбционной емкости и эффективности предварительной концентрации, т.к. есть вероятность, что произойдет неполное адсорбирование.

ние целевого вещества. В связи с этим реализуется тенденция перехода от плоских ПК к трехмерным структурам. В современной литературе опубликованы лишь несколько работ, посвященные планарным ПК. Н. Lahlou, J.-B. Sanchez, Y. Mohsen, X. Vilanova, F. Berger, E. Llobet, X. Correig, V. Fierro, A. Celzard, I. Gracia [33] разработали планарный микроконцентратор-инжектор для определения бензола. М. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, С. Al'ep'ee, А. Schütze [39] разработали планарный микроконцентратор для мониторинга воздуха. Большинство современных ПК имеют трехмерную структуру, что позволяет существенно увеличить количество используемого адсорбента и, следовательно, повысить количество сорбируемого аналита. При этом для обеспечения оптимальной работы таких устройств необходимо учитывать следующие факторы:

- для повышения эффективности адсорбции необходимо обеспечить равномерное распределение газового потока по всей поверхности адсорбента, что достигается за счет оптимизации конструкции ПК;

- важным является минимизация разности входного и выходного давления в ПК, предотвращающая утечки газа и снижающая эксплуатационные расходы, связанные с высоким давлением в системе;

- целесообразно обеспечить большую площадь контакта между адсорбатом и адсорбентом, а также продолжительное время их взаимодействия;

- не менее важна реализация эффективного и быстрого нагрева ПК с равномерным распределением тепла по всей его поверхности.

В литературе предлагаются различные геометрические конфигурации трехмерных ПК: круговые спирали [58], массивы параллельных каналов [36] и одиночные U-образные каналы [32] (Рисунок 1.5).

В одноканальных микрофлюидных системах перепад давления может быть значительным в связи с ограниченным сечением каналов и пневмосопротивлением потока через адсорбент. Предпочтение отдается конструкциям с меньшим снижением давления, например, широкие прямоугольные камеры, соединённые входным и выходным каналами [9, 22, 46, 47]. Перед изготов-

лением таких микроструктур для оценки перепада давления и оптимизации распределения газового потока проводится компьютерное моделирование потока. М. Li, S. Biswas, М.Н. Nantz, R.М. Higashi, X.-А. Fu [59] использовали математическое моделирование газодинамических процессов (Рисунок 1.6). Установлено, что равномерное распределение скорости газа достигается при углах на входе и выходе меньше  $120^\circ$ . Конические камеры ( Рисунок 1.6) широко используются в практике изготовления ПК (см. таблицы 1.1-1.4) [7, 22, 31, 36, 45, 56].

Для обеспечения равномерности распределения газового потока в некоторых видах ПК применяются симметричные коллекторы, расположенные по обе стороны полости, в которой находится адсорбент. Такие коллекторы (Рисунок 1.6) разделяют входной поток газа в несколько каналов, обеспечивая равномерность распределения газа сквозь слой адсорбента [22, 60]. Для более эффективного распределения потока газа без существенного уменьшения объема гранулированного адсорбента используются столбчатые (пилларные) микроструктуры ПК [2]. Применение тонкопленочных сорбентов позволяет минимизировать перепад давления, возникающий при использовании гранулированных материалов. В ПК с тонкопленочными сорбентами микроструктуры часто используются для повышения эффективности предварительного концентрирования [61]. Важно, что для тонкопленочных сорбентов характерна ограниченная сорбционная емкость (меньше поверхность взаимодействия с аналитом). Включение микроструктур в микрофлюидную камеру, покрытую сорбционной пленкой, существенно увеличивает площадь контакта и оптимизирует траекторию движения молекул газа, что приводит к увеличению времени их взаимодействия с сорбентом. Увеличение площади контакта и времени пребывания молекул в зоне сорбции повышает сорбционную способность, что в конечном итоге способствует повышению эффективности предварительной концентрации. Таким образом, предложенный метод оптимизирует процесс отбора проб, минимизируя при этом потери давления, а низкая теплопроводность большей части сорбентов, используемых в

микроструктурах, способствует более эффективному теплообмену через слой сорбента [12].

В геометрических формах ПК реализуются разнообразные микроструктуры: квадратные, цилиндрические пиллары, крестообразные поля, U-образные и V-образные стойки [46, 45, 44, 42, 2]. В. Alfeeli, М. Agah [61] изучали влияние формы и расстояния между каналами на эффективность предварительного концентрирования. Установлено, что предпочтение отдается колоннам, расположенным крест-накрест, по сравнению с выровненными или ступенчатыми колоннами. Большое количество трехмерных микроструктур может приводить к значительным потерям давления. Для минимизации потерь давления В. Alfeeli, Н. Vereb, А. Dietrich, М. Agah [62] предложили конструкцию из U-образных колонок, встроенных в полость (Рисунок 1.7). Колонны расположены так, чтобы разделять прямой поток газа и объединять два результирующих потока в обратном направлении. Исследование влияния расстояния между колонками на производительность устройств показало, что при скорости потока 1,5 мл/мин снижение давления в конфигурациях с расстоянием от центра до середины 300 мкм и 150 мкм составило всего 94 Па. При конфигурации с боковым и центральным расстоянием 100 мкм и 250 мкм давление снижается на 145 Па. Такая конструкция микроструктуры с отражателями использована в другом компактном ПК для определения *n*-бутилацетата, этилбензола и *n*-ксилола [42].

Несмотря на преимущества, производство интегрированных микроструктур сопряжено с высокими затратами. Даже при плотной упаковке полостей микроструктуры, контактная поверхность остаётся сравнительно небольшой, что ограничивает эффективность извлечения аналитов сорбентами. При использовании микроструктур, покрытых тонкими плёнками сорбентов, полное десорбирование аналитов может потребовать температур, превышающих 250°C [63,64].

Предложен инновационный метод применения вспененных сорбентов. Вместо формирования сложных микроструктур, которые использовались для

минимизации потерь давления и повышения теплоотдачи, применение вспененных адсорбентов фокусируется на преодолении проблем термического и газодинамического сопротивления, характерных для некоторых тип пен [65].

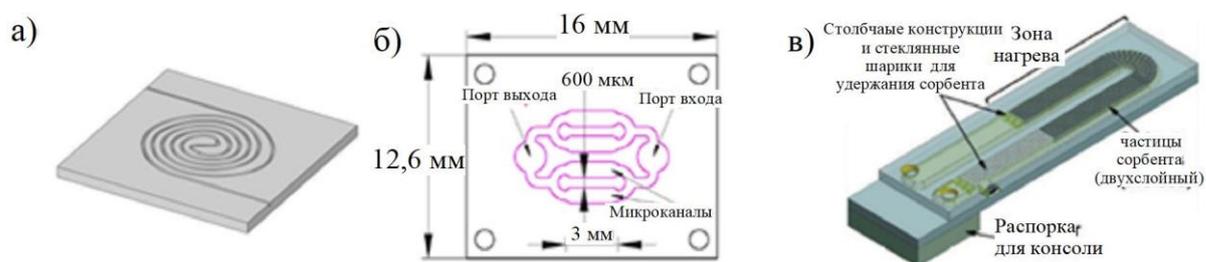


Рисунок 1.5 – ПК с различной геометрией: круговая спираль (а) [58], массив параллельных каналов (б) [36] и U-образный канал (в) [32].

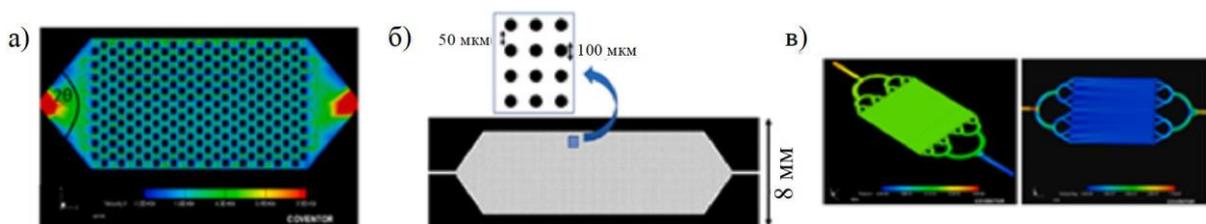


Рисунок 1.6 – (а) Моделирование потока в ПК с углом входа/выхода  $> 120^\circ$  [59]; (б) ПК, содержащий микропиллары и имеющий углы входа и выхода газа-носителя  $> 120^\circ$  [31]; (в) Моделирование давления (зеленый) и скорости потока (синий) на ПК с жидкостной системой впускного/выпускного коллектора [60]

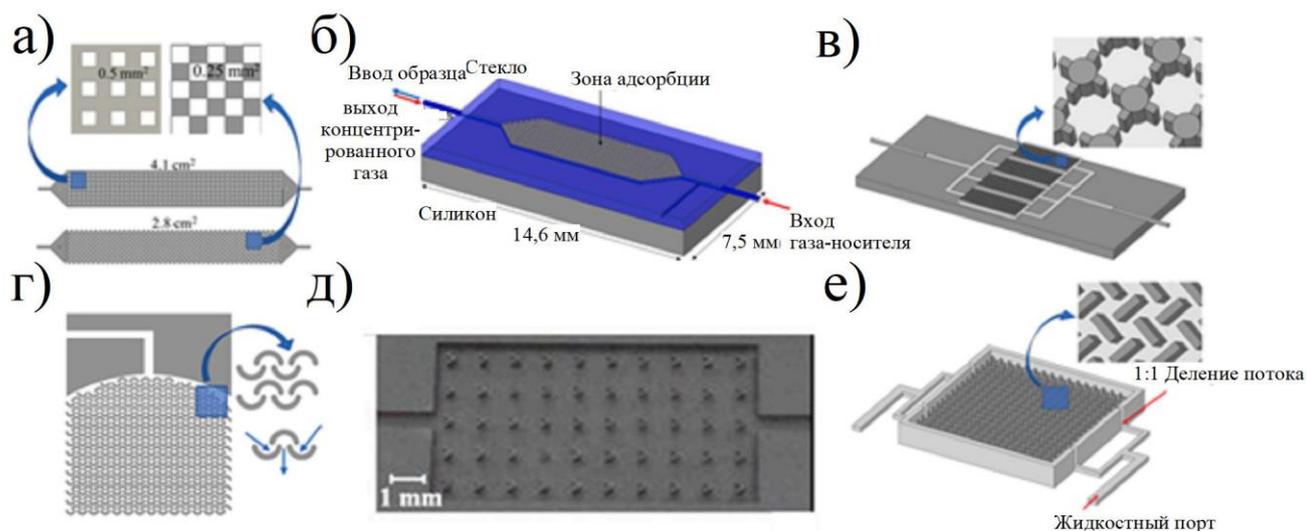


Рисунок 1.7 – ПК, содержащие микропиллары различной геометрии: а) квадратные [46], б) цилиндрические [45], в) крестообразные [44], г) U-образные [42], д) V-образные [2] и е) крест-накрест [61].

В общем случае, производство подложек для ПК незначительно отличается от технологий МЭМС, применяемых для создания разнообразных датчиков и сенсоров. Так, использование кремниевых подложек, обработанных специальным образом, позволяет существенно снизить энергопотребление системы, интегрировать практически всю аналитическую систему на одном кристалле, а также, благодаря умеренной теплопроводности кремния, термостатировать отдельные узлы и блоки при различных температурах.

В дальнейшем в обзоре приводятся примеры изготовления таких подложек.

На Рисунке 1.8 представлена конструкция подвесной подложки, на которой на опорных ножках установлена нагревательная пластина. Под ней расположен теплоизоляционный слой.

Технология построения интегральных схем на основе полупроводников характеризуется значительным потенциалом для практического применения. Преимуществами конструкции являются высокая механическая прочность и способность избирательно обтекать концентрирующиеся из воздуха микро-частицы. Недостаток конструкции – малое расстояние между нагретыми и охлаждаемыми участками подложки, которое меньше толщины самой пластины [66].

Этап предварительного концентрирования требует очень быстрого повышения температуры для мгновенной десорбции аналита. Чем быстрее этот подъем температуры, тем острее пик десорбции, что приводит к повышению чувствительности и улучшению эффективности хроматографического разделения. Поскольку ПК встраиваются в портативные устройства, большинство из которых работает от батарей. Энергия, необходимая для десорбции пика аналита, должна быть максимально ограничена. В результате необходимо найти компромисс между скоростью нагрева и потреблением энергии. С этой целью для производства этих систем используются многочисленные материалы (Рисунок 1.9).

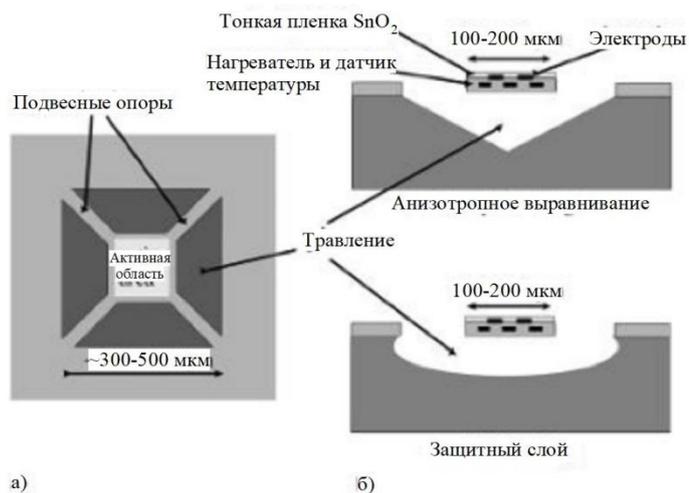


Рисунок 1.8 – Схема газового датчика подвесного мембранного типа:  
а) вид сверху; б) вид сбоку[9]

#### 1.4 Требования к нагревательным элементам в ПК

Первоначально системы нагрева для ПК первого поколения были представлены в виде металлических проводов, обмотанных вокруг устройства [82]. Некоторые из этих систем всё ещё используются, но их распространение в современных портативных устройствах незначительно [30, 83]. Традиционно для изготовления металлических проводов, используемых в нагревательных элементах и датчиках температуры, применяется сплав никеля и хрома, что обусловлено их высоким удельным сопротивлением и практически постоянным температурным коэффициентом сопротивления [12]. Т.-Н. Tzeng, С.-Y. Kuo, S.-Y. Wang, P.-K. Huang, Y.-M. Huang, Y.-M. Huang, W.-C. Hsieh, Y.-J. Huang, P.-H. Kuo, S.-A. Yu, S.-C. Lee, Y.J. Tseng, W.-C. Tian, S.-S. Lu [31] представили микрогазовый хроматограф, оснащенный МЭМС-нагревателем, выполненным из никель-цинковой проволоки с сопротивлением 6 Ом для определения семи летучих канцерогенных органических соединений (Рисунок 1.9 (а)). Аналогичная система нагрева реализована R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, С.-J. Lu [30] в трубчатом нагревателе из нержавеющей стали, который потреблял 12 В постоянного тока и достигал 320°C менее чем за 4 секунды.

Практически все современные ПК изготавливаются по МЭМС-технологиям, что позволяет интегрировать системы нагрева непосредственно в конструкцию ПК. Эти системы состоят из слоев резистивных и проводящих металлов, которые образуют резистивные нагреватели и контактные площадки, соответственно. Такие методы, как осаждение электронным лучом [45] и напыление [35, 37], обычно используются для осаждения многих металлов. Например, платина наиболее широко применяется в нагревательных системах ПК [2, 8, 32, 35, 84-86]. Нагреватель сопротивления, изготовленный из платины, показан на Рисунке 1.9 (б). Как и сплав Ni-Cr платина имеет относительно высокое удельное сопротивление и постоянный температурный коэффициент сопротивления и может использоваться в качестве нагревателя и датчика температуры. Микронагреватели, использующие платиновые нагреватели, имеют скорость нагрева  $3,5-375^{\circ}\text{C s}^{-1}$  и потребляемую мощность 1-10,5 Вт [18, 19, 29, 34, 35, 41, 43]. Этот металл обладает лучшей адгезией к подложке, чем другие металлы, но для улучшения адгезии к подложке обычно предварительно наносится слой титана [19, 32, 35, 84] или хрома [18].

Другие менее распространенные комбинации металлов, такие как хром-вольфрам [37], хром-никель [24] и хром-золото [3, 46] также используются в системах нагрева (Рисунок 1.9 (а)). Несмотря на распространенность процессов электронно-лучевого осаждения или напыления металлов конструкции получают громоздкими и требуют использования нескольких фотошаблонов. Для решения этой проблемы С.-Y. Куо, Р.-S. Chen, Н.-Т. Chen, С.-J. Lu, W.-C. Tian [45] предложили использовать метод безэлектродного осаждения слоя золота (Рисунок 1.9 (г)). Метод основан на химическом восстановлении золота и позволяет осадить слой золота с большой площадью поверхности в микроканале. С помощью таких резистивных нагревателей достигнута скорость нагрева до  $75^{\circ}\text{C s}^{-1}$ . Струйная печать также использовалась для разработки резистивных нагревателей с чернилами из наночастиц золота [40]. Основными преимуществами этой техники являются возможность изменения дизайна без использования масок и экспрессность процесса.

Системы нагрева, состоящие из тонкопленочных резистивных нагревателей, целесообразны для устройств на основе МЭМС, но, как и в случае других методов микрофабрикации, для их производства требуется чистые помещения. Следует отметить возможность недостаточной адгезии металлического слоя к подложке, что может привести к его отслоению в процессе производства или после многократных циклов нагрева и охлаждения. Вместо использования встроенных тонкопленочных резисторов некоторые исследователи прибегают к альтернативным коммерчески доступным методам нагрева. Хан и соавторы [36] применили микрокерамический нагреватель, расположенный в нижней части металлической подложки ПК, который нагревался до  $200^{\circ}\text{C}$  за 32 секунды при мощности в 10,14 Вт. Другие коммерческие керамические системы нагрева достигают такую же температуру за 20 секунд, однако, мощность их составляет 61 Вт [5]. Предложены иные коммерческие предложения, например, использование нагревательных картриджей с большой тепловой массой [22]. Разработан гибкий нагреватель в виде мембраны, созданной путем нанесения тонких никель-хромовых проволок на две полосы полиимидной пленки [12]. Эта мембрана была установлена вокруг цилиндрической печатающей головки, потребляя 14,6 Вт энергии и нагревая ее до  $315^{\circ}\text{C}$  за 12 секунд.

В дополнение к скорости нагрева, энергопотребление является существенным фактором для компонентов портативных устройств, поскольку оно напрямую влияет на автономность всей системы. В доступных литературных источниках данные о потреблении энергии представлены не для всех ПК (таблицы 1.1-1.4), что затрудняет оценку воздействия интеграции на реальные портативные устройства. Исследователи рекомендуют включать информацию о потреблении энергии по отдельным секторам в будущие публикации, что позволит упростить проведение такой оценки.

Наиболее часто в нагревательных элементах используется платина и легированный поликремний [66]. Эти материалы характеризуются высокой

термической стабильностью, теплопроводностью и обеспечивают получение однородного температурного поля. [68-69]

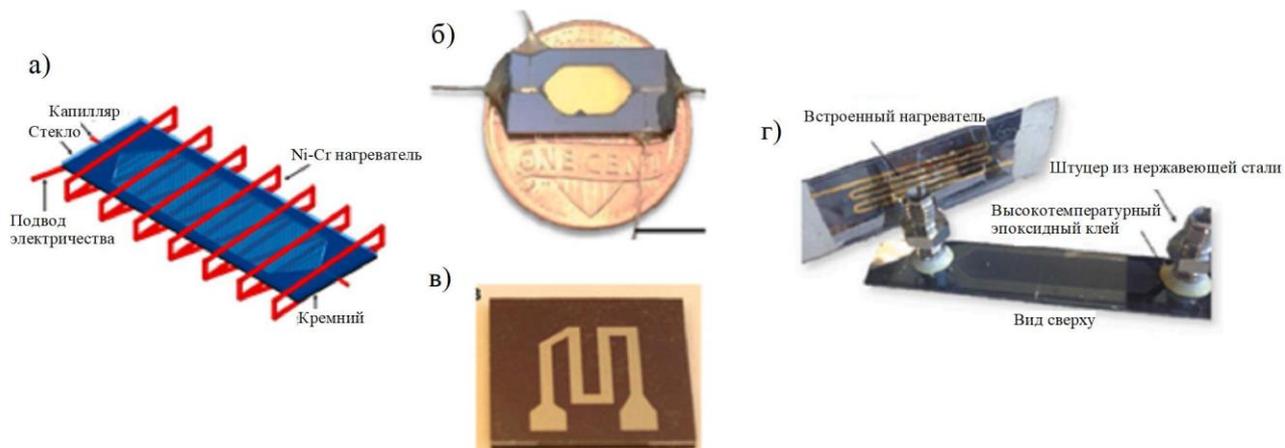


Рисунок 1.9 – Различные системы нагрева, используемые в микроконцентра-  
 торах: (а) никель-хромовая проволока [88], (б) платиновый нагреватель [83],  
 (в) слой золота, нанесенный электронным пучком [46] и (г) слой золота,  
 нанесенный по технологии безэлектродного напыления [45].

Creemer, J., W. van der Vlist, C. de Boer, H. Zandbergen, P. Sarro. [89] сравнили платиновый нагреватель и нитрид титана в качестве материала нагревателей. Дополнительные преимущества нитрида титана в том, что его остаточное напряжение можно регулировать в широком диапазоне, повышая прочность нагревательной пластины. Кроме того, он обладает очень умеренной теплопроводностью (15 Вт/мкл для сыпучих материалов), что обеспечивает низкие потери электропроводности через соединительные провода. Нагреватель TiN может излучать на 40% больше энергии, чем платиновый нагреватель, но TiN должен быть защищен от окисления во время обработки.

Однородность температурного поля получена и при пилообразном поликремниевым микронагревателе, представленным в виде резистора из  $\text{SiO}_2$  с толщиной пленки 2 мкм и из пленками из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 10 и 200 нм [90] (Рисунок 1.10).

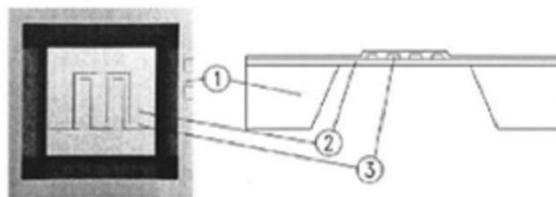


Рисунок 1.10 – Фотография (вид сзади) и схематическое поперечное сечение простого изогнутого резистора микронагревателя [90].

Кремниевые подложки используются для равномерного распределения температурных полей [91] (Рисунок 1.11). В работах [92-93] благодаря этому разработаны монолитные контроллеры для датчиков.

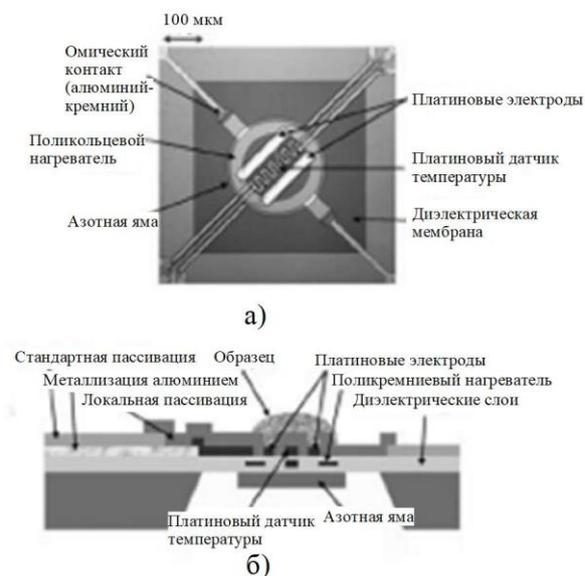


Рисунок 1.11 – Микроплитка с силиконовой заглушкой [91]

Возможность использования тонких металлических пластин для распределения тепла между нагревательным элементом и слоем адсорбента (рисунок 1.12) изложена в [94].



Рисунок 1.12 – Основные слои микропластинки, изготовленной по КМОП-технологии и используемой в качестве микроконцентратора.[94]

Использование поликремниевого микронагревателя изучены в работах [95-96]. На различных видах подложек установлено, что более однородный нагрев достигается при соотношении площадей нагревателя и подложки 0,05 : 0,1.

Нагреватель, изготовленный на многослойной мембране ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ), обеспечивающий отличную однородность температурных полей и низкое энергопотребление (20 мВт при 400°C) описан в [71] (Рисунок 1.13).

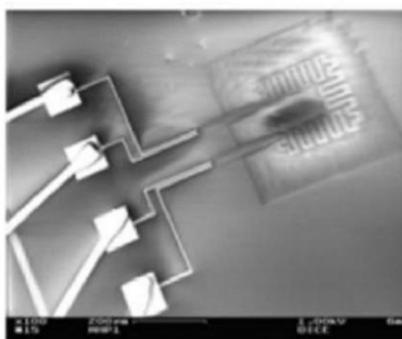


Рисунок 1.13 – Новая петлеvidная форма [71]

Датчик и поликремниевый нагреватель (Рисунок 1.14) в форме буквы "S" предложен в статье [97].

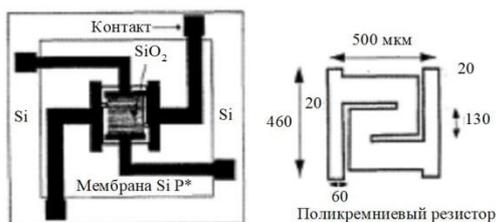


Рисунок 1.14 – Схема S-образного датчика и поликремниевого нагревателя (вид сверху) [97]

Установлено, что максимальная однородность температурного поля обеспечивается с помощью нагревателя с двойной спиралью из платины (Рисунок 1.15) [68-70, 98-99]. Особенность технологии состоит в переменной ширине платинового покрытия. Достигнут эффект снижения радиального градиента температуры с  $5 \text{ Ккм}^{-1}$  для стандартного нагревателя извилистой формы до  $0,2 \text{ Ккм}^{-1}$  для платинового нагревателя в форме двойной спирали. Для получения равномерного распределения температуры ширина нагревателя уменьшена 2,5 раза [99].

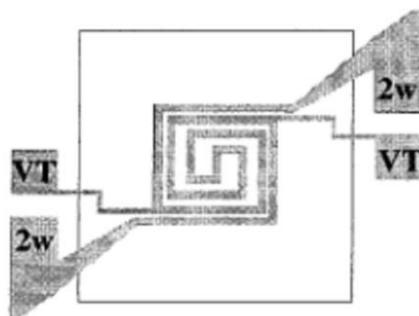


Рисунок 1.15 – Двойной спиральный резистор Pt [69]

Для уменьшения теплопроводности по отношению к кремниевой подложке соотношение между размером мембраны и активной площадью устройства приняли равным 2:1 [98] и 3:1 [100-101].

## 1.5 Соединительные коммуникации в ПК

Течение подвижной фазы в микроканалах чрезвычайно важны в микроколоночной газовой хроматографии. Проблемы, связанные с этими компонентами, (адсорбционные потери, мертвый объем и утечки) могут повлиять на производительность газохроматографической системы. При соединениях ПК с ГХ максимальная рабочая температура ограничена, что снижает эффективность десорбции аналита. В идеале соединители должны быть надежными, недорогими, иметь низкий мертвый объем и быть обратимо сопрягаемыми. Большинство жидкостных соединителей, используемых в малых ПК, обладают лишь некоторыми из этих характеристик.

Наиболее распространенным методом присоединения ПК к ГХ является приклеивание капилляра из плавленого кварца [41, 53]. Плавленый кварц является предпочтительным материалом для капилляров в связи с его инертностью, стоимостью и ассортиментом диаметров. Сообщается об использовании никелевых капилляров [35]. Обычно вокруг капилляра наносят термостойкую эпоксидную смолу или клей и вставляют его во входное/выходное отверстие. Затем вокруг соединения наносится еще один слой эпоксидной смолы для герметизации. Эти клеи отверждаются при комнатной температуре и для ускорения отверждения при высоких температурах. Примерами применения высокотемпературных клеев являются Duraseal 1531 [53] и Duralco 4703 [41]. В некоторых ПК используются дополнительные отверстия для ввода сорбента в ПК [53]. После заполнения ПК адсорбентом для герметизации отверстий рекомендуются эпоксидные клеи Duraseal [9] и Stycast 2850FT [32].

В современных устройствах эпоксидные смолы нашли применение для фиксации компонентов нанопортов [7, 41, 43]. Метод позволяет легко интегрировать капилляры и гибкие трубки посредством коммерчески доступных соединительных элементов.

Представлены альтернативные подходы интегрирования. Соединения Swagelok® из нержавеющей стали фиксировались к стеклянной матрице микроfluidic-системы с помощью эпоксидной смолы Loctite Hysol 9492 [46]. В керамической микроfluidic-системе, разработанной N.A. Zaidi, M.W. Tahir, M.J. Vellekoop, W. Lang [47], к основной структуре устройства приклеивались два шланга диаметром 3,5 мм.

Для использования коммерчески доступных газовых коммуникаций применяются дополнительные элементы, снижающие вероятность утечек и производить замену отдельных модулей системы. Например, для использования стандартных компрессионных фитингов для подключения входного и выходного штуцеров изготовлен корпус из двух алюминиевых частей с применением технологии сверления с ЧПУ [38]. В ПК, напечатанном на 3-D принтере, используется стандартная резьба штуцера, модифицированная для применения коммерчески доступных газовых фитингов [12]. При коммуникации капилляра со штуцером для обеспечения герметичности при давлении до 1 МПа и 343°C использованы фитинги из РЕЕК. Так же разработаны соединения из РЕЕК, аналогичные штуцерам из нержавеющей стали [5]. Фитинги установлены в ПК, упрощая интеграцию в систему ГХ и обеспечивая тепловую изоляцию ПК.

Y. Qin, Y.B. Gianchandani [32] для соединения двух модулей микрогазового хроматографа использовали стандартные компрессионные фитинги. Другие компоненты системы объединены с помощью миниатюрных газовых разъемов, изготовленных методом микрообработки. Компактные размеры разъемов позволили обеспечить плотную компоновку всех элементов системы.

Для коммуникации потоков применен полиимид. В. Han, H. Wang, H. Huang, T. Liu, G. Wu, J. Wang [36] соединили деактивированные капиллярные трубки из плавленого диоксида кремния со специальными полиимидными адаптерами, которые эксплуатировали два часа при 300 °C.

## 1.6 Основные требования, предъявляемые к сорбентам и адсорбентам для микрофлюидной термодесорбции

Эффективность ПК в значительной степени зависит от используемого сорбирующего материала. Их текстурные свойства и химическое сродство к анализатам определяют эффективность процессов адсорбции и десорбции. В связи с этим желательные свойства адсорбентов следующие:

1. Селективность для целевого соединения. В идеале адсорбенты должны адсорбировать только анализат. На практике адсорбция отдельных соединений обычно представляет очень сложную задачу. Однако некоторые мешающие компоненты могут быть удалены путем установки улавливающего устройства в восходящем потоке пробы во время предварительного концентрирования;

2. Высокая удельная площадь поверхности.

3. Взаимодействие с адсорбатами, обладающими высокой удельной поверхностью, позволяет достичь высокой адсорбционной способности при комнатной температуре и эффективной десорбции при умеренно повышенных температурах;

4. Важным свойством сорбентов является их термостойкость. Они должны выдерживать многократные температурные циклы без существенного изменения своих характеристик в течение продолжительного периода эксплуатации;

5. Незначительный перепад давления в сочетании с высокой теплопроводностью способствует оптимизации энергозатрат и повышению эффективности термического десорбционного процесса анализируемого вещества.

Традиционная классификация сорбентов предполагает деление на гранулированные и тонкопленочные типы, а также, активно получаемые в последнее время, вспененные сорбенты (Рисунок 1.16).

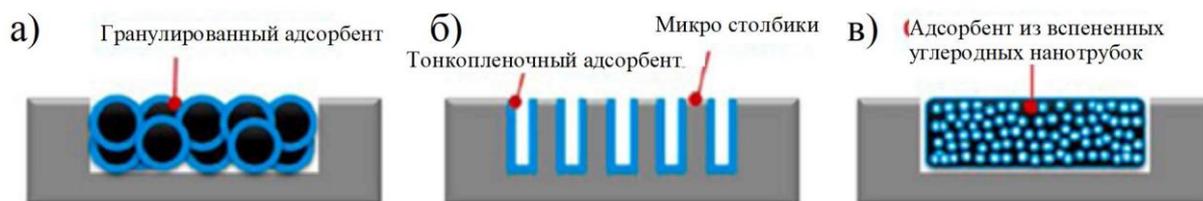


Рисунок 1.16 – Схемы нескольких типов адсорбентов: (а) гранулированные, (б) тонкопленочные и (в) вспененные адсорбенты [43].

Гранулированные адсорбенты характеризуются повышенной адсорбционной емкостью за счет плотной упаковки гранул, что обеспечивает максимальное использование объема реактора. В то же время, полное заполнение микрофлюидной полости ПК приводит к увеличению перепада давления. Для тонкопленочных адсорбентов характерен низкий перепад давления в следствие покрытия поверхности реактора адсорбирующим слоем [62]. Однако их адсорбционная способность ограничена малым количеством осажденного материала. Применение вспененных адсорбентов сочетает низкий перепад давления и высокую адсорбционную емкость [41, 43]. Некоторые из них обладают повышенной теплопроводностью, что способствует интенсификации теплообмена между адсорбентом и адсорбатом, облегчает процесс десорбции и снижает энергопотребление установки [65].

### 1.6.1 Гранулированные адсорбенты

Гранулированные адсорбенты традиционно вводятся в системы ПК методом всасывания [37, 40, 45, 56], большинство из них углеродные. Гидрофобные графитированные углероды особенно эффективны для забора летучих органических соединений (ЛОС) во влажных средах и широко применяются для предварительной концентрации ЛОС. Среди них Carborack® В, рекомендуемый для сорбции молекул с 5 по 12 атомов углерода, таких как изопрен [36], и Carborack® Х, подходящий для сорбции углеводородов  $C_3$  по  $C_9$ , наиболее востребованы. Сорбенты подходят для сорбции среднелетучих соединений и считаются среднепрочными. В большинстве случаев для расширения спектра сорбируемых аналитов используется комбинация сорбентов

[8, 9, 32]. Y. Qin, Y.B. Gianchandani [32] использовали комбинацию Carborack-X и Carborack-B для сорбции ароматических соединений, алканов, галогенизированных соединений и предварительно концентрировали смеси 19 ЛОС. J. Lee, M. Zhou, H. Zhu, R. Nidetz, K. Kurabayashi, X. Fan [11] предварительно концентрировали смеси 50 ЛОС, которые затем разделяли с помощью четырех независимых ГХ колонок и определяли ПИД-детектором. Другим типом гранулированного сорбента на основе углерода являются молекулярные сита, например, серии карбосита и карбоксена. Эти материалы содержат микропоры, которые могут удерживать высоколетучие соединения (C2-C5). Carbosieve II применен для предварительного концентрирования этилена [38, 47]. A.M. Rydosz, D. Michon, K. Domanski, W. Maziarz, T. Pisarkiewicz [6] использовал Carboxen 1012 для предварительного концентрирования ацетона. Комбинации молекулярных сит и графитированной сажи часто используются для предварительного концентрирования низко- и среднелетучих молекул. R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu [30] для анализа смеси 10 различных ЛОС применяли 3 мг Carborack® B, 2 мг Carborack® X, и 1 мг Carboxen® 1000 в преконцентраторе. В таких случаях особое внимание уделяют положению сорбента и направлению потока. Летучие вещества в анализируемой среде эффективно адсорбируются молекулярными ситами, что затрудняет последующую десорбцию. Поэтому во время отбора проб сорбент следует располагать от слабой к сильной стороне, а десорбцию проводить в обратном направлении.

Поверхности адсорбентов на основе углерода обычно относительно неполярны, что препятствует адсорбции других полярных ЛОС, а также воды. Для увеличения адсорбционной емкости и селективности для полярных ЛОС J. Wang, J. Ma, E.T. Zellers [102] покрыли коммерческий Carborack B и Carborack X ионными жидкостями при комнатной температуре. Адсорбенты с таким покрытием имели коэффициент концентрирования в 2,5 раза выше, чем необработанные.

Пористые полимерные материалы HayeSep® [103] и Tenax® [35, 37] часто применяются в системах преконцентрации. Chappuis и соавторы успешно использовали Tenax® для преконцентрации летучих компонентов табачного дыма [35]. McCartney и соавторы для определения многочисленных летучих органических соединений продемонстрировали эффективность недорогого преконцентратора, заполненного Tenax®, [37]. Система позволила достичь пределов обнаружения до 22 ppm за две минуты отбора пробы.

Металлоорганические каркасы (МОФ) представляют перспективный класс материалов для предварительного концентрирования летучих органических соединений. Их уникальные свойства – высокая удельная поверхность и разнообразный химический состав, позволяют их применять в качестве эффективных адсорбентов. В частности, МОФ Basolite™ C300 [22, 39], основанный на медных кластерах с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой в качестве лиганда, характеризуется высокой удельной поверхностью (1100-1700 м<sup>2</sup>/г) и рекомендуется для предварительного концентрирования ароматических соединений. Другой известный МОФ, UIO-66 [104, 106], также обладает большой удельной поверхностью (>1000 м<sup>2</sup>/г) и используется для предварительного концентрирования ацетона.

Одним из главных вызовов при предварительном концентрировании газов является недостаточная селективность адсорбентов. Это приводит к сосредоточению не только целевых аналитов, но и посторонних примесей. В 2009 г. синтезирован хиноксалиновый адсорбент QxCav (Рисунок 1.17(а)), который высокоселективен по отношению к ароматическим соединениям [25]. Расстояние между молекулами в адсорбенте составляет 8,3 Å, что позволяет удерживать целевые вещества за счет слабых СН-π взаимодействий со стенкой полости, а алифатические соединения и водяной пар не задерживаются. Разработана более эффективная версия адсорбента EtQxVox [29] (Рисунок 1.17(б)), характеризующегося селективным поглощением ароматических ЛОС. При этом бензол удерживается слабее, по сравнению с толуолом, этилбензолом и ксилолом, что позволяет десорбировать бензол при низких

температурах, исследуемые вещества непосредственно разделяются на этапе предварительного концентрирования и сокращается время за счет контроля температуры десорбции.

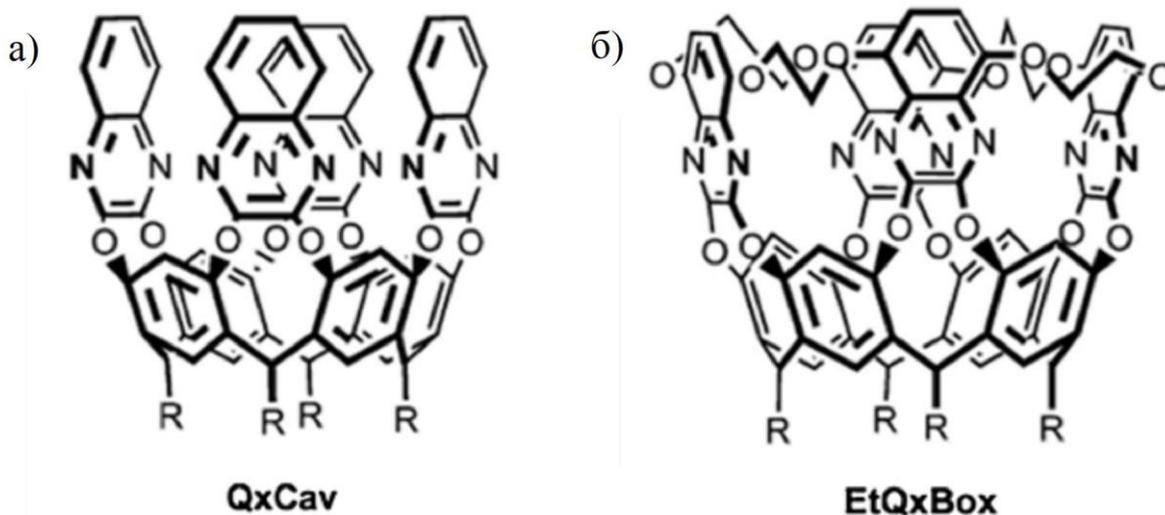


Рисунок 1.17 – Кавитанды QxCav (а) и EtQxBov (б) [29]

### 1.6.2 Тонкопленочные адсорбенты

Таковыми адсорбентами заполняют ПК в форме жидкой суспензии с определенной концентрацией. Выпаривая растворитель на внутренней поверхности полости, образуется адсорбирующая пленка [2, 18, 45]. Например, деалюминиевый цеолит (DaY) диспергируют в этаноле и получают однородную пленку толщиной 13 мкм [7]. Система с таким ПК позволяла определять толуол, о-ксилол и пропанол на уровне ppb.

В качестве адсорбентов применяют одностенные углеродные нанотрубки, которые отличаются гидрофобностью, большой эффективной площадью поверхности, химической и термической стабильностью [18, 44].

Некоторые мембраны синтезируются непосредственно в самом ПК. Так, Т.-Н. Tzeng, С.-Y. Kuo, S.-Y. Wang, P.-K. Huang, Y.-M. Huang, Y.-M. Huang, W.-C. Hsieh, Y.-J. Huang, P.-H. Kuo, S.-A. Yu, S.-C. Lee, Y.J. Tseng, W.-C. Tian, S.-S. Lu [31] и М.-Y. Wong, W.-R. Cheng, М.-H. Liu, W.-C. Tian, С.-J. Lu [107] представили синтетические углеродные адсорбционные мембраны, полученные *in situ*, для определения ЛОС. Для этого целлюлозу поме-

щали в микрофлюидные полости и подвергали пиролизу при 600 °С в атмосфере азота, что приводило к образованию пористой углеродной мембраны.

F. Almazan, I. Pellejero, A. Morales, M.A. Urbiztondo, J. Sesé, M.P. Pina, Jesús Santamaría [46] синтезировали силикалит-1 в составе микрокомпозитов с различными типами микроструктуры. Эти микроструктуры способствуют увеличению внутренней поверхности полых частиц (ПК) по сравнению с пустыми ПК, что позволяет увеличить количество осаждаемого цеолита. Установлено, что за счет равномерного распределения цеолитов на внутренней поверхности все ПК, покрытые тонкими цеолитовыми мембранами, высокоэффективны по сравнению с ПК с фиксированными слоями. Такое равномерное распределение способствует улучшению контакта газа с твердым телом и, как следствие, повышению эффективности адсорбции. Кроме того, введение колончатой структуры в полость ПК увеличивает количество покрытия адсорбента, что также способствует увеличению адсорбционной емкости. Равномерное нанесение адсорбента важно при обеспечении равномерного теплообмена во время десорбции. Это обусловлено прямым контактом адсорбентной пленки с тепловой трубой. В результате такого подхода вероятность полной десорбции повышается и она осуществляется синхронно по всей толщине адсорбента.

Для увеличения внутренней поверхности ПК В. Zhao, F. Feng, X. Yang, F. Luo, H. Zhou, X. Li [42] предложили использовать кремниевые нанопроволоки в качестве матрицы перед нанесением Tenax®. Применение такой структуры позволило повысить эффективность предварительного концентрирования н-бутилацетата более чем на 188% по сравнению с ПК, заполненным исключительно Tenax®.

### 1.6.3 Вспененные сорбенты

Пористые адсорбенты позволяют повысить эффективность ПК без существенного увеличения потерь давления. В работе [43] углеродные нанотрубки (УНТ) применялись при предварительном концентрировании этана.

Для сравнения в аналогичном ПК использовался гранулированный адсорбент Carbosieve™ SIII с удельной поверхностью 1000 м<sup>2</sup>/г и средним размером пор 1 нм. Измерение потерь давления в обоих устройствах при расходе 1-5 мл/мин показало, что для молекулярных сит снижение давления варьировалось от 2061 до 9919 Па. В то же время, для пены из УНТ потери давления существенно меньше - от 445 до 2078 Па. Таким образом, применение адсорбента в виде пены позволило снизить перепад давления в ПК в пять раз.

Y. Jang, J. Bang, Y.-S. Seon, D.-W. You, J.-S. Oh, K.-W. Jung [65] разработали метод предварительного концентрирования ароматических летучих органических соединений с использованием губок из углеродных нанотрубок (УНТ). В качестве адсорбента использовалась 5 мг губки УНТ, помещенные в стеклянную трубку Pyrex. Для обеспечения электрического контакта с губкой в трубке устанавливали две пористые металлические пластины. Благодаря низкому электрическому сопротивлению материала (15-20 Ом) возможен быстрый нагрев до 400°С/сек при напряжении 26 В. Это свойство способствует эффективной передаче тепла и обеспечивает количественную десорбцию (>96%) с минимальным энергопотреблением.

Разработан ПК на основе металлоорганических каркасов (МОК), встроенных в металлические пены в роли адсорбентов [41]. Эффективность сорбции сравнивали с ПК, заполненными RAD 145 и Carborack B. ПК-МОК позволяют уменьшить падение давления в 3-4 раза и увеличить скорость предварительного концентрирования.

### 1.7 Оценка эффективности предварительного концентрирования

Ввиду многообразия факторов, оказывающих влияние на эффективность работы газовых прекоцентракторов, создание унифицированной базы для корректного и простого сравнения различных устройств представляет сложную задачу. Традиционно производительность газовых прекоцентракторов оценивается по коэффициенту концентрирования (КК). Однако в научном сообществе отсутствует единое мнение относительно определения КК, что

привело к использованию различных подходов. В ряде исследований КК определялся как отношение максимальной концентрации, регистрируемой на стадии десорбции, к начальной концентрации аналита во входной пробе [41, 108, 109]. Другие исследователи рассчитывали КК исходя из отношения площади пика [2, 37, 45] или высоты пика [2], полученным для системы газовой хроматографии (ГХ) без и с преконцентратом. Также встречается определение КК как отношение площадей пиков, зарегистрированных при использовании систем ГХ, оснащенных и не оснащенных преконцентратом [43]. Такой подход близок к первому определению. Несмотря на то, что КК широко применяется для характеристики работы преконцентратов, следует отметить, что он не является свойством самого устройства, поскольку зависит от ряда внешних факторов: концентрация аналита, скорость отбора проб, мертвый объем в системе ГХ [64]. Из свойств, присущих ПК, наиболее важным является его способность мгновенно десорбировать аналит и способность к десорбции, приводящая к появлению узких хроматографических пиков. На рисунке 1.18 показан коэффициент предварительной концентрации в зависимости от скорости нагрева, при десорбции разных ЛОС (таблицы 1.13 и 1.14) [19, 36, 40, 41, 43, 45]. При этом доказывается, что коэффициент предварительного концентрирования увеличивается со скоростью нагрева, когда скорость нагрева выше 40 °С/сек, однако в диапазоне 5-40 °С/сек значительного влияния этого параметра не установлено. Такое поведение, по видимому, не зависит от природы адсорбента. К сожалению, к этим интерпретациям следует относиться с осторожностью, поскольку для интерпретации Рисунка 1.18 имеется мало данных. Для будущих публикаций в этой области рекомендуется, чтобы авторы предоставляли результаты исследований как по фактору преконцентрации, так и по скорости увеличения температуры десорбции. Таким образом, независимо от определения КК, этот параметр полезен при сравнении производительности аналогичного оборудования в одинаковых экспериментальных условиях, но должен использоваться с осторожностью при сравнении различного оборудования для преконцентрирова-

ния в разных экспериментальных условиях. В большинстве публикаций коэффициент преконцентрирования представлен как единственный параметр для оценки эффективности этапа преконцентрирования, хотя использование этого параметра не является идеальным. Действительно, результаты КК обычно линейно зависят от объема образца, за исключением случаев, когда адсорбент близок к насыщению.

Изменение объема образца может существенно повлиять на коэффициент пропускания (КП) одного и того же прибора (Рисунок 1.19) для серии экспериментов с гранулированным сорбентом [2, 6, 19, 38, 40]. В частности, в публикациях отмечаются значения КП, варьирующиеся от менее 5 до 800000.

Учитывая эти несоответствия, целесообразно использовать другой параметр для оценки эффективности газового преконцентратора по отношению к объему пробы. Предлагается использовать новый параметр качества – нормализованная эффективность предварительного концентрирования (ЭПК), представленный в уравнении 1.1. Этот параметр отражает эффективность этапа предварительного концентрирования по сравнению с идеальным сценарием (впрыск с циклом отбора проб, при котором все сконцентрированные молекулы аналита вводятся в колонку). Поэтому ЭПК варьируется от 0 до 100 %. Для расчета этого параметра рекомендуется использовать петлю для отбора проб известного объема (например, 20-200 мкл), коммерчески доступную капиллярную колонку, подходящую для разделения целевого соединения, и настольный прибор ГХ с ФИД. Если петля для отбора проб недоступна, известный объем газа можно ввести вручную с помощью газонепроницаемого шприца.

Для измерения ЭПК образец газа определенной концентрации сначала анализируется с помощью пробоотборной петли, подключенной к настольному прибору ГХ ФИД. Затем пробоотборный контур заменяют на газовый преконцентратор и снова анализируют пробу газа той же концентрации. Объемы проб, в этих двух исследованиях, отличаются и это необходимо учитывать. В результате эффективность преконцентратора определяется отношением

ем нормализованной площади пика к объему ввода пробы для каждого испытания, как показано в уравнении 1.1:

$$\text{ЭПК} = \frac{S_{\text{ПК}}/V_{\text{ПК}}}{S_{\text{ПД}}/V_{\text{ПД}}} = \frac{S_{\text{ПК}}*V_{\text{ПД}}}{S_{\text{ПД}}*V_{\text{ПК}}}, \quad (1.1)$$

где  $S_{\text{ПК}}$  — площадь пика, измеренная методом ГХ-ФИД с использованием ПК,  $V_{\text{ПК}}$  — объем пробы воздуха, отобранной в преконцентраторе,  $S_{\text{ПД}}$  — площадь пика, измеренная методом ГХ-ФИД с использованием петли отбора проб,  $V_{\text{ПД}}$  — объем петли отбора проб, ЭПК - эффективность преконцентратора. Площади пиков должны быть измерены с помощью одного и того же настольного прибора в одинаковых экспериментальных условиях. В качестве альтернативы, соответствующая интенсивность пика может быть заменена площадью пика.

Петлю отбора проб можно интерпретировать как эталонную колонку, поскольку она представляет собой идеальные условия, при которых все адсорбированные молекулы аналита попадают в колонку. Т.к. эксперименты с использованием петли-отбора и ПК реализованы в идентичных условиях (колонка, температурный режим, детектор), различие в площадях пиков объясняется характеристиками ПК. Поэтому, в отличие от коэффициента преконцентрации, этот параметр можно использовать для сравнения характеристик различных газовых преконцентраторов. Кроме того, ЭКП не зависит от объема газовой пробы, используемой для измерения, поскольку учитывает соотношение между объемами проб.

Эффективность преконцентрирования также может быть оценена с использованием всей системы ГХ, а не одного устройства ПК. Увеличение чувствительности за счет интеграции ПК не может быть оценен, в данном случае, и оценивается для системы в целом. Предел детектирования иногда выражается в единицах концентрации, таких как ppm (части на миллион) или pbb (части на миллиард). Очень часто для описания чувствительности прибора используется характеристика массы вещества. Площадь хроматографического пика линейно увеличивается с возрастанием объема пробы [5, 22].

Например, относительно низкие объемы проб приводят к увеличению временного разрешения, в то время как высокие объемы проб уменьшают предел обнаружения. Поэтому, из-за того, что предел детектирования находится в зависимости от объема пробы, будет точнее определять чувствительность каждой системы в величинах, не зависящими от объема пробы, например, наименьшей обнаруживаемой массы целевого вещества. Например, такая масса может рассчитываться как наименьшая масса достигнутая пределом обнаружения, умноженная на объем пробы. При использовании этого параметра, хотя между различными портативными ГХ системами наблюдаются различия в несколько порядков (см. Таблицы 1.1 и 1.2), предел обнаружения приборов очень похожи, если выразить их в ppm или ppb. Например, [5], имеет предел детектирования 0,06 для бензола, тогда как ГХ [30], - 0,02 ppb по бензолу; однако последний имеет предел чувствительности 90 пг, а первый – 3,6 пг.

#### 1.8 Решение практических аналитических задач с использованием МЭМС-ПК

В последние годы определение различных летучих органических соединений стало предметом активного изучения. Учитывая их крайне низкие концентрации в окружающей среде, созданы портативные газовые хроматографы с интегрированным компьютером, пригодные для широкого спектра задач. Ввиду всё более убедительных доказательств связи качества воздуха со здоровьем человека [87, 88], большинство разработанных исследовательскими группами портативных аналитических систем ориентированы на мониторинг качества атмосферного воздуха и оценки профессионального воздействия.

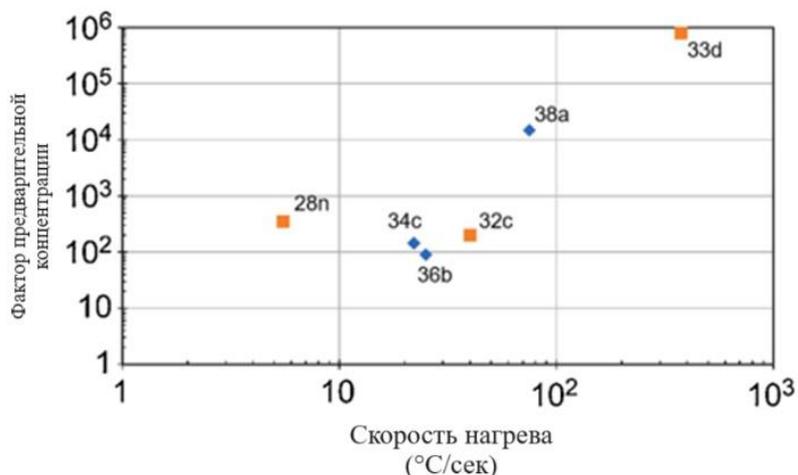


Рисунок 1.18 – Коэффициент предварительного концентрирования (определенный авторами) различных предконцентраторов в зависимости от скорости нагрева: предконцентраторы, заполненные коммерческими гранулированными адсорбентами (оранжевый квадрат) [19, 36, 40] предконцентраторы, заполненные адсорбентами другого типа (синий ромб) [41, 43, 45]. Нижние индексы указывают на различные методы, используемые для расчета коэффициента предварительной концентрации: “а” отношение площади пика концентрации ПК, заполненного адсорбентом, к площади пика концентрации ПК без адсорбента, “b” отношение площади пика детектора с и без наличия ПК, “с” соотношение между максимальной концентрацией, измеренной на этапе десорбции, и начальной концентрацией введенного в пробу газа, “d” отношение объема взятой пробы воздуха объему, в котором содержится та же масса в точке обнаружения, “n” не упоминается.

На Рисунке 1.19 продемонстрировано применение фотоионизационных детекторов (ФИД) [5, 11, 22, 23, 26-30] и альтернативных детекторов, таких как детекторы теплопроводности (ДТД) [24], хемиллюминисцентные (ХЛ) [3, 9], емкостные детекторы (ЕД) [32] и металлооксидные сенсоры [7, 25, 31, 33] для идентификации летучих органических соединений. На графике представлена зависимость чувствительности (в пикограммах) портативных газовых хроматографов от объема используемой пробы воздуха (в миллилитрах). Результаты, отображённые на Рисунке 1.19, позаимствованы из научной литературы и включают информацию как о чувствительности (в пг), так и об объеме анализируемой газовой пробы. Более детальная информация представлена в таблицах 1.1 и 1.2.

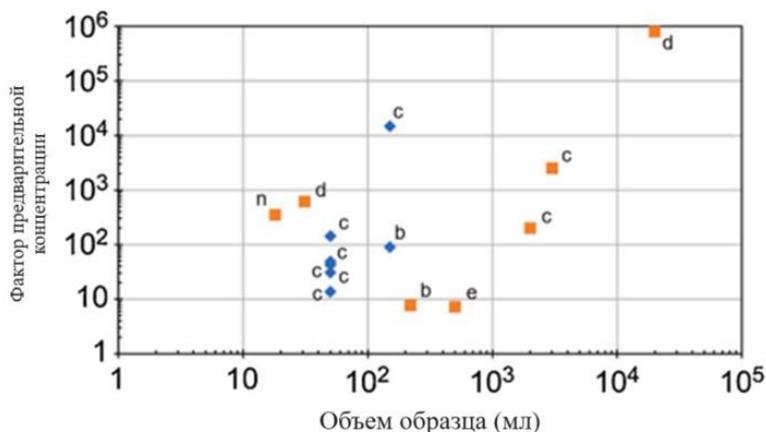


Рисунок 1.19 – Коэффициент предварительного концентрирования различных предконцентраторов в зависимости от объема пробы: предконцентраторы, заполненные коммерческими гранулированными адсорбентами (оранжевый квадрат) [2, 6, 8, 19, 36, 38, 40] и предварительные концентраторы, заполненные адсорбентами другого типа (синий ромб) [41, 43, 45, 46]. Нижние индексы указывают на используемый метод. Нижние индексы указывают на различные методы, используемые для расчета коэффициента предварительной концентрации: “a” отношение площади пика концентрации ПК, заполненного адсорбентом, к площади пика концентрации ПК без адсорбента, “b” соотношение между площадью пика детектора с ПК и без него, отношение “c” между максимальной концентрацией, измеренной на этапе десорбции, и начальной концентрацией вводимого газа для пробы, отношение “d” объем взятой пробы воздуха к объему, в котором содержится та же масса на этапе десорбции. точка обнаружения “n” не упоминается.

Портативные газовые хроматографы (ГХ), соединенные с различными детекторами и использующие коммерчески доступные гранулированные сорбенты [3, 9, 32, 47] или преконцентраторы с другими сорбентами [7, 24, 25], в большинстве случаев позволяют достигать чувствительность в пределах 500-2400 пг. Исключение составляют два случая, где чувствительность составила 22611 пг [7] и 5736 пг [22]. Это наблюдение в целом верно и для пг [47]. При этом такая тенденция не прослеживается у ФИД, интегрированных с газовыми хроматографами [5, 22, 26, 27, 29, 30]. Расхождение можно объяснить влиянием других существенных параметров, таких как скорость нагрева.

Исследования показали тенденцию: портативные газовые хроматографы, оборудованные интегрированным компактным масс-спектрометром, как правило, обладают значительно более высокой чувствительностью по срав-

нению с аналогичными устройствами, оснащенными другими типами детекторов. Следует отметить, что за исключением плазменных и разрядных микро-ФИД [110, 111], фотоионизационные детекторы имеют селективность к ненасыщенным органическим соединениям, например, ароматическим или карбонильным соединениям. Поэтому их использование не дает возможность определить другие ЛОС, у которых больше энергия ионизации. Металлооксидные и емкостные сенсоры более универсальны и позволяют обнаруживать больше ЛОС.

В работах Y. Qin, Y.B. Gianchandani [32], а также Wang, N. Nunovero, R. Nidetz, S.J. Peterson, B.M. Brookover, W.H. Steinecker, E.T. Zellers [9] представлены микросистемы газовой хроматографии (мкГХ), созданные на основе микрофлюидных технологий, которые позволяли определять 21 ЛОС в диапазоне 16-600 ppb. Y. Qin, Y.B. Gianchandani разработали микроколоночную ГХ, способную определять распространенные загрязнители воздуха в помещении на уровне ppb (Рисунок 1.20). J.W. Trzcinski, R. Pinalli, N. Riboni, A. Pedrini, F. Bianchi, S. Zampolli, I. Elmi, C. Massera, F. Ugozzoli, E. Dalcanale [29] описали прототип датчика для мониторинга бензола в окружающей среде, использующий избирательный сорбент для улавливания бензола из смеси ароматических соединений. В работе [24] определены токсичные загрязнения воздуха (бензол, толуол, тетрахлорэтилен, хлорбензол, этилбензол и п-ксилол). Прибор оснащен микропроцессором на базе МЭМС и сорбентом Tenax TA. При отборе проб в течение 10 минут при скорости потока 1 мл/мин достигается предел обнаружения ~1 нг.

Разработаны мобильные системы для определения взрывчатых веществ. Поскольку эти соединения склонны к распаду на различные продукты, анализ часто сосредоточен на идентификации этих побочных продуктов, а не самих взрывчатых веществ. Y. Mohsen, H. Lahlou, J.-B. Sanchez, F. Berger, I. Bezverkhuu, G. Weber, J.-P. Bellat [2] разработали мкГХ, определяющий взрывчатые вещества, например, орто-нитротолуола. Система включает кремниевый ПК, разделительную колонку, подключенную к химическо-

му газовому сенсору, который позволяет обнаруживать 365 ppm целевого соединения в присутствии мешающих веществ, например, воды и толуола. W.R. Collin, G. Serrano, L.K. Wright, H. Chang, N. Nunovero, E.T. Zellers [3] представили чрезвычайно компактный мГХ для определения продуктов распада 2,4,6-тринитротолуола (Рисунок 1.20). Этот компактный мГХ состоит из микроскопической камеры, вытравленной на кремниевой подложке, закрытой стеклянной пластиной и заполненной 2,4 мг Carborack В. Он используется для определения 2,3-диметил-2,3-динитробутана (ДМНБ), 2,6-динитротолуола (2,6-ДНТ) и 2,4 динитротолуола (2,4-ДНТ). Пределы обнаружения составили 0,30 ppm (2161 pg), 0,067 ppm (499 pg) и 0,12 ppm (894 pg) в 1 л образца соответственно.

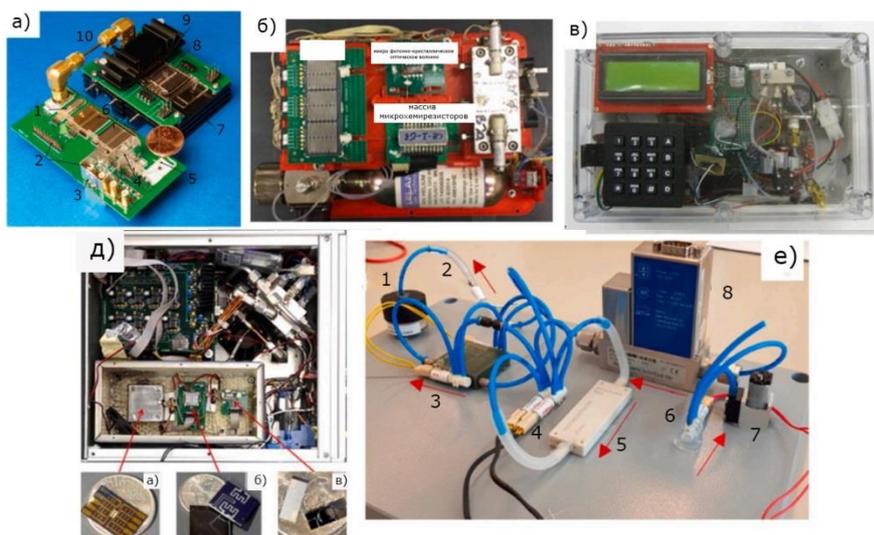


Рисунок 1.20 – Снимки портативных хроматографов:

а) Цинь и Джанчандани [32] (1 – Прекоцентриатор; 2 – Электроразъемы № 3 – электромагнитный экран; 4 – емкостный детектор; 5 – трубка для подключения к испытательной установке; 6 – разделительные колонки; 7 – теплоотвод; 8 – насос Кнудсена; 9 – теплоотвод; 10 – соединитель между модулями); б) Ван и др. [9], в) Гарг и др. [24], д) Коллин и др.; [3] и е) Заиди и др.: [47] (1 – детектор этилена; 2 - датчик влажности; 3 – ГХ и байпас ГХ; 4 – байпас ПК; 5 – ПК; 6 - переключатель воздух/ этилен; 7 – насос; 8 - регулятор массового расхода)

Мониторинг содержания этилена существенно значим для прогнозирования срока хранения фруктов, таких как бананы. В этой связи N.A. Zaidi,

M.W. Tahir, M.J. Vellekoop, W. Lang [47] разработали компактную портативную газохроматографическую систему с интегрированным персональным компьютером и селективным сорбентом Carbosieve SII для определения этилена (Рисунок 1.20 (е)). При анализе образца объемом 200 мл предел обнаружения системы составил 25 частей на миллион (5736 пг), при этом не зафиксировано помех со стороны других газов, участвующих в процессе созревания ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , пары воды).

Высокая чувствительность системы к определению этилена в сочетании с возможностью непрерывного анализа обеспечивает своевременное выявление любых отклонений в качестве продукции. Это позволяет предотвратить транспортировку некондиционного товара, что приводит к экономии расходов и снижению объемов выбросов загрязняющих веществ.

Исследования в области медицины демонстрируют возможность использования некоторых летучих органических соединений, к числу которых относятся ацетон, этанол, изопрен и гептан, в качестве биомаркеров для диагностики ряда заболеваний (астма, хроническая обструктивная болезнь лёгких и рак лёгких) [112, 113]. Ввиду чрезвычайно низких концентраций биомаркеров в выдыхаемом воздухе (на уровне частей на миллиард), разработка точных, высокочувствительных и оперативных методов анализа может позволить осуществить неинвазивную раннюю диагностику указанных заболеваний. Разработаны микросистемы на основе микрогазовых хроматографов для определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе. G. Gregis, J.-B. Sanchez, I. Bezverkhyu, W. Guy, F. Berger, V. Fierro, J.-P. Bellat, Celzard [7] представили систему мкГХ с цеолитным адсорбентом для определения биомаркеров (пропанол, толуол, о-ксилол и циклогексан), выдыхаемых больными раком легких. мкГХ включает ПК с интегрированной микропипеткой, заполняемой раствором. При объеме пробы 250 мл предельные уровни обнаружения для толуола, о-ксилола, пропанола и циклогексана составляли 24, 5, 21 и 112 ppb. Полученные результаты определения стабильны при воздействии влажности и углекислого газа в дыхании пациента [36]. Подобные ис-

следования проводятся и в отношении других биомаркеров. В. Han, H. Wang, H. Huang, T. Liu, G. Wu, J. Wang [36] разработали недорогой ПК на основе меди с наполнителем Carborack X для преконцентрации изопрена – типичного биомаркера хронических заболеваний печени. В сочетании с ГХ-ФИД этот ПК позволил достичь концентрации изопрена всего 10 ppm (501 пг) при объеме образца 18 мл. Несмотря на эти достижения, точный анализ состава выдыхаемого воздуха остается сложной задачей из-за высокой концентрации CO<sub>2</sub> (~40 000 ppm) и 100% относительной влажности при 25°C [7].

В настоящем обзоре анализируются последние достижения в области разработки миниатюрных газовых концентраторов, предназначенных для использования в переносных газовых хроматографах.

Среди наиболее значимых достижений последних лет отметим:

- разработка альтернативных методов производства, позволяющих минимизировать габариты устройств;
- использование инновационных схем подачи газов, обеспечивающих стабильность и равномерность потока;
- создание новых адсорбентов с улучшенными характеристиками, снижающими падение давления;
- интеграция стандартных газовых штуцеров, повышающих надежность герметичности.

Эти усовершенствования позволят улучшить характеристики портативных ГХ. Самыми широко применяемыми методами производства ПК являются МЭМС-технологии. Однако они имеют ряд недостатков, к которым относятся хрупкость изготовленных устройств и отсутствие стандартов жидкостного соединения. Это объясняет ограниченное распространение МЭМС-ПК в коммерческих устройствах. Необходимость использования чистых помещений для разработки таких устройств увеличивает стоимость производства и длительность изготовления.

Активно разрабатываются новые подходы к созданию микросистем для предварительного концентрирования. Среди них лазерная гравировка, мик-

рофрезерование и аддитивная 3D-печать на металлических заготовках. Использование альтернативных материалов помимо кремния открывает новые возможности для проектирования и интеграции всех компонентов (нагреватель, газовые коммуникации) ПК в одном. Однако эти методы пока не обеспечивают такой же эффективности энергопотребления, скорости нагрева и, следовательно, разрешения хроматографических пиков, как МЭМС-системы. Необходим поиск оптимального баланса между новыми возможностями и существующими характеристиками.

Несмотря на многочисленные данные представленные в литературном обзоре, в исследованиях не отражены:

- возможности проведения циклического анализа, что существенно упрощает автоматическое определение целевых компонентов, без вмешательства пользователя;
- компьютерное моделирование, которое обеспечивает равномерность распределения давления и скорости газа-носителя без учета наличия адсорбента в каналах ПК, что может существенно повлиять на результаты анализа;
- контроль температурных режимов в процессе адсорбции, отсутствие которого на этапе сорбции аналита может привести к разным результатам газохроматографического анализа.

## ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА В МИКРОКАНАЛАХ ПК ПЛАНАРНЫХ МТД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 2.1 Теоретические основы протекания газов в микроканалах

Для создания эффективного ПК необходима оценка течения газа-носителя через микроканалы и сорбент, что обусловлено ограничением ПК внешним и внутренним объемом. Изменяя внутреннюю структуру ПК возможно перераспределение движения потока газа-носителя для достижения оптимального распределения скорости и давления. Создавать множество ПК с различными структурами и проводить эксперименты ограничивают финансовые и временные затраты.

Для поиска оптимальных характеристик ПК нами применен метод конечно-элементного моделирования.

Особенности протекания газовых потоков в микроканалах обусловлены динамическими процессами и сложной физикой процесса. В микросистемах динамика газовых потоков и их взаимодействие с поверхностью канала отличаются от таковых в макросистемах. Существенное влияние оказывает и материал, из которого изготовлены микроканалы. Шероховатость и природа материала воздействуют на термический и импульсный коэффициент accommodations. В микроканалах поток является гранулярным для жидких сред и разреженным для газовых. Также есть явления электрокинетики, квантовые и химические эффекты, температурная ползучесть, вязкостное трение и аномальная диффузия.

Выделяют основные эффекты, которые влияют на газовые микропотоки:

- разрежение;
- сжимаемость;
- вязкостное трение;

— температурная ползучесть.

Соперничающие эффекты, сжимаемости и разрежения, при скользящем режиме потока приводят к нелинейному распределению давления в микроканалах. Эффект разного распределения давления вызывается сжимаемостью и увеличивается с возрастанием отношения входного давления к выходному вдоль всего сечения канала. Разрежение приводит к уменьшению разного распределения давления. Т.е. распределение давления изменяется линейно при достижении свободномолекулярного режима течения. Воздействие вязкостного трения оказывается работой, которую необходимо совершить вязкостным напряжением (диссипацией), что важно учитывать при моделировании микропотоков. Температурная ползучесть (транспирация) вызывается эффектом разрежения. Рассматривая разреженный поток, можно начать поток с тангенциальным температурным градиентом вдоль поверхности канала и молекулы газа начинают «ползти» с холодного края микроканала к горячему. Такой эффект температурной ползучести может вызывать изменение распределения давления вдоль всего микроканала при наличии тангенциального температурного градиента. Такой механизм учитывается и при перемещении через пористую среду при атмосферных условиях.

Основываясь на математических законах и правилах расчетов в программном продукте конечно-элементного моделирования [114, 115], выразим следующие математические характеристики.

Математическим аппаратом, сжимаемые потоки задаются уравнениями Навье-Стокса для сжимаемых сред, уравнением неразрывности, уравнением состояния и уравнением энергии (2.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) &= 0, \\ \rho \frac{Dv}{Dt} &= -\nabla p + \nabla \cdot \tau + f, \\ p &= \rho RT, \\ \rho C_v \frac{DT}{Dt} &= -p \nabla \cdot v + \nabla \cdot [k \nabla T] + \Phi, \end{aligned} \tag{2.1}$$

где:  $\Phi = \tau \cdot \nabla v$  - функция диссипации,  $D/Dt = \partial/\partial t + v \cdot \nabla$  - материальная производная.

Система уравнений содержит 6 неизвестных с 6 скалярными уравнениями.

Граничные условия для решения уравнений Навье-Стокса задаются в зависимости от величины числа Кнудсена ( $Kn$ ). При  $Kn < 0,01$ , также называемый неразрывным режимом, уравнения Навье-Стокса описываются с граничными условиями без скольжения. В скользящем режиме ( $0,01 < Kn < 0,1$ ) образуется слой Кнудсена между ядром жидкой среды и поверхностью стенки, толщина которого составляет среднее расстояние свободного пробега молекулы. Поток в таком слое не может быть определен используя уравнения Навье-Стокса и требуется специальное решение уравнений Больцмана. Однако при  $Kn < 0,1$  слой Кнудсена составляет меньше 10% сечения микроканала, поэтому этим слоем можно пренебречь используя экстраполяции ядра потока на весь микроканал. Скользящий режим потока определяется уравнениями Навье-Стокса, эффект разрежения задается используя частичное скольжение учитывая граничные условия скольжения скорости Максвелла и температурного прыжка Смолуховского. При переходном режиме ( $Kn > 0,01$ ) материальные уравнения, определяющие тензоры напряжения и вектор теплового потока становятся неточными, требуя внесения поправок высокого порядка для материальных законов, требующих уравнения Бернетта или Вудса. Можно применять и уравнения Больцмана, являющиеся корректными на микроскопических уровнях.

Выявим значение числа Кнудсена для обсуждаемой задачи:

$$Kn = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 PL}}, \quad (2.2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $P$  – давление,  $T$  – температура,  $\sigma$  – поперечный размер частицы,  $L$  – характерный размер течения.

Для рассматриваемых условий:

$$Kn = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (0,32 \cdot 10^{-9}) \cdot 102,8 \cdot 10^3 \cdot 0,6} = 0,00015 \quad (2.3)$$

Т.е.  $Kn < 0,01$ , значит, для рассматриваемой задачи можно использовать уравнения Навье-Стокса с граничными условиями без скольжения.

Эти условия доказывают, что в известном положении (на границе стенки и потока) известны значения скоростей (равны 0). Такое физическое явление обусловлено преобладанием адгезии над когезией. При взаимодействии потока с твердым телом, силы взаимодействия между частицами потока и твердыми частицами (адгезивные силы) значительно больше, чем силы взаимодействия между самими частицами потока (когезивные силы). Неравенство сил приводит к снижению скорости потока до 0.

Для уравнения вида  $\nabla^2 y + y = 0$  граничные условия на теле  $\Omega \subset R^n$  принимают вид:

$$y(x) = f(x) \quad \forall x \in \partial\Omega, \quad (2.4)$$

$$y(x) = f(x) \quad \forall x \in \partial\Omega,$$

где  $f$  – функция, определенная на поверхности  $\partial\Omega$ .

Система уравнений для сжимаемых потоков в двухмерной системе координат, принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u_1 \\ \rho u_2 \\ E \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{pmatrix} \rho u_1 \\ \rho u_1^2 + p + \sigma_{11} \\ \rho u_1 u_2 + \sigma_{12} \\ (E + p + \sigma_{11}) \cdot u_1 + \sigma_{12} \cdot u_2 + q_1 \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{pmatrix} \rho u_2 \\ \rho u_1 u_2 + \sigma_{21} \\ \rho u_2^2 + p + \sigma_{22} \\ (E + p + \sigma_{22}) \cdot u_2 + \sigma_{21} \cdot u_1 + q_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.5)$$

Представленные уравнения преобразования корректны для непрерывных и разреженных потоков. При этом вязкостные напряжения и тепловые потоки определяются разными способами для различных режимов потока.

В рассматриваемом случае справедливо уравнение:

$$\sigma_{ij}^{NS} = -\mu \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \mu \frac{2}{3} \frac{\partial u_m}{\partial x_m} \delta_{ij} - \zeta \frac{\partial u_m}{\partial x_m} \delta_{ij}, \quad (2.6)$$

где  $\mu$  и  $\zeta$  – динамическая и объемная вязкости соответственно, а  $\delta_{ij}$  – дельта Кронекера.

В потоке с проскальзыванием, решением уравнений Навье-Стокса являются разности скоростей и температур между стенкой и потоком:

$$\begin{aligned} u_s - u_w &= \frac{2 - \sigma_v}{\sigma_v} \frac{1}{\rho(2RT_w / \pi)^{1/2}} \tau_s + \frac{3 \operatorname{Pr}(\gamma - 1)}{4 \gamma \rho RT_w} (-q_s), \\ T_s - T_w &= \frac{2 - \sigma_T}{\sigma_T} \left[ \frac{2(\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right] \frac{1}{R\rho(2RT_w / \pi)^{1/2}} (-q_n), \end{aligned} \quad (2.7)$$

где  $q_n$ ,  $q_s$  – нормальная и тангенциальная составляющая теплового потока к стенке. Также,  $\tau_s$  – компонент вязкостного трения, соответствующий трению наружного слоя,  $\gamma$  – показатель адиабаты,  $u_w$  и  $T_w$  – скорость и температура стенки соответственно,  $\sigma_v$  и  $\sigma_T$  – коэффициенты тангенциального импульса и аккомодации энергии соответственно.

После приведения в относительный вид, решение уравнений принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} U_s - U_w &= \frac{2 - \sigma_v}{\sigma_v} Kn \frac{\partial U_s}{\partial n} + \frac{3}{2\pi} \frac{(\gamma - 1)}{\gamma} \frac{Kn^2 \operatorname{Re}}{Ec} \frac{\partial T}{\partial s}, \\ T_s - T_w &= \frac{2 - \sigma_T}{\sigma_T} \left[ \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \right] \frac{Kn}{\operatorname{Pr}} \frac{\partial T}{\partial n}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где прописные буквы используются для обозначения безразмерных величин,  $n$  и  $s$  обозначают нормальный и тангенциальный векторы.

При численном моделировании газовых потоков в микроканалах необходимо учитывать еще и завихрения потока. Это возможно при введении одной из моделей турбулентности, которые записываются в уравнение Навье-Стокса, используя компонент вязкости.

В целях более точного моделирования пограничного слоя наилучшим будет считаться использование модели  $k-\omega$ , которая используется для моделирования потоков с малым числом Рейнольдса исключая использование различных дополнительных функций затухания. Целью использования такой модели является определение кинематической турбулентной вязкости (уравнение 2.9):

$$\nu_T = \frac{a_1 k}{\max(a_1 \omega, SF_2)}. \quad (2.9)$$

Коэффициент  $k$  соответствует турбулентной кинетической энергии, а  $\omega$  – степени диссипации. Они определяются из следующих уравнений (уравнение 2.10):

$$\begin{aligned}\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} &= P_k - \beta^* k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (\nu + \sigma_k \nu_T) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right], \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} + U_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} &= \alpha S^2 - \beta \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (\nu + \sigma_\omega \nu_T) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F_1) \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_i} \frac{\partial \omega}{\partial x_i}.\end{aligned}\quad (2.10)$$

Закрывающие коэффициенты и дополнительные выражения для данных уравнений (уравнение 2.11):

$$\begin{aligned}F_2 &= \tanh \left[ \left[ \max \left( \frac{2\sqrt{k}}{\beta^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \right]^2 \right]; \\ P_k &= \min \left( \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j}, 10\beta^* k \omega \right); \\ F_1 &= \tanh \left\{ \left\{ \min \left[ \max \left( \frac{\sqrt{k}}{\beta^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right), \frac{4\sigma_{\omega 2} k}{CD_{k\omega} y^2} \right] \right\}^4 \right\}; \\ CD_{k\omega} &= \max \left( 2\rho\sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_i} \frac{\partial \omega}{\partial x_i}, 10^{-10} \right); \\ \phi &= \phi_1 F_1 + \phi_2 (1 - F_1); \\ \alpha_1 &= \frac{5}{9}, \alpha_2 = 0,44; \\ \beta_1 &= \frac{3}{40}, \beta_2 = 0,0828; \\ \beta^* &= \frac{9}{100}; \\ \sigma_{k1} &= 0,85, \sigma_{k2} = 1; \\ \sigma_{\omega 1} &= 0,5, \sigma_{\omega 2} = 0,856.\end{aligned}\quad (2.11)$$

Определенная вязкость подставляется в уравнение Навье-Стокса, после чего определяются температура и скорость потока.

2.2 Построение расчетной модели и наложение конечно-элементной сетки, расчет газодинамической структуры потока и анализ результатов

Рассматриваемый канал (Рисунок 2.1) расположен в алюминиевой пластине размером  $30 \times 55$  мм. Общая длина канала 547 мм. Сечение канала квадратное с тремя типоразмерами 0,6; 0,4 и 0,2 мм.

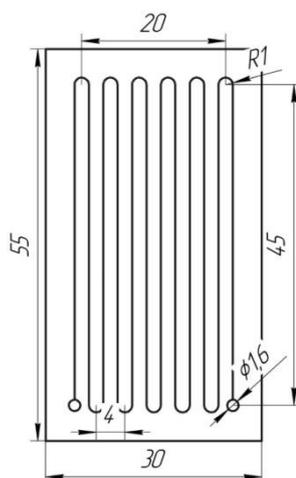


Рисунок 2.1 – Изображение пластины с выфрезерованным в ней каналом

Первоначальным этапом моделирования было создание расчетной модели, используя САD-систему SolidWorks. Трехмерная модель канала сечением  $0,6 \times 0,6$  мм изображена на рисунке 2.2.

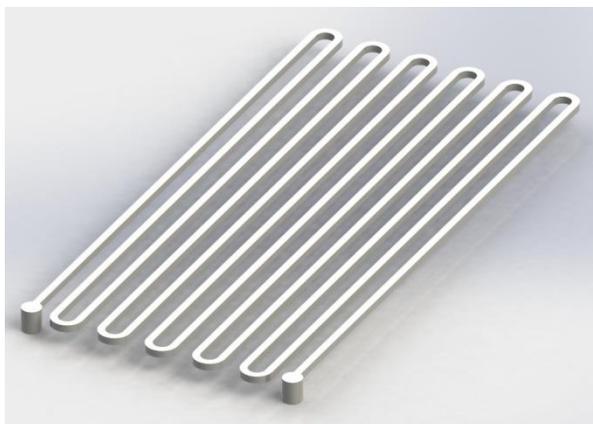
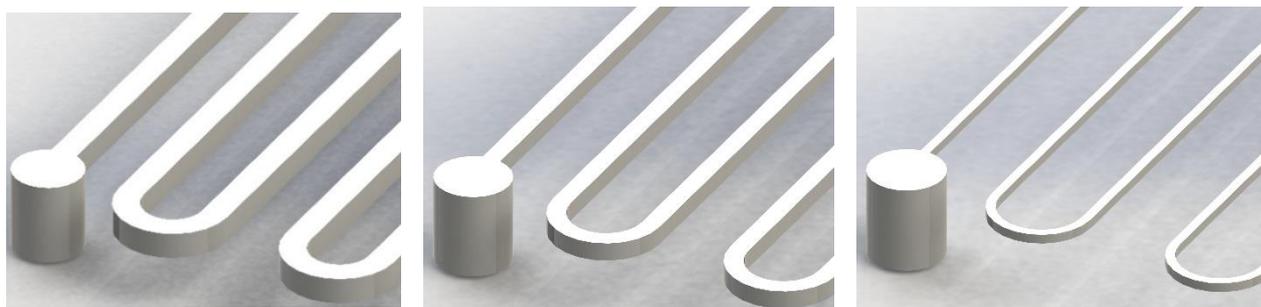


Рисунок 2.2 – 3D-модель канала сечением  $0,6 \times 0,6$  мм

На рисунке 2.3 в увеличенном виде представлены части трехмерных моделей каналов с проходным сечением  $0,6 \times 0,6$ ,  $0,4 \times 0,4$  и  $0,2 \times 0,2$  мм.



а - канал с проходным сечением  $0,6 \times 0,6$  мм

б - канал с проходным сечением  $0,4 \times 0,4$  мм

в - канал с проходным сечением  $0,2 \times 0,2$  мм

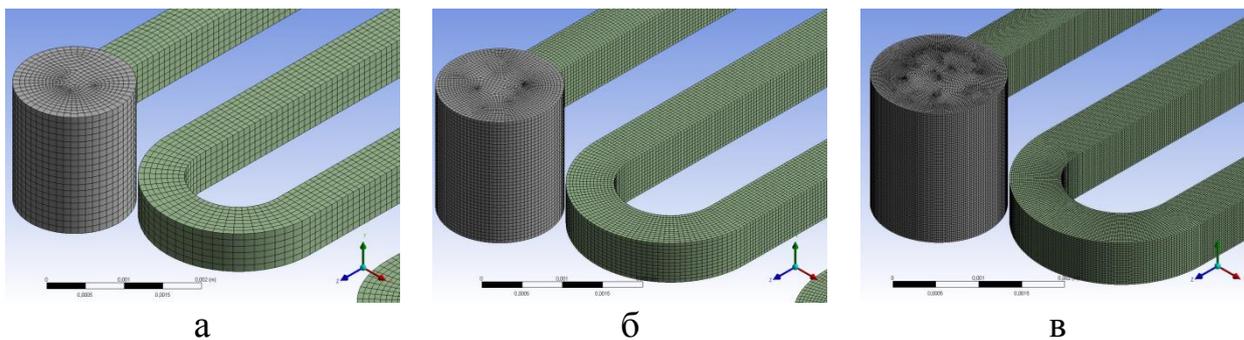
Рисунок 2.3 – Увеличенное изображение части моделей

Дальнейший этап – наложение конечно-элементной сетки, используя сеточный генератор ANSYS Meshing. Применялась структурированная сетка с конечными элементами типа гексаэдров по всему объему модели. Для оптимального размера конечных элементов и исследования сеточной независимости использована сетка с различными размерами конечных элементов. Размер сеточных элементов и их количество для каждого типоразмера микроканала представлены таблице 2.1.

Таблица 2.1 – 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  |

Конечно-элементная модель части канала с сечением  $0,6 \times 0,6$  мм приведена на Рисунке 2.4.



а - размер конечного элемента 100 мкм  
 б - размер конечного элемента 50 мкм  
 в - размер конечного элемента 25 мкм  
 Рисунок 2.4 – Конечно-элементная модель части канала

Затем выбирались зоны, к которым будут применены различные граничные условия, в качестве которых были выбраны поверхность входа и поверхность выхода канала. На данные поверхности при конечно-элементном моделировании будут приложены граничные условия: давление на входе (PressureInlet) и на выходе (PressureOutlet) соответственно.

Всем остальным поверхностям задавались свойства непроницаемой стенки (Wall) и определялись они единой граничной зоной.

В качестве газа-носителя (рабочего тела) выбран - воздух. Изменения плотности воздуха учитывалась в соответствии в зависимости от температуры.

Одним из ключевых вызовов для вычислительной газовой динамики является создание точных и надёжных моделей турбулентности. Правильность моделирования турбулентных явлений напрямую определяет точность прогнозирования таких важных характеристик потока, как отрыв пограничного слоя и переход от ламинарного потока к турбулентному, а также потери кинетической энергии, интенсивность процессов теплообмена и другие.

Краткий список моделей, имеющих в программе, представлен ниже:

- невязкий поток;
- ламинарный поток;
- однопараметрическая модель Спалларта Алмарса;
- двухпараметрическая модель турбулентности  $k-\varepsilon$ ;
- двухпараметрическая модель турбулентности  $k-\omega$ ;

- модель напряжений Рейнольдса;
- модель отдельных вихрей;
- модель крупных вихрей.

Большая часть перечисленных моделей характеризуются несколькими модификациями, которые выбираются в настройках программы моделирования турбулентности.

Программный пакет *Fluent* содержит большое количество возможных граничных условий, например:

- полное давление и температура на входе в рассматриваемую область;
- вектор скорости и температура на входе в рассматриваемую область;
- массовый расход и полная температура потока на входе в рассматриваемую область;
- статическое давление на выходе;
- граничное условие, показывающее какая доля расхода выходит через данную границу.
- стенка;
- периодическое граничное условие;
- граничное условие симметрии;
- ось для осесимметричных задач;
- постоянное давление и направление потока на удалении от объекта (применяется для решения задач внешнего обтекания).

В данной задаче выполнены настройки для расчёта конечно-элементной модели ПК с микроканалами и использованы граничные условия – давление на входе (PressureInlet) и на выходе (PressureOutlet), равные 106,3 кПа и 101,3 кПа соответственно. Анализ проведен для каждого типоразмера канала для трех вариантов размеров сеточных элементов (таблица 2). Результаты конечно-элементного анализа (поле распределения скорости и эпюра скорости в этом сечении) представлены на рисунках 2.5 – 2.13.

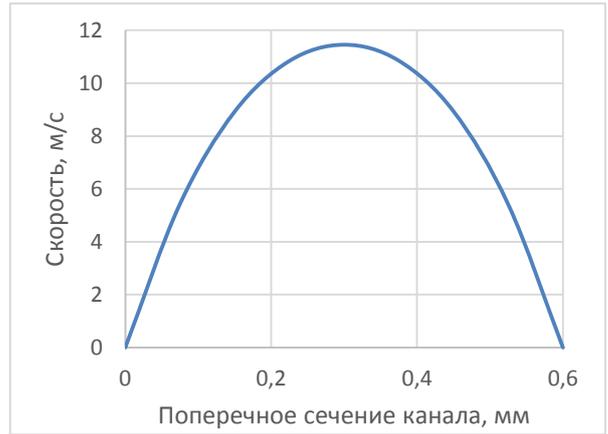
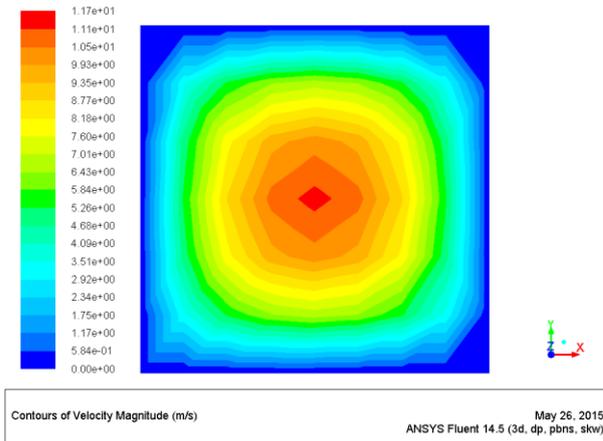


Рисунок 2.1 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,6 \times 0,6$  мм с размером сеточного элемента 100 мкм

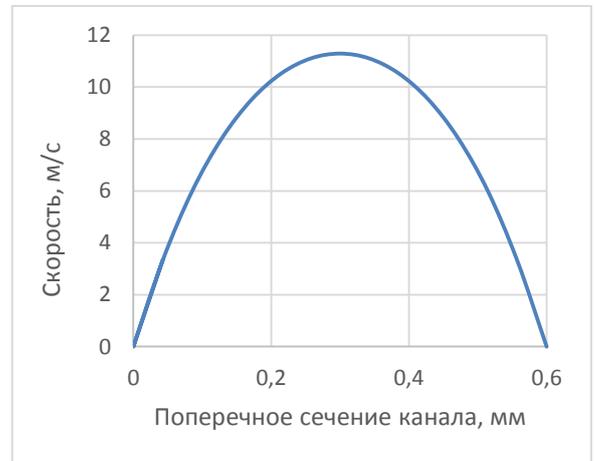
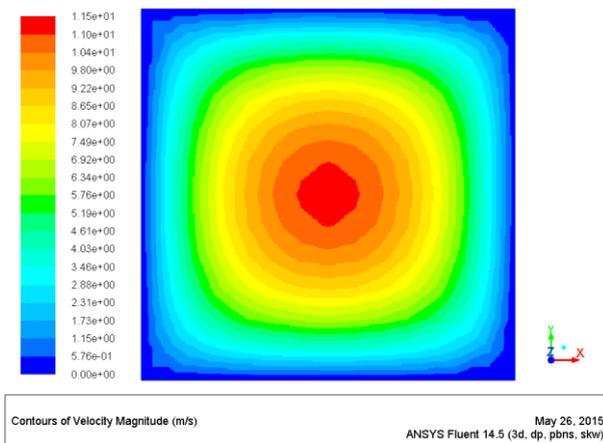


Рисунок 2.6 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,6 \times 0,6$  мм с размером сеточного элемента 50 мкм

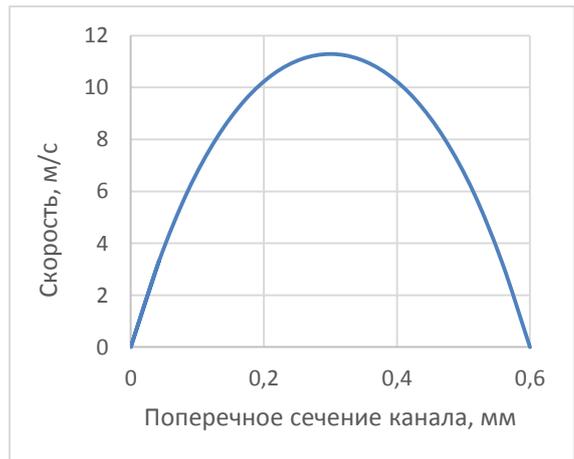
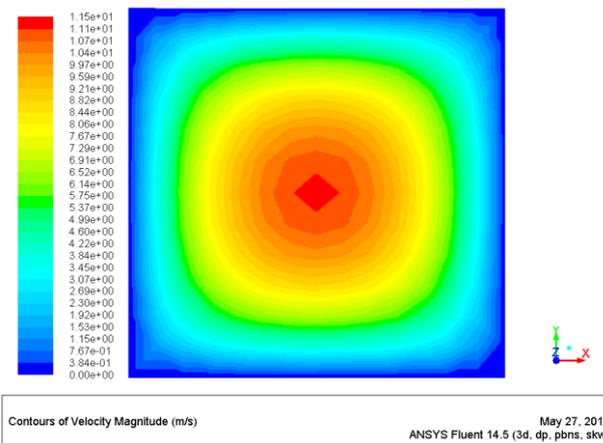


Рисунок 2.7 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,6 \times 0,6$  мм с размером сеточного элемента 25 мкм

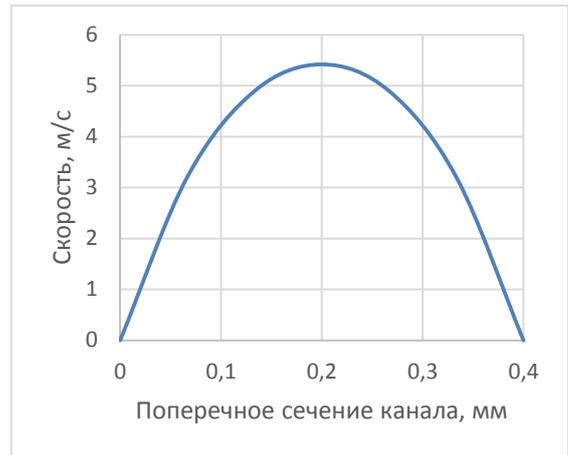
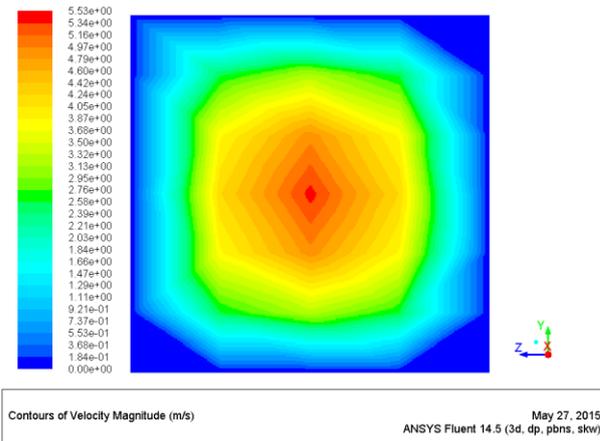


Рисунок 2.8 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,4 \times 0,4$  мм с размером сеточного элемента 100 мкм

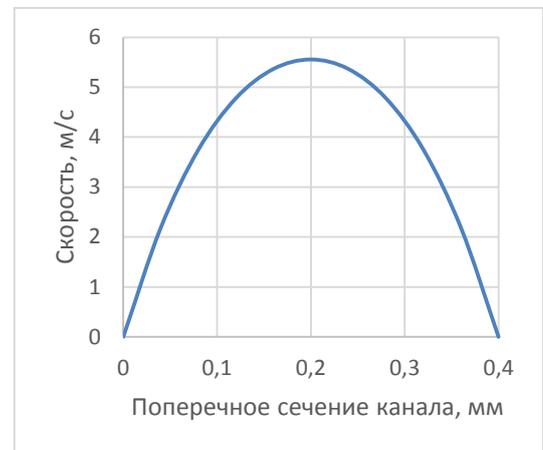
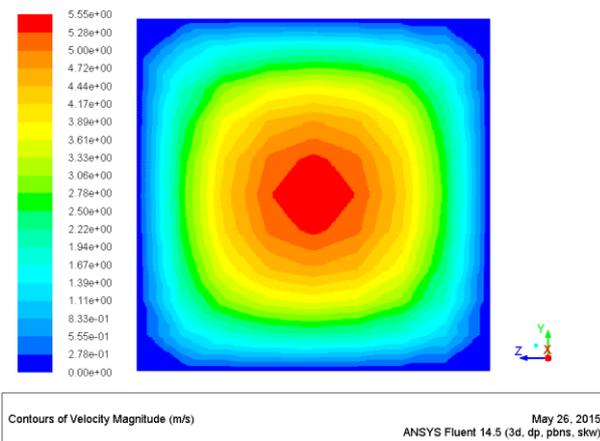


Рисунок 2.9 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,4 \times 0,4$  мм с размером сеточного элемента 50 мкм

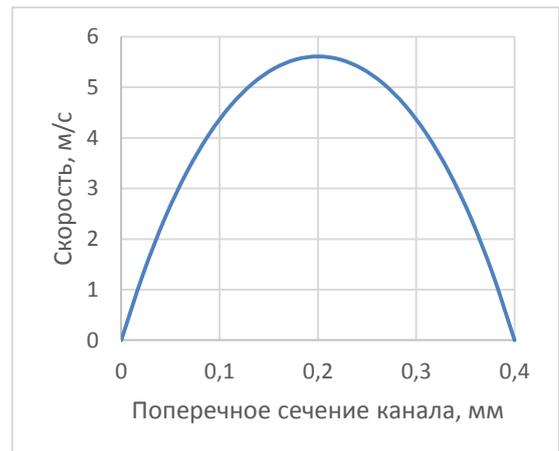
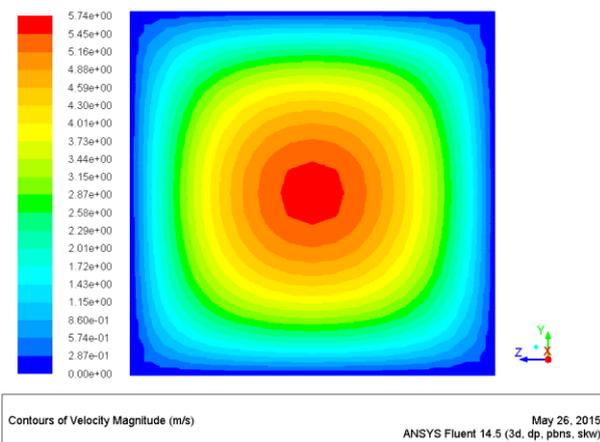


Рисунок 2.10 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,4 \times 0,4$  мм с размером сеточного элемента 25 мкм

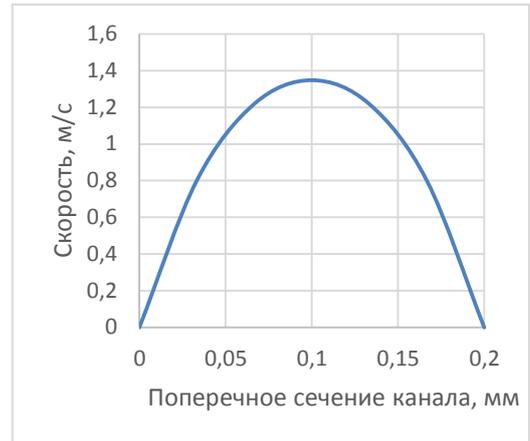
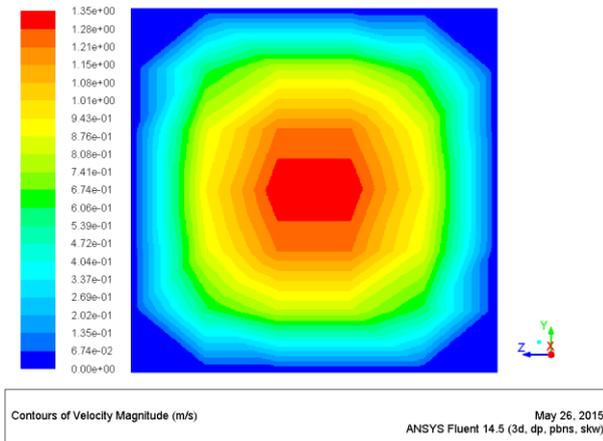


Рисунок 2.11 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,2 \times 0,2$  мм с размером сеточного элемента 50 мкм

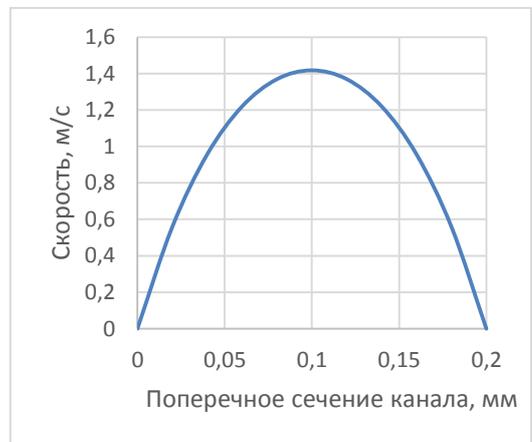
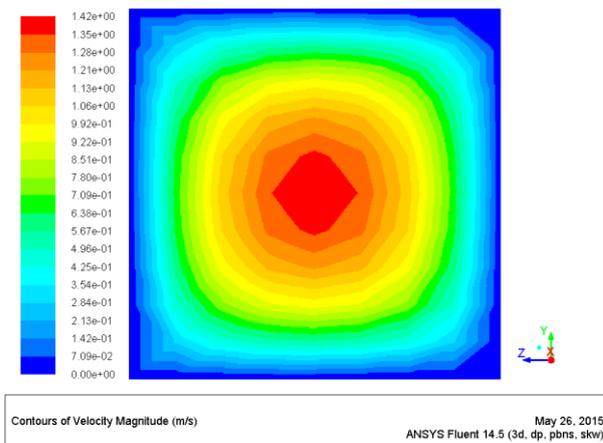


Рисунок 2.2 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,2 \times 0,2$  мм с размером сеточного элемента 25 мкм

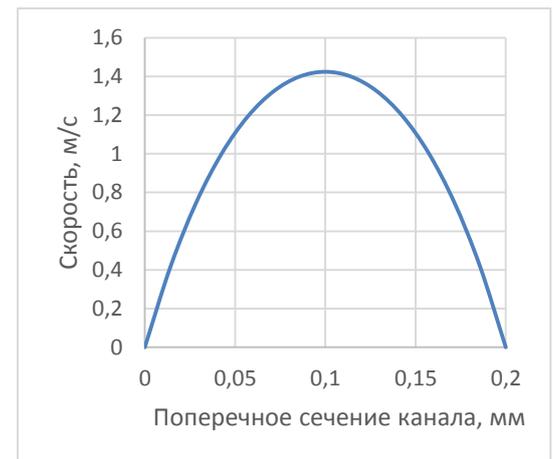
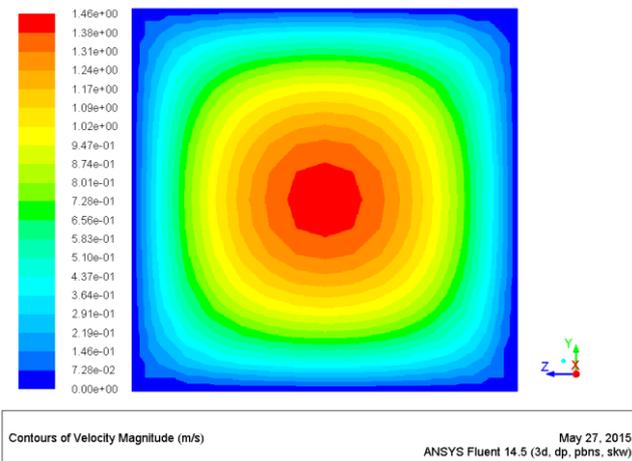


Рисунок 2.13 – Распределение скорости потока в поперечном сечении канала размером  $0,2 \times 0,2$  мм с размером сеточного элемента 15 мкм

В таблице 2.2 предоставлены результаты конечно-элементного моделирования потока воздуха через различные микроканалы. За номинальный расход принимался расход при условии отсутствия пограничного слоя.

Таблица 2.2– Расход воздуха через микроканал

| Расчётная модель  | Реальное значение, кг/с·10 <sup>6</sup> | Расход через сечение при условии отсутствия пограничного слоя, кг/с·10 <sup>6</sup> | Отклонение от реального, % | Расход через сечение при условии наличия пограничного слоя, кг/с·10 <sup>6</sup> | 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                       |
| 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                       |

Из результатов конечно-элементного моделирования следует, что корректное решение получается при размере конечного элемента 50 и 25 мкм для канала с сечением 0,6×0,6, и 100 и 50 мкм для канала с сечением 0,4×0,4мм и 0,2×0,2мм соответственно.

При решении задач конечно-элементного моделирования очень остро стоит вопрос о количествах конечных элементов, т.к. малое их количество может привести к некорректному решению, а большое – увеличить ресурсы,

затрачиваемые на решение. Из приведенных нами расчетов следует: чем меньше сечение канала, тем меньшее количество конечных элементов задействуется в модели и ускоряется процесс решения. И, наоборот, чем больше сечение канала, тем большее количество конечных элементов необходимо в системе. Мы это объясняем тем, что с увеличением размера канала увеличивается поверхность, что приводит к увеличению объемных величин, участвующих в формулах, определяющих движение потока через микроканал.

### 2.3 Исследование скорости газа в микроканалах, заполненных сорбентом

В этой части работы проведено конечно-элементное моделирование скорости распределения газа в двух типах микроканалов, заполненных сорбентом Порapak-Q. Данный сорбент наиболее встречаем и востребован в газохроматографическом анализе, а также долгое время используется, изучен, апробирован и востребован. Для решения поставленной задачи использовали модель пористости для воспроизведения заполнения микроканала частицами Порapak-Q с диаметром частиц 0,12 мм.

Следует изложить специфику течения газа или жидкости через пористые среды, что не проводилось в других исследованиях.

Пористость – это доля объема пор в общем объеме тела, которая определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{общ}} - V_{\text{зер}}}{V_{\text{общ}}} \quad (2.12)$$

где  $V_{\text{общ}}$  – общий объем канала, мм<sup>3</sup>;  $V_{\text{зер}}$  – объем зерен сорбента, мм<sup>3</sup>.

При расчете параметров в пористых средах для однофазных и многофазных потоков следует использовать приведенную скорость. Течение газа через пористые среды моделируется добавлением к стандартным уравнениям течения еще одного компонента. Он состоит из двух частей: вязкостные и инерционные потери [1 и 2 части уравнения (2.13) соответственно]:

$$S_i = - \left( \sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |v| v_j \right), \quad (2.13)$$

где  $S_i$  составляющая  $i$ -го ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) уравнения сохранения импульса,  $|v|$  – вектор скорости,  $D$  и  $C$  заданные матрицы.

Уравнение (2.13) является дополнительным при течении в пористых средах и обуславливает появление градиента давления в пористой ячейке, а также задает перепад давления, пропорциональный скорости движения жидкости в микроканалах.

Для простой однородной пористой структуры:

$$S_i = -(Rv \cdot \mu \cdot v_i) + \frac{Ri \cdot \rho \cdot |v| \cdot v_i}{2}, \quad (2.14)$$

где  $Rv$  – вязкостные потери;

$\mu$  – вязкость текущей среды;

$v_i$  – скорость;

$Ri$  – инерционные потери;

$\rho$  – плотность текущей среды.

При ламинарном течении через пористую среду, перепад давления пропорционален скорости, инерционными потерями можно пренебречь. Не учитывая конвективное ускорение и диффузию, Закон Дарси для пористой модели имеет следующий вид:

$$\nabla p = -Rv \cdot \mu \cdot \vec{v} \quad (2.15)$$

При больших скоростях течения через пористые среды необходимо учитывать инерционные потери, как потери на единицу длины вдоль направления потока. Это позволяет записать уравнение падения давления как функцию от динамического напора. Упрощенная формула при течении через пористые среды принимает вид:

$$\nabla p = - \sum_{j=1}^3 Ri \cdot \left( \frac{1}{2} \rho \right) \cdot |v| \cdot v_j \quad (2.16)$$

Для получения соответствующих констант вязкостных и инерционных потерь, с учетом полуэмпирической корреляции для широкого диапазона

Рейнольдса и различных пористых сред, необходимо использовать уравнение Эргуна:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2}{d^2 \varepsilon^3} v + \frac{1,75\rho(1 - \varepsilon)}{d \varepsilon^3} v^2 \quad (2.17)$$

где  $v$  – средняя скорость течения жидкости или газа;

$d$  – средний диаметр частиц;

$L$  – длина канала.

Сопоставим уравнения (2.15) и (2.16) с уравнением (2.17) и получим коэффициенты вязкостных и инерционных потерь:

$$Rv = \frac{150(1 - \varepsilon)^2}{d^2 \varepsilon^3} \quad (2.18)$$

$$Ri = \frac{3,5(1 - \varepsilon)}{d \varepsilon^3} \quad (2.19)$$

Полученные уравнения будут использоваться для ввода граничных условий при конечно-элементном анализе.

На первом этапе проектировали 3-D модели микроканалов планарных колонок в программном продукте КОМПАС-3D. Трехмерные модели сечением  $3 \times 1$  мм (монокапилляр) и  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм (трехкапилляр) представлены на рисунках 2.14 и 2.15 соответственно.

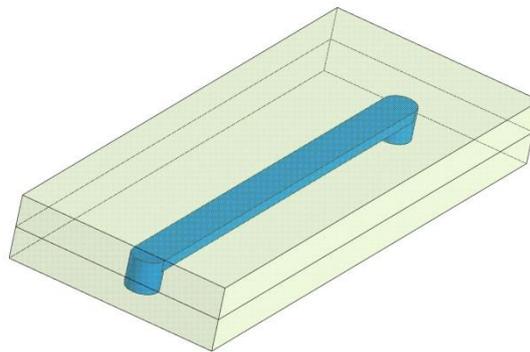


Рисунок 2.14 – Трехмерная модель канала  $3 \times 1$  мм

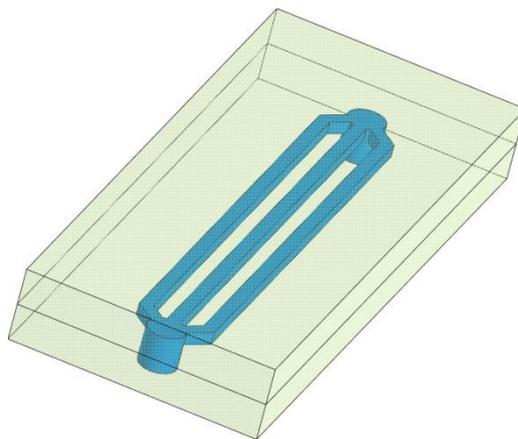


Рисунок 2.15 – Трехмерная модель канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

Следующий этап заключался в наложении конечно-элементной сетки с помощью сеточного генератора ANSYS Meshing. При этом применена конечно-элементная сетка тетраэдрического типа по всему объему модели. Такой тип позволил использовать максимальное количество конечных элементов по сравнению с другими.

На рисунках 2.16 и 2.17 представлены сеточные модели каналов.

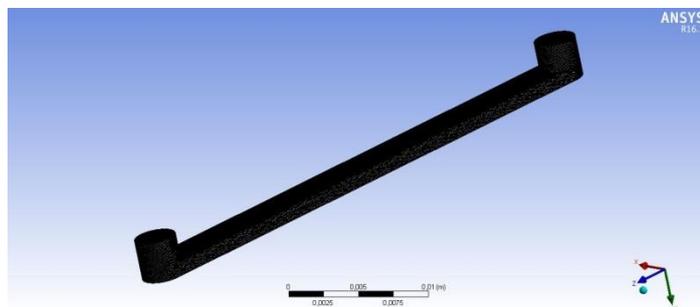


Рисунок 2.16 – Конечно-элементная модель канала  $3 \times 1$  мм

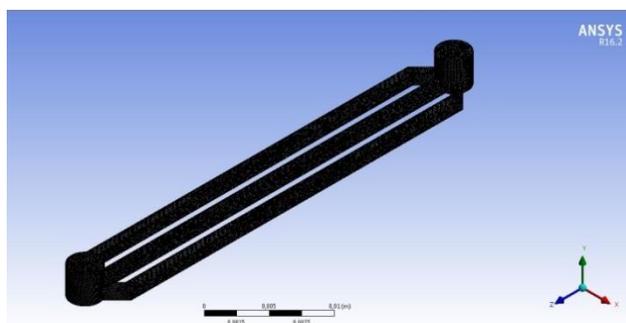


Рисунок 2.17 – Конечно-элементная канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

Увеличенное изображение части конечно-элементной модели микроканала представлено на рисунках 2.18 и 2.19.

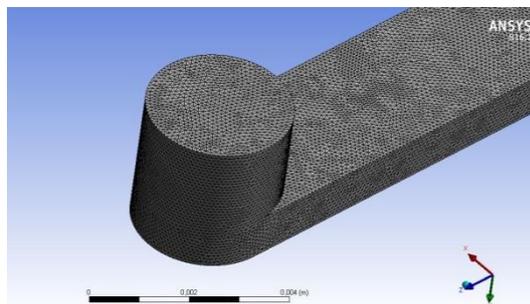


Рисунок 2.18 – Увеличенное изображение части конечно-элементной модели части канала  $3 \times 1$  мм

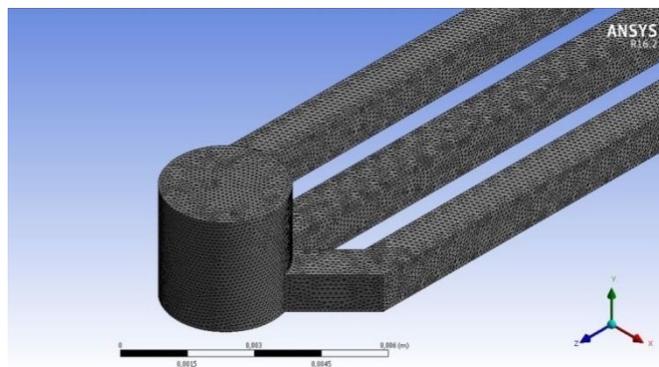


Рисунок – 2.19 Увеличенное изображение части конечно-элементной модели части канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

На следующем этапе определялись зоны, к которым будут приложены граничные условия. Для этого выбраны поверхности входа и выхода каналов, на которых при расчете приложится граничное условие давления на входе и на выходе соответственно. Поверхности представлены на рисунках 2.20 и 2.21.

Всем поверхностям, которые не были определены, присваивались свойства непроницаемой стенки (Wall) и в дальнейшем расчете они определяются как единая граничная зона.

Затем заданы граничные условия давления на входе и на выходе равные 103325 Па и 101325 Па соответственно [114, 115].

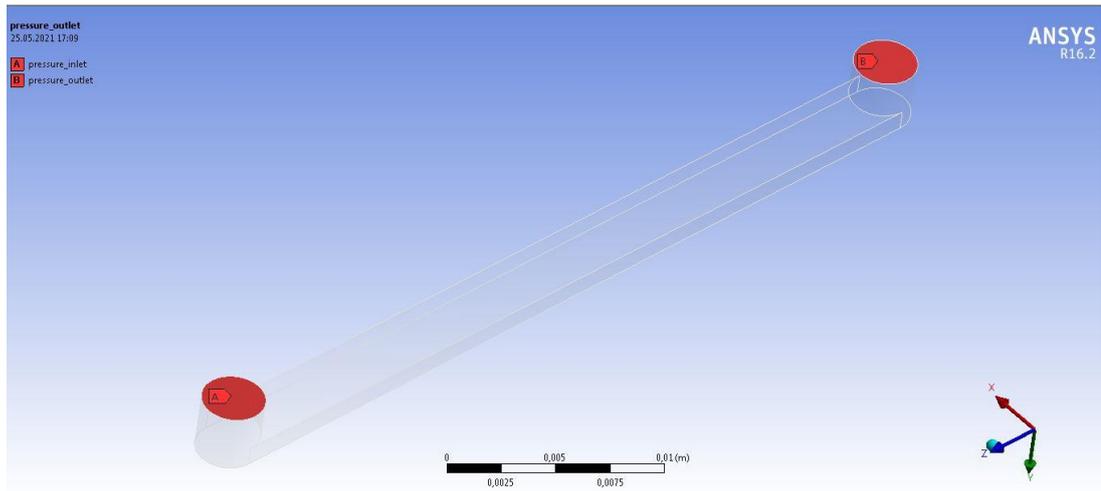


Рисунок 2.20 - Выбор поверхностей для задания граничных условий канала  $3 \times 1$  мм

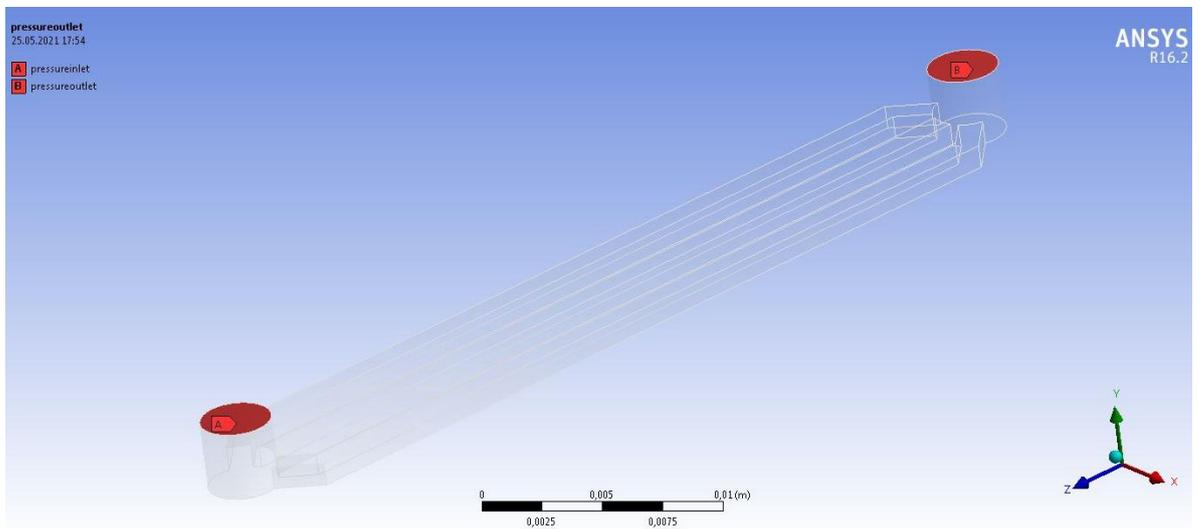


Рисунок 2.21 - Выбор поверхностей для задания граничных условий канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

Для моделирования пористости использовалась функция PorousZone (Рисунок 2.22).

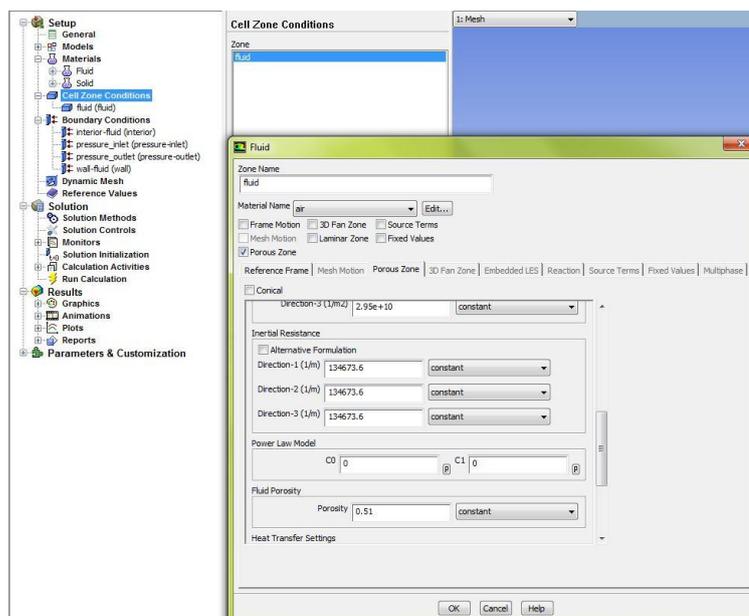


Рисунок 2.22 - Меню задания пористых сред в AnsysFluent

Для корректной работы функции необходимо задать основные исходные значения: пористость, вязкостные и инерционные потери. Вязкостные и инерционные потери вычислялись по формулам (2.18) и (2.19). Пористость вычислялось с помощью формулы (2.12), используя таблицы 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики колонок

|                             |           |           |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| Количество микроканалов, шт | 1         | 3         |
| Параметры микроканала, мм   | 40×3×1    | 40×1×1    |
| Сорбент                     | Порапак-Q | Порапак-Q |
| Масса сорбента, мг          | 47        | 45        |

На основании проведенных расчетов, используя формулу (2.12), и данные таблицы 2.3 получены значения пористости для каналов 3 ×1 мм и 3·(1×1) мм, равные 0,51 и 0,53, соответственно.

В результате конечно-элементного исследования получены поля распределения скорости и эпюры скорости (Рисунки 2.23-2.26).

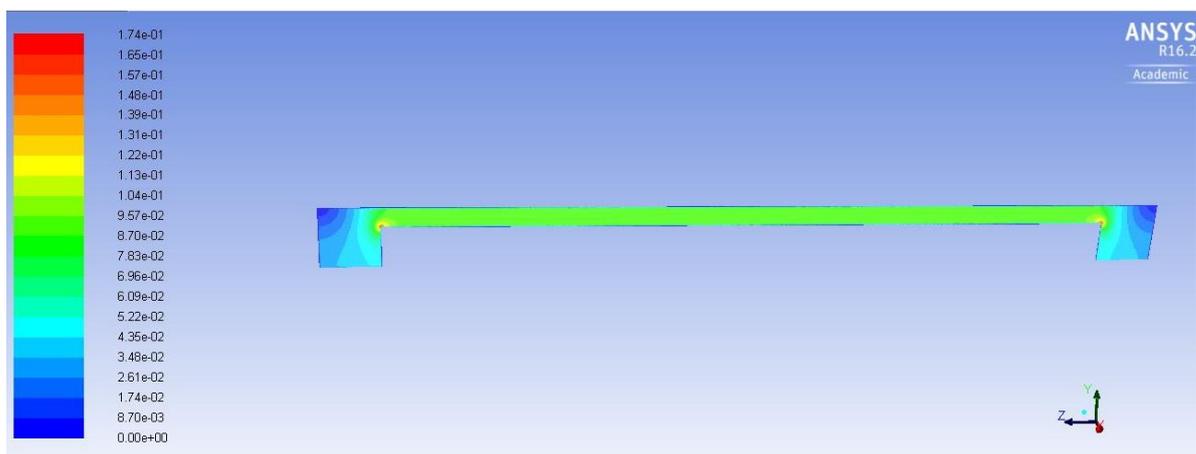


Рисунок 2.23 – Эпюра распределения скорости потока в поперечном сечении канала  $3 \times 1$  мм

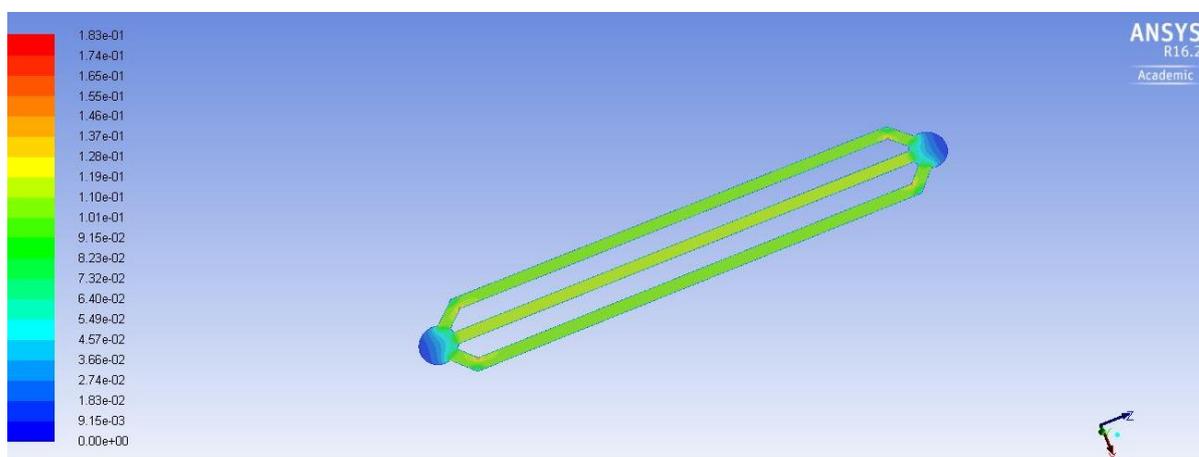


Рисунок 2.24 – Эпюра распределения скорости потока в поперечном сечении канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

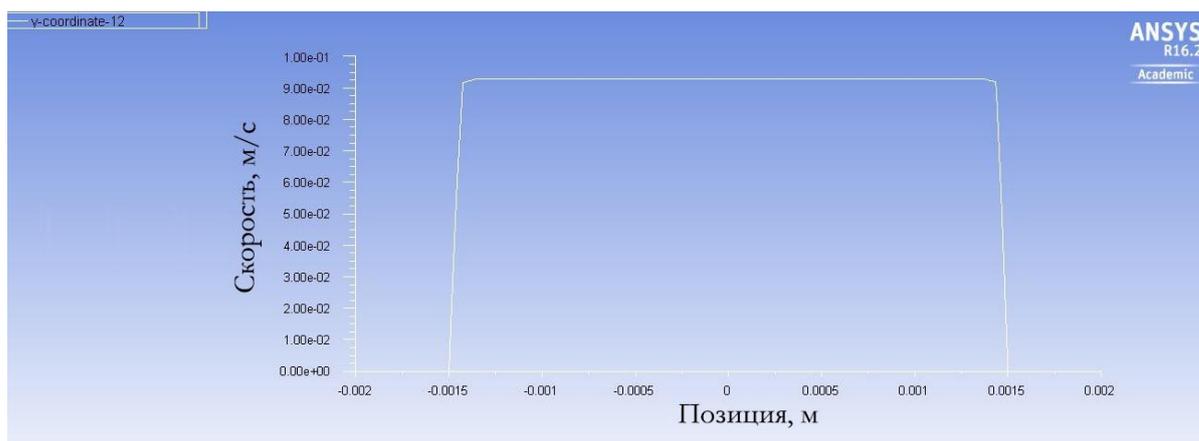


Рисунок 2.25 – График зависимости скорости потока в поперечном сечении канала по ширине канала  $3 \times 1$  мм

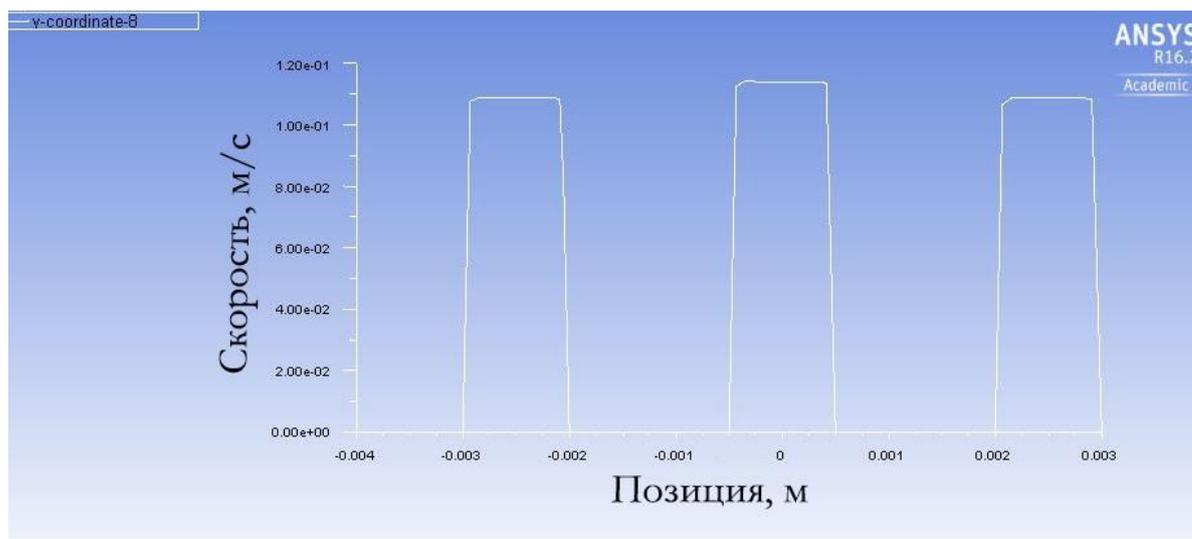


Рисунок 2.26 – График зависимости скорости потока в поперечном сечении канала по ширине канала  $3 \cdot (1 \times 1)$  мм

Из эпюр полей распределения следует, что скорости потока для моно- и трехкапилляров средние скорости потока равны 0,114 м/с и 0,132 м/с соответственно. Т.е. в трехкапилляре скорость потока выше в 1,16 раз по сравнению с монокапилляром. Таким образом, в трехкапилляре будет более быстрым процесс десорбции, чем в монокапилляре. Деление потока при тех же условиях увеличивает скорость протекания газа-носителя через микроканалы.

#### 2.4 Способы изготовления ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости для планарного МТД

##### 2.4.1 Изготовление ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости микрофрезерованием

Для изготовления ПК с каналами размерами  $3 \times 1$  мм (монокапилляр) и  $3(1 \times 1)$  мм (трехкапилляр) в программном продукте КОМПАС-3D спроектированы структуры сорбционных патронов в виде МЭМС-колонок планарного типа (Рисунок 2.27).

МЭМС-колонки изготавливали методом микрофрезерования на фрезерном станке SiconoSPD 330 (Рисунок 2.28).

В качестве материала для планарных МЭМС-колонок выбран алюминиевый сплав АМГ-6 с удовлетворительными теплофизическими свойствами и легко обрабатывающийся механически (в отличие от меди) и хорошо склеивающийся с другой пластиной из такого же материала.

После микрофрезерования МЭМС-колонок герметизировались склеиванием термопластинчатый полиимидом с ответной пластиной. Далее системы проверялись на герметичность газо-гидравлически.

Штуцера, для подвода газовых коммуникаций, подключались к ответной алюминиевой пластине (Рисунок 2.28).

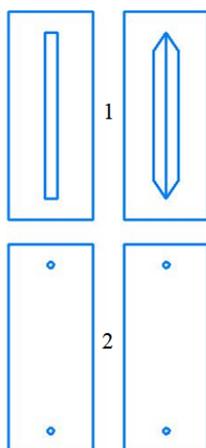


Рисунок 2.27 – Структуры ПК (моно- и трехкапиллярного типа) в виде МЭМС-колонок планарного типа:

- 1 – алюминиевая пластина с микроканалами различной конфигурации
- 2 – ответная алюминиевая пластина для герметизации и подвода газовых коммуникаций



Рисунок 2.28 – ПК (моно- и трехкапиллярного типа) в виде МЭМС-колонок планарного типа

Для удаления остаточных веществ, образующихся при герметизации, МЭМС-колонок кондиционировали 3 часа при 100°C.

Затем заполняли МЭМС-колонок сорбентом, используя вакуумный насос. Качество заполнения МЭМС-колонок определялось массой сорбента, который внесён внутрь структуры, которую устанавливали по разнице масс МЭМС-колонок до и после заполнения.

После заполнения сорбентом МЭМС-колонок кондиционировали 3 часа при 150°C.

Далее к МЭМС-колонкам подключали нагревательный элемент Пельтье и датчик температуры для контроля температурных режимов.

На заключительном этапе оценивали чистоту сорбента: МЭМС-колонок подключали к газовому микрохроматографу, пропускали через МЭМС-колонок газ-носитель и устанавливали наличие появившихся в нем посторонних примесей. Данный процесс является необходимым для дальнейшей эксплуатации системы ГХ.

#### 2.4.2 Изготовление ПК в виде МЭМС-колонок на плоскости с применением аддитивных технологий

На основании анализа литературных данных и условий эксплуатации ПК (падение давления, температурные режимы и скорости газа-носителя), а также типов структуры и геометрические размеры при производстве МЭМС-ПК, выделены аддитивные технологии следующего типа:

- SLA, DLP, CDLP, основанные на фотополимеризации;
- SLM, SLS, DMLS, основанные на спекании порошковых материалов;
- BJ технология, основанная на осаждении связующего.

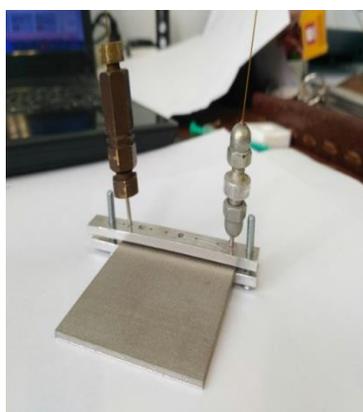
При использовании фотополимеризации необходимо учитывать размер и длину микроканала, т.к. из него сложно удалить остатки фотополимера. Также требуется тщательный выбор печатающего материала. Он должен быть химически нейтральным к сорбатам и эксплуатироваться при высоких тем-

пературах. Например, высокотемпературные смолы имеют высокую стоимость, что экономически нецелесообразно.

Технология струйной печати (BJ) характеризуется большой рабочей зоной, позволяющей изготавливать единичные изделия и целые партии. Струйная печать проста в использовании и рентабельна по сравнению с другими аддитивными технологиями. Однако при производстве МЭМС-ПК по этой технологии должна учитываться усадка материала во время отжига, который используется в целях выпаривания связующего вещества и устранения пористости, а также очистка микроканалов от остатков печатающего материала. МЭМС-ПК, произведенное по такой технологии, не обладает необходимой механической прочностью, но имеется остаточная пористость. Такие ограничения технологии устраняют оптимизацией 3-D печати.

Технологии лазерного спекания порошков (SLS, DMLS) по сравнению с другими вариантами производства МЭМС-ПК обеспечивают широкий спектр материалов, соответствующих печати для конкретных целей. МЭМС-ПК, полученные такой технологией, обладают хорошими теплопроводными и механическими свойствами, имеют точную геометрию поверхности и линейные размеры. Однако следует проектировать опорные конструкции для поддержки изделия в процессе изготовления.

Планарные МЭМС-ПК, изготовленные нами при помощи аддитивных технологий, представлены на рисунке 2.29.



а



б

Рисунок 2.29 – МЭМС-колонки изготовленные из порошковой стали (а) и полиуретана (б)

Изготовление МЭМС-ПК из полиуретана усложняется а необходимостью чистки микроканалов от остатков полимерной смолы, которая вязнет от рассеяния УФ-лучей при печати близкорасположенных микроканалов.

Для очистки использовались:

- продувка сжатым воздухом на вибростенде;
- промывка концентрированной щёлочью;
- промывка концентрированной щёлочью при нагреве до 40-50°C.

Перечисленные способы не обеспечивают чистоты микроканалов.

Металлические МЭМС-ПК, полученные нами другими аддитивными технологиями, в меньшей степени подвергались финишным операциям и очистка микроканалов заключалась в продувке их на вибростенде.

## 2.5 Исследование теплопередачи и теплообмена в тонких слоях металлов, используемых в качестве нагревателей

Точность газохроматографических измерений существенно зависит от поддержания постоянной температуры функциональных узлов хроматографа. В лабораторных установках эта проблема решается с помощью громоздких и энергоёмких резистивных нагревателей. Их применение в портативных приборах затруднено из-за больших размеров, массы, значительных тепловых потерь. Для миниатюризации и повышения эффективности портативных газохроматографических систем требуется разработка новых нагревательных элементов на основе планарной технологии. Плёночные электронагреватели универсальны, обеспечивают равномерное распределение тепла по контактной поверхности, характеризуются малой тепловой инерцией, высоким КПД и возможностью использования доступных материалов.

В качестве основы для нанесения металлической плёнки выбран полиимидный скотч, выдерживающий температуру более 250°C, что обеспечивает термостатирование функциональных узлов портативного газового хроматографа. Клеевой слой полиимидной подложки гарантирует плотное прилегание резистивного элемента к нагреваемой поверхности без дополнительных

креплений. При этом уменьшается масса отдельных деталей и всего микрохроматографа. Плотный контакт плёнки с поверхностью также минимизирует тепловые потери и обеспечивает равномерный нагрев.

### 2.5.1 Обоснование выбора структуры нагревательного элемента

Нами проведена оценка двух доминирующих типов конструкций нагревательных элементов. Первый тип характеризуется проводящей дорожкой, реализуемой посредством толстоплёночной технологии или фотолитографии. Ее выбор определяется материалом дорожки. Второй тип нагревательного элемента представлен тонкой металлической пленкой, нанесенной методом вакуумного напыления на всю поверхность элемента.

При выборе типа топологии для нагревателя необходимо учитывать преимущества и ограничения каждого варианта.

Нагреватели первого типа характеризуются гибкостью пространственного конфигурирования дорожек, что позволяет создавать зоны с локальным изменением температуры. Однако они отличаются сравнительно низкой надежностью и меньшим сроком службы из-за высоких плотностей тока и интенсивных процессов деградации, обусловленных электромиграцией.

Появление единичного дефекта может привести к разрушению дорожки и полному выходу нагревателя из строя. Кроме того, производство таких нагревателей требует большего количества технологических операций для создания заданной топологии.

Нагреватели, основанные на тонких металлических пленках, более надежны благодаря низким плотностям тока и устойчивости к локальным дефектам. Частичное разрушение пленки не приводит к полному выходу нагревателя из строя.

Также следует отметить высокую технологичность изготовления таких нагревателей небольших размеров.

На основании анализа, приведенного в литературном обзоре (п. 1.4), особенностей типов топологии и требований к нагревателю было принято решение о применении на основе тонких металлических пленок.

### 2.5.2 Обоснование выбора материала для нагревательного элемента

При производстве нагревательных элементов могут использоваться металлы, сплавы и другие проводящие материалы, такие как традиционные материалы из микроэлектроники, а также медные и алюминиевые пленки.

Наиболее применяемые материалы при производстве тонкопленочных резисторных и проводящих структур, следующие.

Нихром. Самая распространенная технология нанесения пленок никрома выполняется вакуумным напылением. Применение этой технологии ограничивается (не учитывая загрязнение фоновыми газами) большой разницей давления паров никеля и хрома, приводящей к нарушению стехиометрии пленки, и высокой химической активностью нихрома по отношению к материалам технологической оснастки.

Чистые металлы.

Тантал, обладает высокой температурой плавления, что не позволит дефектам, появившимся во время производства нагревателей, устраниться в процессе производства и работы нагревателя. Также тантал является вентильным, что позволяет ему образовывать прочную защитную оксидную пленку в токе кислорода или аргона при нагревании. В целях получения пленок из тантала, наиболее выгодной технологией является катодное распыление, а не термовакуумное, которое тоже используется. Тантал высоко химически активен, поэтому, если не соблюдать специальные меры, пленки могут содержать дефекты и примеси.

Хромированные пленки обладают следующими преимуществами:

— отсутствие проблем с контролем состава и распадом твердого раствора, свойственных никелевым сплавам;

- хорошая адгезия к большинству распространенных материалов подложек;
- совместимость с любым проводящим материалом;
- легкость сублимации, что позволяет использовать магнетронное распыление и термовакуумное напыление.

Однако пленки хрома чувствительны к условиям из нанесения (из-за "встроенных" загрязнений). Кроме того, термическая обработка в вакууме может привести к образованию оксидных форм  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , влияющих на проводимость.

#### Алюминий.

Алюминиевые пленки, нанесенные на аморфную поверхность  $\text{SiO}_2$ , формируют поликристаллическую структуру с определенной ориентацией кристаллитов.

#### Их преимущества:

- низкое удельное сопротивление (близкое к объемному);
  - хорошая адгезия к многим материалам, что позволяет упростить технологию производства;
  - пластичность и стойкость к циклическим изменениям температуры;
- Недостатки алюминиевые пленок:
- мягкость и подверженность повреждениям;
  - образование пустот в результате электродиффузии при малых плотностях тока;
  - возможность коррозии из-за гальванического эффекта при совместном использовании с другими металлами.

Тем не менее, алюминий перспективен для изготовления нагревателей в связи с его доступностью и хорошими характеристикам при определенных условиях эксплуатации.

#### Медь.

Свойства пленок меди, аналогично пленкам других металлов, в значительной степени зависят от используемой технологии нанесения и её пара-

метров. В отличие от алюминиевых и хромовых пленок, медные пленки характеризуются недостаточной адгезией к большинству традиционных подложек. Для обеспечения надёжного сцепления требуется нанесение дополнительного слоя (обычно из хрома).

Использование такого промежуточного слоя усложняет технологический процесс и влечет увеличение себестоимости готового изделия.

Медные пленки характеризуются и преимуществами:

- сравнительно высокой скоростью нанесения;
- простотой получения пленок с минимальным количеством дефектов;
- возможностью формирования достаточно толстых слоев с хорошими механическими характеристиками;
- стойкостью к воздействию атмосферного кислорода;
- стабильностью электрических свойств;
- удобством изготовления электрических контактов.

Керметы.

В ходе исследований тонкопленочных структур металл-диэлектрик наилучшие результаты получены для системы хром - монооксид кремния. Ключевым фактором при её разработке стала высокая удельная проводимость, стабильность и низкая чувствительность к температурным изменениям.

Структура плёнок заключается в зернах хрома, с малым количеством растворенного кремния, в матрице из оксида кремния. Пространственное разделение частиц обуславливает высокое сопротивление и отрицательный температурный коэффициент. При термообработке часть монооксида кремния диспропорционирует, выделяя свободный кремний, реагирующий на поверхности зерен с образованием  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Оксидные слои между зёрнами "вытесняются", что приводит к контакту зерен и замене сопротивления изоляции на сопротивление контакта.

Анализ свойств распространенных материалов для изготовления проводящих тонкопленочных структур показал, что металлические пленки обладают преимуществами:

- простота изготовления;
- хорошая воспроизводимость параметров;
- высокая стабильность параметров после отжига и частичного окисления.

Незначительная нестабильность электрического сопротивления металлических пленок не критична для нагревательных элементов, поскольку изменение выделяемого тепла может быть компенсировано источником питания.

### 2.5.3 Напыление опытных образцов пленочных нагревателей

При оценке технологий нанесения металлических покрытий в качестве основных нами выбраны магнетронное распыление и термовакuumное напыление.

Термовакuumный метод характеризуется высокой скоростью нанесения и возможностью получения толстых покрытий. Магнетронное распыление обеспечивает более плотную микро- (нано-) кристаллическую структуру нанесенных металлических покрытий и позволяет покрывать термочувствительные подложки.

В качестве материала нагревательного элемента нами выбран алюминий, в связи с простой технологией изготовления.

Ввиду того, что для изготовления нагревателя требуемые электрические параметры алюминиевой пленки достигаются при сравнительно малой толщине (около 100 нм), нами был выбран выбран метод магнетронного распыления.

Нанесение проводилось на установке магнетронного распыления «Этна 100-МТ» производства НТ-МДТ (г. Зеленоград).

Толщина нанесенного слоя алюминия контролировалась с помощью кварцевого измерителя толщины. В процессе нанесения подложка нагревалась до 150°C. Размеры полученных пленок (по краям электродов) составили 30×40 мм. Основные параметры полученных пленок приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметры пленок алюминия после напыления

| Толщина пленки, нм                      | 60   | 80  | 100 | 120 |
|---|------|-----|-----|-----|
| Поверхностное сопротивление, Ом/квadrat | 10,1 | 5,3 | 4,5 | 3,8 |

Для дальнейших экспериментов выбрана пленка алюминия толщиной 100 нм, наиболее подходящая по электрическим параметрам.

#### 2.5.4 Экспериментальное установление параметров планарных нагревательных элементов

Для проверки нагревательных элементов на основе алюминиевых пленок толщиной 100 нм элементы нагревали действием постоянного электрического тока (напряжение 5 В, сила тока 1 А). Охлаждали элементы при 20 °С. Пространственное распределение температуры на поверхности нагревателя регистрировали тепловизором СОХ 320U. Дополнительно локально термопарой измеряли температуры поверхности.

На рисунке 2.30 приведены термограммы поверхности нагревателя в разные моменты времени.

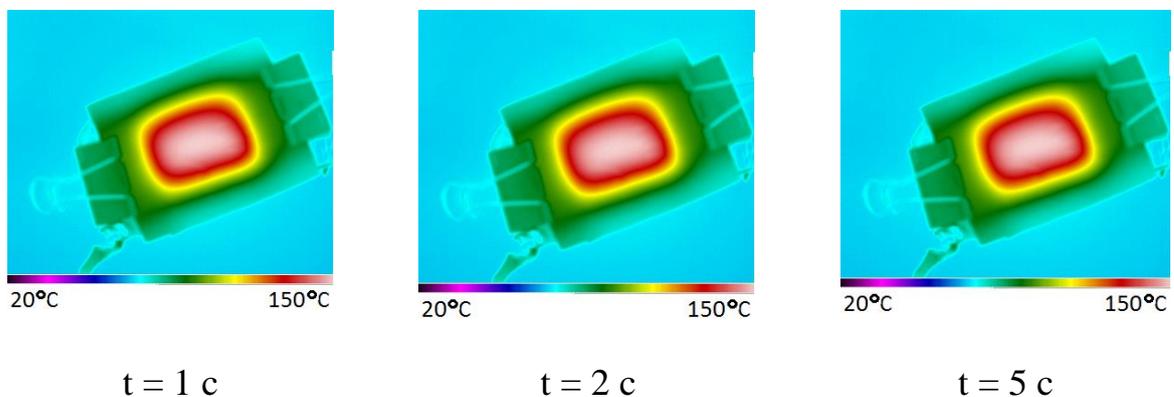


Рисунок 2.30 – Распределение температуры при нагреве стеклянной платины с помощью планарного резистивного элемента в различные моменты времени

После проведения серии циклов нагрев-охлаждение установлено изменение удельного сопротивления плёнки, вероятно, обусловленное частичным окислением материала плёнки и процессами рекристаллизации. Стабилизация свойств плёнки после нескольких циклов нагревание - охлаждение (таблица 2.5) соответствует достижению стабильного состава и структуры плёнки.

Таблица 2.5 – Изменение электрических свойств пленки алюминия

| Номер цикла нагрев-охлаждение              | 1   | 2   | 3-10 |
|--|-----|-----|------|
| Поверхностное сопротивление,<br>Ом/квадрат | 6,4 | 7,6 | 8    |

Стабилизация состава, вероятно, обусловлена существенным ограничением диффузии атмосферного кислорода через оксидную фазу плёнки.

Изготовленные нами нагревательные элементы не позволяют достичь главного – понизить температуру ПК и контролировать ее, чтобы процесс сорбции происходил при пониженной температуре относительно окружающей среды.

В качестве нагревательного элемента выбрано другое устройство – элемент Пельтье, который представлен в Главе 3.

Выводы по главе 2:

Для решения задачи моделирования газовых потоков наиболее точное решение процесса протекания газа через микроканалы, по сравнению с реальным экспериментом, получено при размере конечного элемента 50 и 25 мкм для канала с сечением 0,6×0,6, и 100 и 50 мкм для канала с сечением 0,2×0,2мм и 0,4×0,4мм.

В поликапилляре скорость потока выше в 1,16 раз по сравнению с монокапилляром.

При изучении параметров нагревательных элементов установлено, что после нескольких циклов нагрев - охлаждение свойства пленки стабилизи-

руются, что позволяет предполагать стабилизацию состава и структуры пленки. Стабилизация состава, вероятнее всего, происходит из-за существенного затруднения транспорта атмосферного кислорода через окисленную часть пленки. При проведении более трех циклов нагрев-охлаждение, поверхностное сопротивление пленочного нагревателя из алюминия стабилизируется, что позволяет прогнозировать дальнейшую эксплуатацию нагревателя.

## ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОНИКА РАЗРАБАТЫВАЕМОГО ПЛАНАРНОГО МТД

### 3.1 Обзор элемента Пельтье

В качестве нагревательного и охлаждающего элемента нами выбран элемент Пельтье, что позволило совместить процесс нагрева и охлаждения в одном устройстве без увеличения массогабаритных характеристик микро-термодесорбера.

В 1834 году французский физик Ж. Ш. Пельтье обнаружил явление, которое впоследствии названо эффектом Пельтье. Суть его заключается в том, что при пропускании электрического тока через два близко расположенных проводника из разных материалов, один из них нагревается, а другой охлаждается. При этом интенсивность нагрева и охлаждения прямо пропорциональна силе тока. Изменение направления тока приводит к изменению сторон, где происходят нагрев и охлаждение [132].

Несмотря на свою значимость, эффект Пельтье забыт научным сообществом до второй половины XX века, когда впервые изготовили полупроводниковые элементы Пельтье (рисунок 3.1).

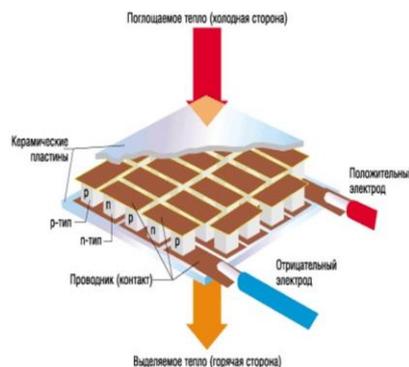


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение элемента Пельтье [132]

Элемент Пельтье основан на разнице уровней энергии электронов в проводниках. Один из проводников обладает высокой электропроводностью, а другой — низкой. При соединении таких проводников и пропускании через них электрического тока наблюдается эффект, заключающийся в необходимости накопления энергии электронами для преодоления энергетического барьера между областями с разной проводимостью. Благодаря этому охлаждаются области, где электроны поглощают энергию.

Меняя полярность приложения электрического тока, происходит изменения процесса охлаждения на нагрев, что присутствует у всех термоэлектрических элементов, но заметнее всего, когда последние основаны на полупроводниках (Рисунок 3.2).

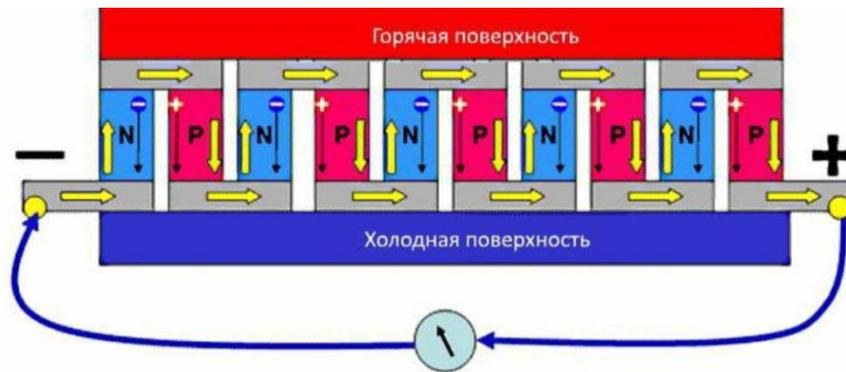


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение элемента Пельтье в разрезе

Элемент Пельтье представляет собой ограниченное число термопар, образующих пары полупроводников различного типа (P и N), соединенных между собой медным проводником. Для проводников используют соединения металлов, например, теллур, висмут, селен или сурьма.

Термопары и их количество, которые соединены последовательно в цепь, ограничены геометрическими размерами самого элемента Пельтье. Изменяя количество термопар, можно регулировать мощность устройства. Конструкция элемента герметизируется с обеих сторон керамическими пластинами.

Прохождение постоянного тока через элемент Пельтье приводит к нагреву одной его части и охлаждению другой. При изменении полярности тока нагретая и охлаждаемая стороны меняются местами.

Принудительное охлаждение нагретой стороны позволяет добиться еще большего понижения температуры на охлаждаемой стороне, достигая разницы температур с окружающей средой в десятки градусов.

Преимущества элемента Пельтье:

1. Абсолютно любой геометрический размер.
2. В изделии нет движущихся деталей, что обеспечивает бесшумность работы.
3. Изменение сторон нагрева и охлаждения выполняется простой сменой полярности (направления электрического тока).

Ограничения элемента Пельтье:

1. Самым существенным недостатком элемента Пельтье считается незначительный КПД, объясняющийся тем, что электроны переносят и заряд и тепловую энергию. Для повышения эффективности элемента Пельтье необходим материал с высокой проводимостью электрического тока и низкой проводимостью тепла.
2. Температура нагревания ограничена температурой плавления припоя, которым соединены медные контакты с полупроводниками.

На любом элементе Пельтье присутствует буквенно-числовое обозначение, которое может отличаться, в зависимости от производителя, но, в основном она выглядит так (Рисунок 3.3): "TE" термоэлемент; третья буква указывает на размеры "С" - стандартный модуль, "S" - малый модуль; первая цифра, идущая после букв, характеризует количество слоев (каскадов) в элементе; следующие три цифры показывает число термопар в модуле (в данном элементе 127 пар); последние две цифры на ток (на рисунке 3.3 ток равен 10 А).

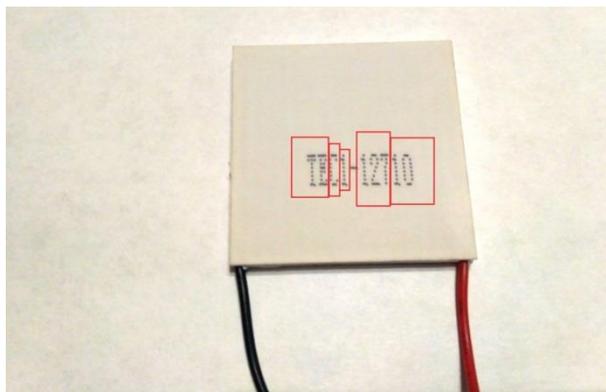


Рисунок 3.3 – Буквенно-цифровое обозначение элемента Пельтье

В таблице 3.1 приведены характеристики некоторых элементов Пельтье, представленных на рынке.

Таблица 3.1. Характеристики некоторых элементов Пельтье [133-142]

| Обозначение | Линейные размеры (д·ш·в), мм | Количество пар полупроводников, шт | $I_{\max}$ , А | Разница температур между нагреваемой и охлаждаемой сторонами, °С | $U_{\max}$ , В | $Q_{\max}$ , Вт |
|-------------|------------------------------|------------------------------------|----------------|--|----------------|-----------------|
| TEC1-12705  | 40·40·4,0                    | 127                                | 5,3            | 75   | 16,2           | 49              |
| TEC1-12706  | 40·40·3,9                    | 127                                | 6,4            | 75   | 16,4           | 57              |
| TEC1-12708  | 40·40·3,5                    | 127                                | 8,4            | 75   | 17,5           | 79              |
| TEC1-12709  | 40·40·3,4                    | 127                                | 9,0            | 66   | 15,4           | 73              |
| TEC1-12710  | 40·40·3,3                    | 127                                | 10,5           | 75   | 17,4           | 96              |
| TEC1-12712  | 40·40·3,1                    | 127                                | 12,0           | 66   | 15,4           | 120             |
| TEC1-12712  | 50·50·4,1                    | 127                                | 12,0           | 66   | 15,4           | 120             |
| TEC1-06306  | 20·40·3,9                    | 63                                 | 6              | 63   | 7,6            | 42              |
| TEC1-06308  | 40·20·3,9                    | 63                                 | 8              | 63   | 7,6            | 32              |
| TEC1-19903  | 40·40·4,4                    | 199                                | 3,3            | 65   | 24             | 47,5            |

В процессе исследования нами выбран элемент Пельтье TEC1-12705, который подходит по геометрическим размерам и электрическим характеристикам.

Новым в техническом решении (в отличие от других применений элемента Пельтье) нами предложено использовать его и как нагреватель и как

систему охлаждения. Для этого необходимо было разработать собственную электронную плату.

### 3.2 Описание электронной части планарного МТД

Для реализации управления нагревом и охлаждением элемента Пельтье нами сконструирована электронная плата (Рисунок 3.4).

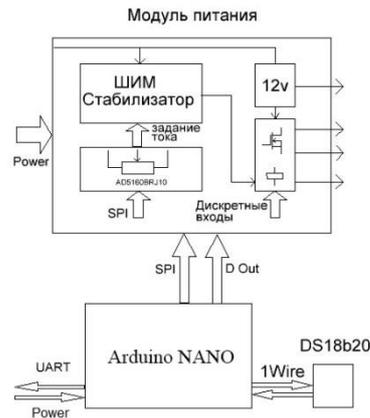


Рисунок 3.4 – Схема электронной платы микротермодесорбера

В качестве микроконтроллера использовалась аппаратно-программируемая платформа Arduino Nano (Рисунок 3.5).

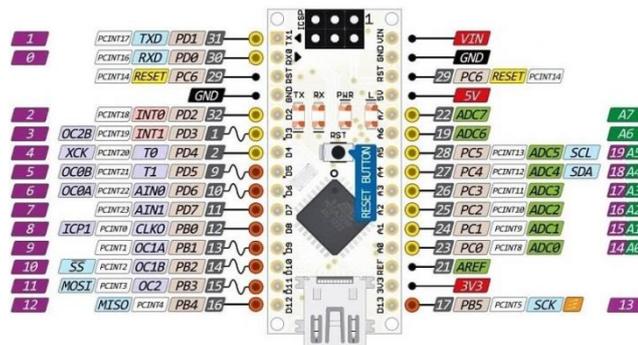


Рисунок 3.5 – Схема аппаратно-программируемая платформа Arduino Nano

Arduino Nano, построенная на микроконтроллере ATmega328, представляет собой компактное устройство, пригодное для использования в готовых проектах. Микроконтроллер ATmega328 оснащен 32 кБ памяти (2 кБ из которых занимают загрузчик), 2 кБ ОЗУ и 1 Кб EEPROM. Плата Arduino Nano оборудована 14 цифровыми входами/выходами, шесть из которых под-

держивают ШИМ интерфейс. Рабочее напряжение составляет 5 В. Все 14 цифровых выводов могут быть сконфигурированы как на входные, так и на выходные передачи сигналов. На каждом выводе находится резистор (20-50 кОм), который обычно отключен, но может пропускать ток до 40 мА. Программирование каждого вывода как входа или выхода осуществляется индивидуально. Интерфейс USB – UART реализован с помощью микросхемы CH340G. Arduino Nano обладает 8 аналоговыми входами с разрешением 10 бит, позволяющим получать до 1024 различных значений. Диапазон рабочего напряжения выводов до 5 В относительно контакта заземления, однако, при необходимости, он может быть увеличен.

По протоколу связи 1Wire осуществлялся опрос датчика температуры DS18B20 (Рисунок 3.6).

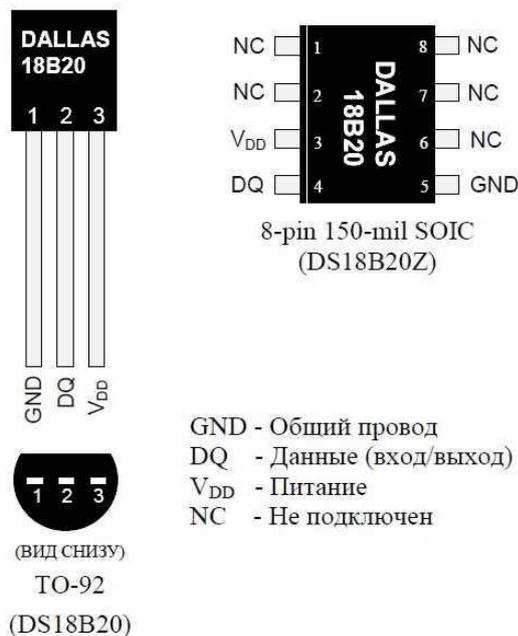


Рисунок 3.6 – Схематическое изображение датчика температуры DS18b20

DS18B20 – цифровой датчик температуры, с диапазоном измерения от -55 до +125 °С и погрешностью в 0,5 °С, который осуществляет обмен данными с головным устройством по однопроводной линии связи, используя протокол интерфейса 1-Wire.

Датчик может быть запитан от провода передачи данных, не используя внешнего источника энергии и датчик питается за счет паразитной ёмкости.

Каждый датчик DS18B20 имеет свой собственный 64-разрядный серийный номер, это облегчает подключение несколько датчиков к единой линии связи, используя только один вывод микроконтроллера. При этом сами датчики могут находиться на значительном расстоянии и от микроконтроллера и друг от друга. Такой режим работы целесообразен для применения в системах экологического мониторинга, контроля температуры в зданиях и промышленных узлах.

К числу основных особенностей датчика температуры DS18B20 относятся:

- использование однопроводного интерфейса 1-Wire, что позволяет подключать датчик к контроллеру через один порт связи;

- уникальный серийный код длиной 64 разряда, присвоенный каждому устройству, обеспечивающий возможность идентификации и адресации отдельных датчиков в системе;

- возможность подключения нескольких датчиков к одной линии связи, что упрощает монтаж и снижает затраты на проводку;

- отсутствие необходимости во внешних источниках питания, поскольку датчик DS18B20 может получать питание непосредственно от линии связи;

- широкий диапазон рабочих температур от  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

- высокая точность измерений, погрешность которых не превышает  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в диапазоне от  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

- быстрое время измерения, ( $750\text{ мс}$  при максимальном разрешении 12 бит);

- программирование параметров предупредительного сигнала, который срабатывает, когда температура выходит за заданные пределы. При этом сигнал содержит информацию об адресе датчика, вызвавшего тревогу;

— отсутствие необходимости калибровки, так как датчик уже откалиброван с помощью микросхемы, встроенной в корпус термодатчика.

Все эти характеристики обеспечивают универсальность DS18B20, его удобно использовать для измерения температуры в различных системах.

Протокол 1-Wire представляет двунаправленный канал связи, предназначенный для устройств с низкой скоростью передачи данных. Данные передаются по линии питания, используя всего два провода: один общий (GND) и один для питания и передачи данных. В некоторых случаях может использоваться отдельный провод питания.

Взаимодействие программно-аппаратного контроллера Arduino Nano с периферийными устройствами осуществляется посредством последовательного синхронного протокола SPI (Serial Peripheral Interface). SPI – это высокоскоростной стандарт, обеспечивающий простое и экономичное подключение периферии к микроконтроллерам.

SPI является синхронным интерфейсом и любой пакет данных синхронизируется с общим тактовым сигналом, генерируемым процессором. Принимающее устройство синхронизирует прием пакета данных с этим тактовым сигналом. К одному SPI-интерфейсу ведущего устройства может быть подключен целый ряд периферийных устройств.

Обмен данными между Arduino Nano и компьютером осуществляется с помощью асинхронного протокола UART (Universal Asynchronous Receiver-Transmitter). UART – физическое устройство, позволяющее двум устройствам обмениваться информацией на различных скоростях, путем приема и передачи данных по двум проводам.

Протокол UART не определяет аналоговые уровни сигнала, используемые для связи устройств, а только передает «1» и «0». Электрические характеристики определяются другими стандартами, например, TTL, RS-232, RS-422, RS-485 и др.

На рисунках 3.7 и 3.8 представлены структурная схема разработанной платы и изображение печатной платы.

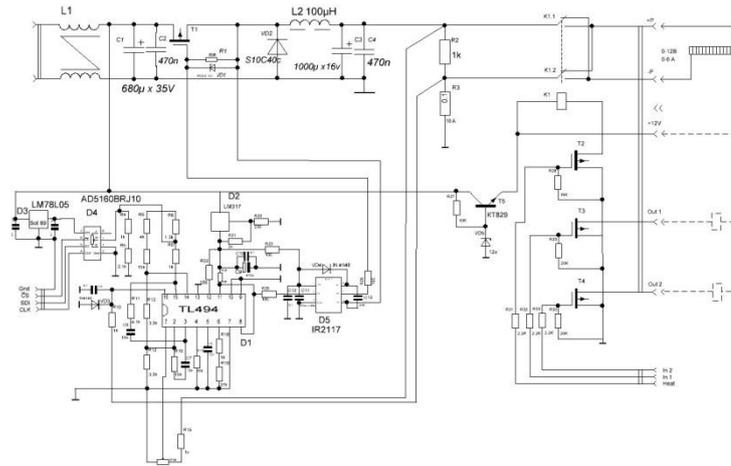


Рисунок 3.7 – Структурная схема платы питания элемента Пельтье

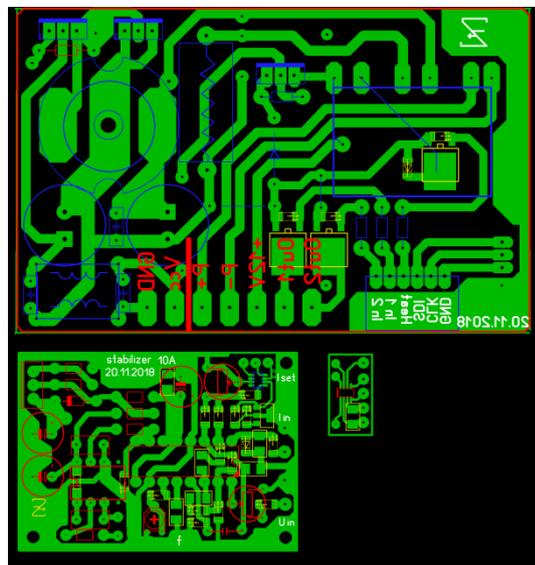


Рисунок 3.8 – Печатная плата

Разработанная нами плата является ключевым стабилизатором широтно-импульсной модуляции (ШИМ), построенным на транзисторах T1, диоде VD2 и дросселе L2. В качестве ШИМ контроллера применяется микросхема 494TL, включенная в однотактном режиме. Ее первый компаратор (ножки 1 и 2) используются в цепи регулировки напряжения, а второй компаратор (ножки 15 и 16) в цепи регулировки тока.

Входное напряжение 15-24 В подается через разъем питания на фильтры L1, микросхема D1 питается через стабилизатор D2 (около 13 В, выставляется подбором резисторов R20 и R21). Выходные ключи D1 (с открытым

коллектором) включены параллельно на массу и выходной сигнал через резистор R25 поступает на D5 драйвер нижнего ключа. D5 питается от D2 через R23, обвязка драйвера: C12, C11, VD4 и C13 классическая и применена из описания устройств.

Резисторами R4, R5 и D4 выставляется значение тока при котором плата питания переходит в режим стабилизации тока. D4 является цифровым потенциометром работающим по шине SPI. Питается от стабилизатора D3 – 5 В. Подбором резисторов R6, R7 и R8 выставляется опорное напряжение для компаратора.

Резистор R3 является токовым шунтом, а диод VD3 предохраняет вход микросхемы от пробоя. Резисторы R11 и R16, а также конденсаторы C6 и C7 включены в цепи обратной связи для устойчивой работы микросхемы. Конденсатор C8 и резисторы R18 и R19 задают рабочую частоты выходного ключа (которая зависит от характеристики дросселя L2) около 60 кГц. Резистором R14 выставляется значение выходного напряжения.

В ключе T1 желательно применять мощный высокочастотный транзистор, а диод VD2 должен быть с барьером шотки.

Дроссель L2 наматывается на сердечнике СБ26 проницаемостью 2000 НМ, обмотка составляет 20 витков проводов диаметром 0,8-1,0 мм, между чашками выставляется прокладка толщиной 0,15 мм.

Рабочая частота выбирается из максимального КПД, при 80 % раскрытии ШИМа (замерялось осциллографом на эмиттере транзистора VT1 меандр при примерно 80 % нагрузке) и выставляли частоту резисторами R18 и R19 по минимуму потребляемому платой тока. Т.к. плата имеет высокий КПД, транзистор VT1 и диод VD2 устанавливаются на небольшие радиаторы.

Изменение полярности для элемента Пельтье производится при помощи реле K1 через транзистор T2. Разработанная плата позволяет подключать дополнительно два электромагнитных клапана. Для этого применяются ключи T3 и T4 на клемнике есть выход +12 В и Out2. Ключи T2, T3 и T4 – полевые транзисторы, которые открываются при напряжении 5 В. Реле K1 долж-

но быть с двумя группами контактов и срабатывать от 12 В и соответствовать току 6-10 А.

Выводы по Главе 3:

– впервые нами разработана электронная схема, реализующая возможность проведения пробоподготовки для определения следовых количеств ЛОС в автоматическом режиме за счет переключения полярности элемента Пельтье;

– написана управляющая программа, которая контролирует температурные режимы и циклы при проведении концентрирования и десорбции ЛОС с использованием разработанного планарного МТД.

## ГЛАВА 4 Результаты газохроматографического анализа по концентрированию и десорбции ЛОС с использованием разработанного планарного МТД

В ходе исследования при помощи разработанного МТД с МЭМС-ПК использован портативный газовый хроматограф "ПИА" с термохимическим детектором (ТХД) с пределом детектирования  $5 \times 10^{-9}$  г/см<sup>3</sup>. В качестве газохроматографической колонки использовали планарную МЭМС-колонку сечением 0,5\*0,5 мм, длиной 1 м, заполненную адсорбентом Carborack В фракцией 0,16-0,18 мм.

### 4.1 Подтверждение результатов компьютерного моделирования

Для подтверждения результатов конечно-элементного моделирования проведены экспериментальные исследования по концентрированию *o*-ксилола из поверочной газовой смеси (ПГС) с использованием разработанного нами планарного МТД с МЭМС-ПК. Для сравнения и подтверждения результатов моделирования (Глава 2, п 2.3) эксперимент проводили с использованием моно- и трикапиллярного МЭМС-ПК, заполненных полимерным адсорбентом Паропак-Q. Выбор адсорбента обусловлен его высокой адсорбционной способностью по отношению к *o*-ксилолу и, соответственно, низкой степенью десорбции *o*-ксилола.

Процесс концентрирования проходит в два этапа.

Первый этап заключается в адсорбции *o*-ксилола при пропускании 10 мл ПГС с концентрацией аналита 17,7 мг/м<sup>3</sup> через моно- и трикапиллярные МЭМС-ПК под давлением 20 кПа при -10°C.

На втором этапе проводили десорбцию *o*-ксилола при пропускании газа-носителя (воздух) через моно- и трикапиллярные МЭМС-ПК под давлением 20 кПа при +85°C.

По результатам проведенного эксперимента по сорбции/десорбции *o*-ксилола из моно- и трикапиллярного МЭМС-ПК установлено, что при про-

пускании равного объема газа-носителя, концентрация о-ксилола больше на 33 % при использовании трикапиллярного ПК. То есть трикапиллярная структура более эффективна, чем монокапиллярная.

#### 4.2 Описание планарного МТД для проведения пробоподготовки

Определяя вредные отравляющие вещества в количествах на уровне близких к 1 ppm и менее в газовых смесях, необходимо предварительное концентрирование анализируемых веществ, что обусловлено недостаточной чувствительностью прямых методов измерения.

Существует многочисленные технологии концентрирования, в основе которых находятся различные физические, химические и даже биологические процессы. Химические методы наиболее распространены, например, сорбционные, экстракционные, осаждение и соосаждение и т.д. [116].

Активно изучаются методы динамического сорбционного концентрирования [117], основанные на циклическом режиме проведения сорбции, десорбции и анализа.

Несмотря на то, что подготовка образца, в частности его концентрирование, является промежуточным этапом анализа, она исключительно важна в обеспечении точности окончательных результатов [118].

В работе [119] подробно описаны различные методы концентрирования выдыхаемого человеком воздуха, их преимущества и ограничения. Например, метод конденсации в холодной ловушке характеризуется высокой эффективностью, но сложно реализуем в полевых условиях. При его использовании ограничен объем пробы, есть риск негерметичности системы.

В нашем исследовании впервые предложено использование МТД, оснащенных двумя МЭМС-ПК (рисунок 4.1), обеспечивающими работу в диапазоне температур  $-10 \pm 0,03^\circ\text{C}$  – при сорбции и  $+85 \pm 1,0^\circ\text{C}$  при десорбции. Для исследования и обеспечения непрерывного процесса анализа в систему дополнительно добавлены 4 газовых 3/2 клапана (ГК).

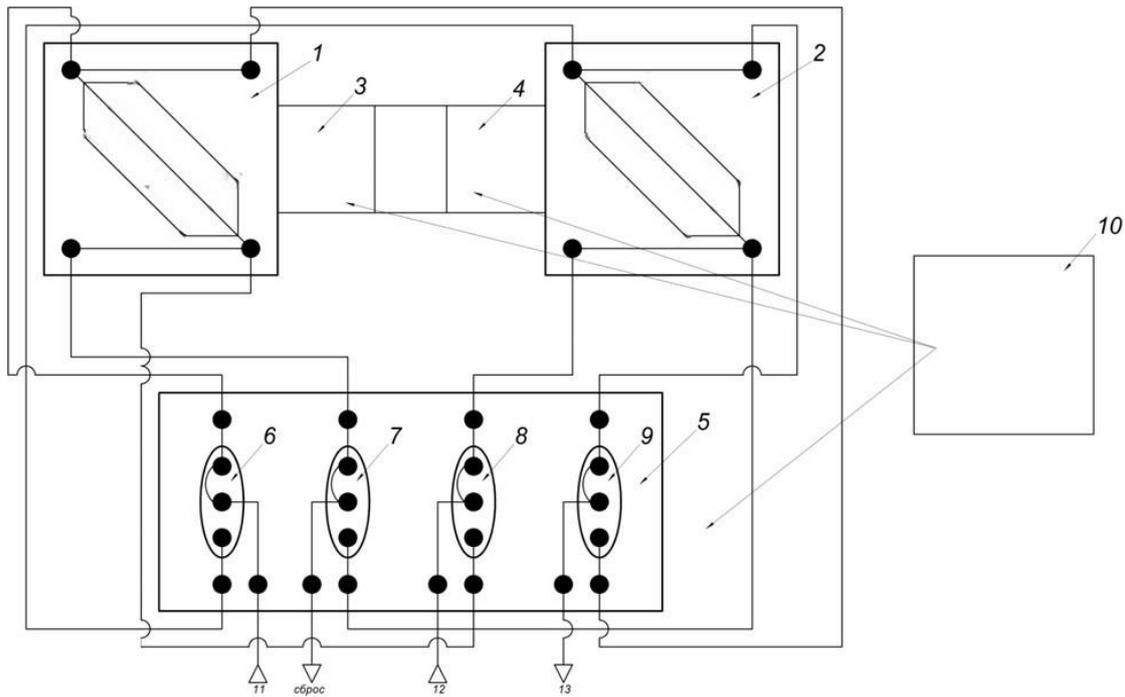


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема МТД

1, 2 – МЭМС-ПК;

3, 4 – элементы Пельтье;

5 – плата с ГК;

6-9 – ГК;

10 – электронная плата

Работа МТД с МЭМС-ПК заключается в попеременной подаче анализируемой газовой смеси на входной порт одного из двух МЭМС-ПК, под управлением одного из ГК. Другие ГК переключают порты выходов выбранного МЭМС-ПК на другие линии газовых коммуникаций (сброс, к хроматографической колонке или подача газа-носителя). Управляющая электроника обеспечивает своевременную работу ГК, регулирует процессы адсорбции и десорбции, руководствуясь написанной нами управляющей программой.

ГК выполняют операции на этапе адсорбции ("набор") и десорбции ("анализ"). Когда один МЭМС-ПК находится на этапе «набор» (охлаждается благодаря элементу Пельтье), второй находится на этапе «анализ» (нагревается благодаря элементу Пельтье). Десорбция происходит в токе газа-носителя в обратную сторону через МЭМС-ПК в газовый хроматограф для выполнения анализа.

Отключаясь, ГК перераспределяют газовые потоки так, что исследуемая газовая смесь подается на вход первого МЭМС-ПК, а затем в линию сброса. Газ-носитель поступает на выход второго МЭМС-ПК и целевые вещества десорбируются при обратном токе в газохроматографическую колонку.

#### 4.3 Результаты концентрирования некоторых ЛОС с использованием разработанного планарного МТД с МЭМС-ПК

В качестве объектов исследования нами выбраны пары изо-пентана, пентана и ацетона, являющиеся биомаркерами заболеваний, которые определяют при неинвазивной диагностике.

Изо-пентан и пентан являются маркерами нарушения липидного обмена, оксидативного стресса и функциональных нарушений сердечно-сосудистой системы. Биомаркерами диабета, кетоза и функционального нарушения гепатобилиарной системы является ацетон [120-129].

В настоящее время активно внедряются методы неинвазивной диагностики заболеваний путем определения биомаркеров заболеваний по выдыхаемому воздуху. Однако концентрация биомаркеров в выдыхаемом воздухе составляет единицы или десятые доли ppm. Традиционно такие задачи решаются газовой хроматографией с МСД. При определении биомаркеров с помощью портативных газовых хроматографов необходимо предварительно концентрировать аналиты. Предварительное концентрирование аналитов – актуальная задача при разработке неинвазивных методов диагностирования заболеваний.

Для определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе используется альвеолярный воздух, который имеет 100 % влажность [129-131]. Для моделирования искусственной смеси выдыхаемого воздуха использовали установку с барботером, схема которой представлена на рисунке 4.2, через которую пропускали ПГС известной концентрации для определения коэффициента концентрирования.

Для оценки работы МЭМС-ПК рассчитывали коэффициент концентрирования:

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{дес}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (4.1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – концентрация аналита в исходной смеси, мг/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{дес}}$  – концентрация аналита в смеси, полученной после десорбции, мг/м<sup>3</sup>.

$C_{\text{дес}}$  устанавливали по градуировочной кривой, полученной по результатам анализа градуировочных смесей соответствующего аналита.

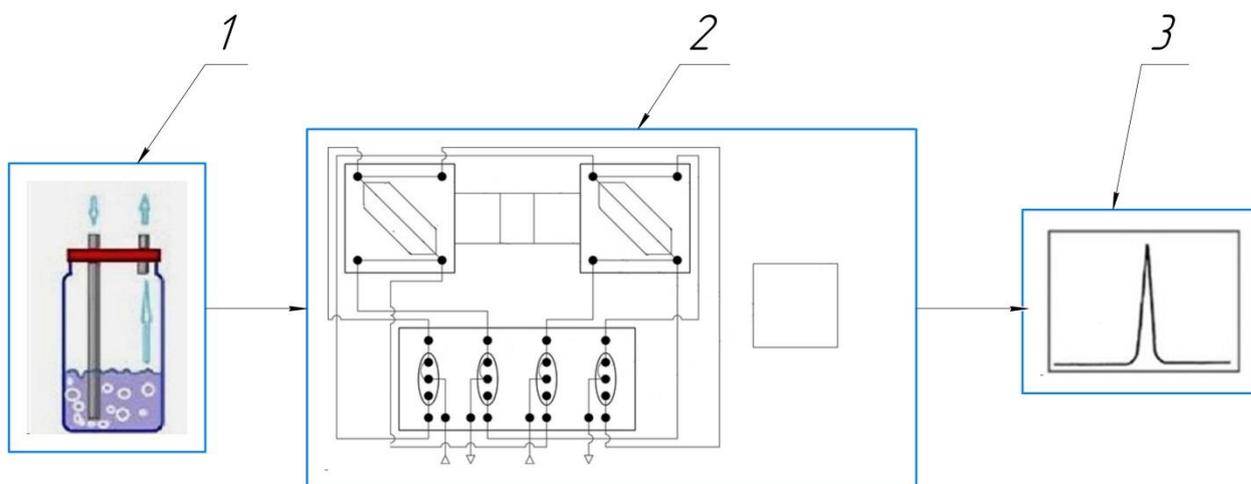


Рисунок 4.2 – Схема концентрирования и десорбции искусственной смеси выдыхаемого воздуха, насыщенного парами воды:

1 – барботер с дистиллированной водой;

2 – МТД;

3 – газовый хроматограф.

#### 4.3.1 Концентрирование пентана и изо-пентана

Для изучения эффективности предлагаемой нами микро-твердофазной технологии выполнен эксперимент по предварительному концентрированию смеси пентана и изо-пентана в модельной смеси выдыхаемого воздуха с начальными концентрациями 2,5 и 2,2 ppm соответственно. На Рисунке 4.3 приведены результаты газохроматографического анализа исходной смеси, полученные с применением портативного газового хроматографа «ПИА».

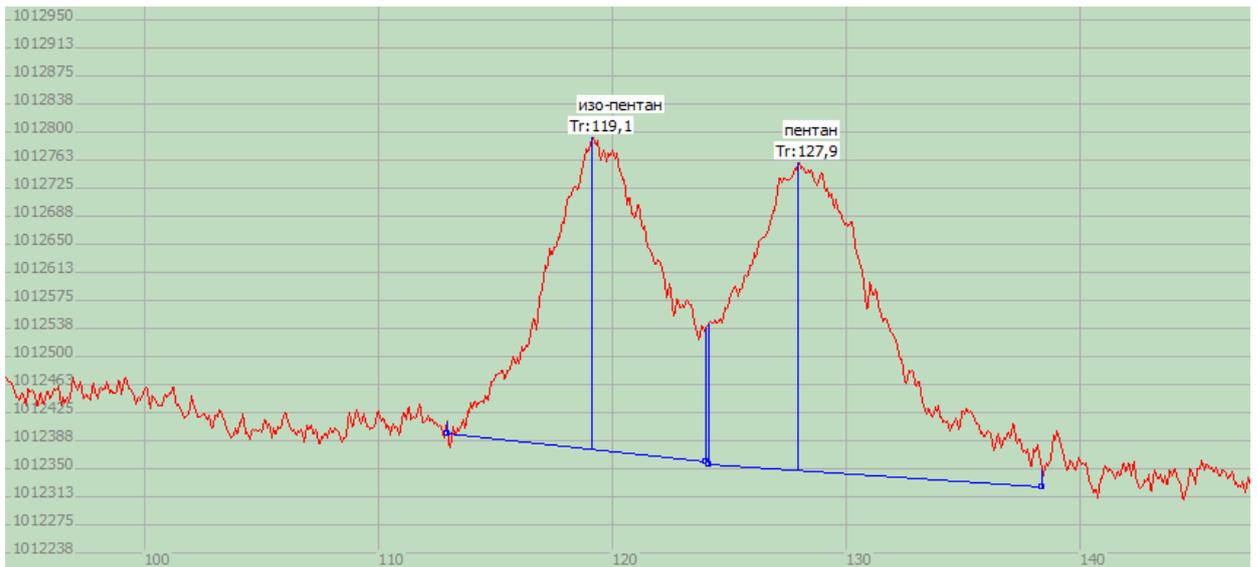


Рисунок 4.3 – Хроматограмма анализируемого газа без концентрирования

Площадь хроматографических пиков составила 769 у.е для изо-пентана и 785 у.е. для пентана. Значения соответствуют близости к уровню шумов и пределу детектирования. Без процедуры предварительно концентрирования погрешности определения в условиях реального проведения эксперимента будут значительны.

Для повышения концентрации газов в газовой смеси применен разработанный нами МТД, функционирование которого представлено восемью этапами (Рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Этапы работы МТД

Изначально МЭМС-ПК охлаждают до необходимой температуры сорбции (-10 °C). При проведении этого этапа поверхность элемента Пельтье, которая контактирует с МЭМС-ПК охлаждалась, а противоположная – нагрева-

лась. Для повышения эффективности работы элемента Пельтье и в избежание перегрева противоположной стороны (может вывести элемент Пельтье из строя) использовался радиатор с вентилятором, который отводил избыток тепла от поверхности элемента. Время выхода на температурный режим составляет 4 минуты.

На втором этапе в течение 1 минуты происходит стабилизация температуры. По всему объему МЭМС-ПК устанавливается одинаковая температура.

Следующий этап заключался в пропускании через МЭМС-ПК 300 мл анализируемого газа – модельной смеси выдыхаемого воздуха. Один газовый штуцер МЭМС-ПК являлся входным, а противоположный – сбросным. Время этапа подобрано так, что весь объем газа проходит через МЭМС-ПК в течение 5 мин.

Быстрое переключение полярности приводит к выходу элемента Пельтье из строя, поэтому необходим четвертый этап работы МТД – «отдых» элемента Пельтье. Для этого питание элемента отключается на 1 минуту.

На следующем этапе МЭМС-ПК нагревается, для чего управляющий контроллер переключает полярность элемента Пельтье. МЭМС-ПК нагревается 5 минут без использования дополнительных устройств до  $+85^{\circ}\text{C}$ .

Потом происходит стабилизация температуры для ее равномерного распределения по МЭМС-ПК.

Следующий этап – десорбция, заключается в отборе адсорбированного газа из МЭМС-ПК. Для этого пробоотборник подключается к входному газовому штуцеру, а к сбросному газовому штуцеру подключается поток газаносителя (воздух). Десорбированный газ (5 мл) направляется в переносной газовой хроматограф «ПИА» с термохимическим детектором.

Затем питание элемента Пельтье снова отключается на 1 минуту.

Далее МТД возвращается к первому этапу и возможно проведение последующего анализа.

Для сравнения величин сигналов произведено наложение хроматограмм исходной и газовой смеси, полученной при концентрировании (Рисунок 4.5).

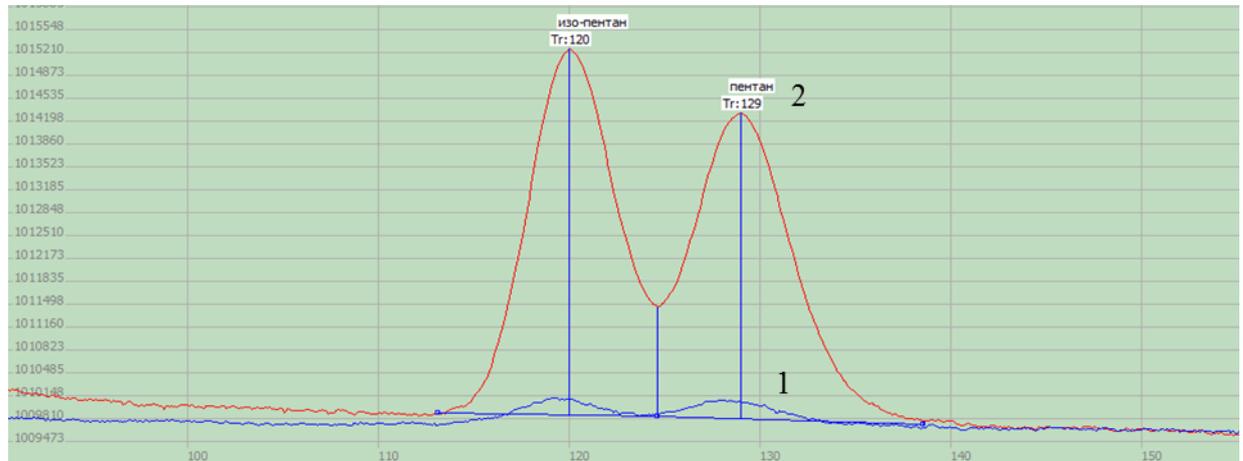


Рисунок 4.5 – Хроматограммы исходной газовой смеси (синий график) и после (красный график) концентрирования (единый масштаб).

После концентрирования на МТД площади (у.е.) пиков составили 35990 для пентана и 32255 для изо-пентана. Концентрация пентана составила 117 ppm, изо-пентана – 96 ppm, т.е. коэффициент концентрирования достигает 47 и 44 соответственно.

#### 4.3.2 Концентрирование ацетона

Начальная концентрация ацетона в модельной смеси выдыхаемого воздуха составляла 32 ppm.

На рисунке 4.7 представлены хроматограммы смеси без использования МТД и с ним.

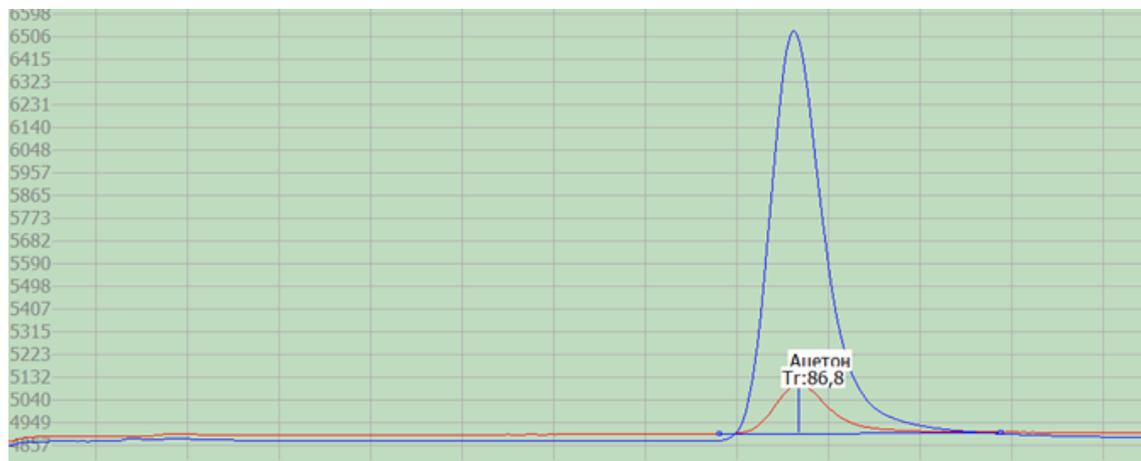


Рисунок 4.7 – Хроматограммы исходной газовой смеси (красный график) и после (синий график) концентрирования при одном масштабе

Температура адсорбции составляла  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , десорбции  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Объем исходной газовой смеси, который пропускали через МЭМС-ПК, составил 300 мл.

На этапе десорбции отбирали 5 мл газа пробоотборником и вводили смесь в микрохроматограф.

Площадь ацетона увеличилась с 1515 у. е. до 71205 у.е., а содержание – до 1505 ppm, коэффициент концентрирования составляет – 47.

4.4 Исследование возможности использования планарного МТД для пробоподготовки при определении ЛОС в газовой смеси

Анализ выполняли на примере смеси н-пентана в альвеолярном воздухе с концентрациями 0,1, 0,5, 1,0, 10 и 100 мг/м<sup>3</sup>, полученными с использованием генератора газовых смесей ГГС-03.

Оба МЭМС-ПК заполняли разными гранулированными адсорбентами: Паропак-Q и Carborack B фракции 60/80 меш. Концентрирование н-пентана проводили при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Процесс включает продувку МЭМС-ПК искусственной смесью выдыхаемого воздуха, температура десорбции  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , объем пробы анализируемой смеси 20 мл.

Результаты использования МЭМС-ПК, с различными адсорбентами, представлены в таблице 4.1. При начальной концентрации н-пентана 10 мг/м<sup>3</sup> достигается высокая эффективность систем, заполненных Паропак-Q и Carborack B, с коэффициентами концентрирования 39,6-48,5.

При применении МТД при определении н-пентана на уровне 100 мг/м<sup>3</sup> установлена степень десорбции целевого вещества более 50 %. При этом не обеспечивается необходимый уровень точности анализа.

Таблица 4.1. Результаты концентрирования пентана с использованием ГМС ( $n = 3, P = 0,95$ ).

| Сорбент     | Исходная концентрация н-пентана $C_{исх}, \text{мг/м}^3$ | Концентрация н-пентана после концентрирования $C_{дес} \pm \Delta, \text{мг/м}^3$ | Коэффициент концентрирования $K_{конц} \pm \Delta$ |
|-------------|--|---|--|
| Парапак-Q   | 0,1  | $4,20 \pm 0,05$   | $42,0 \pm 0,5$                                     |
|             | 1,0  | $40,2 \pm 0,4$  | $40,2 \pm 0,4$                                     |
|             | 10,0   | $395,8 \pm 2,3$   | $39,6 \pm 0,2$                                     |
|             | 100,0  | $2287 \pm 26$   | $22,9 \pm 0,3$                                     |
| Carborack В | 0,1  | $4,54 \pm 0,06$   | $45,4 \pm 0,6$                                     |
|             | 1,0  | $42,5 \pm 0,3$  | $42,5 \pm 0,3$                                     |
|             | 10,0   | $483,6 \pm 3,4$   | $48,5 \pm 0,3$                                     |
|             | 100,0  | $3895 \pm 17$   | $39,0 \pm 0,2$                                     |

При проведении циклического непрерывного анализа важен ресурс адсорбента при непрерывном изменении температуры и направлении потока газа-носителя. Для этого изучена работа МТД с МЭМС-ПК с повторением до 300 циклов концентрирования искусственной смеси выдыхаемого воздуха с начальной концентрацией н-пентана  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Концентрация н-пентана в зависимости от количества циклов при сорбции в патронах с Carborack-B практически не уменьшилась, в то время, как при сорбции в патронах Парапак-Q эффективность концентрирования уменьшается (рисунок 4.10). За 100 циклов анализа концентрация н-пентана при использовании адсорбента Carborack-B составила  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , а при Парапак-Q –  $0,096 \text{ мг/м}^3$ . Однако, при 300 циклах концентрация уменьшилась до  $0,093 \text{ мг/м}^3$  для Carborack-B и до  $0,057 \text{ мг/м}^3$  для Парапак-Q, т.е. концентрации аналита снижается при десорбции на 7 и 43 % соответственно.

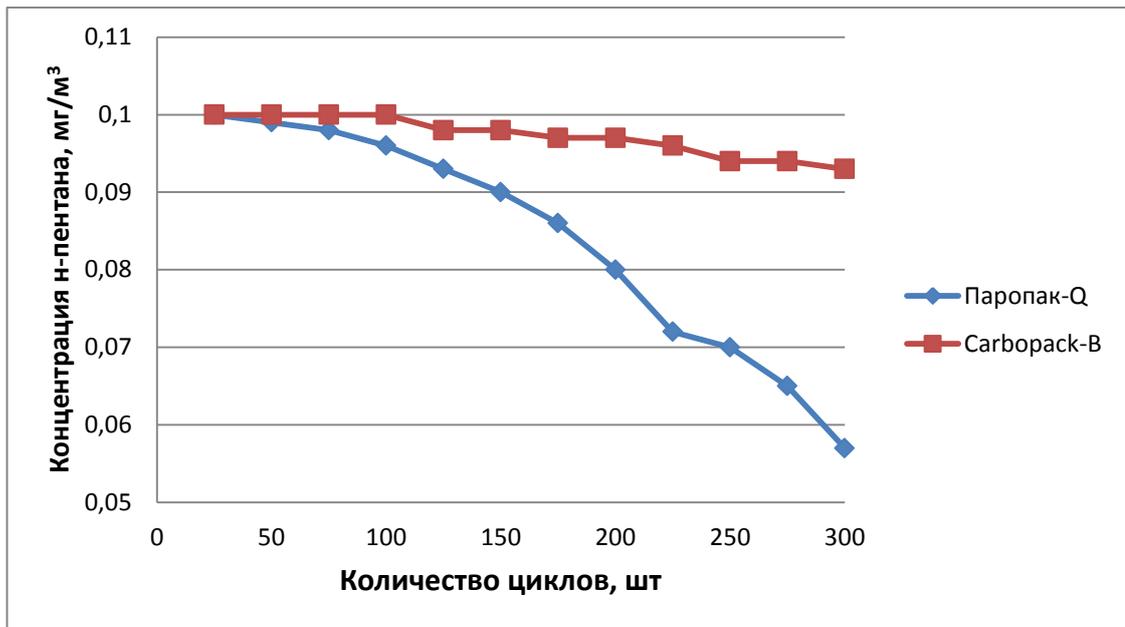


Рисунок 4.10 – Зависимость концентрации н-пентана в альвеолярном воздухе от количества циклов на сорбентах Паропак-Q и Carborack-B

Выводы по главе 4:

1. 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 °C. Один цикл адсорбции/десорбции составляет 24 минуты. При использовании двух МЭМС-ПК в «противофазе» время пробоподготовки сокращается до 12 минут.
2. 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.
3. Результаты определения н-пентана при концентрировании с применением сорбента Carborack-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.

4. Экспериментально доказана эффективность трикапиллярной структуры ПК, по сравнению с монокапиллярной путем газохроматографических экспериментов, при которых осуществлялось пропускание равного объема газа-носителя через моно- и трикапиллярные МЭМС-ПК. Установлено, что при использовании трикапиллярного МЭМС-ПК, концентрация оксилола больше на 33 %, чем при использовании монокапиллярного ПК.

5. 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.

6. 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, именно: подключение 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  $-10^\circ\text{C}$  и  $+85^\circ\text{C}$  соответственно. Установлены возможности концентрирования *n*-пентана при которых коэффициент концентрирования в модельной смеси выдыхаемого воздуха 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/м<sup>3</sup> 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/м<sup>3</sup> в модельной смеси выдыхаемого воздуха не достигается полного десорбиро-

ния 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 Парапак-Q, обеспечивают более точные и прецизионные результаты при циклическом анализе модельной смеси выдыхаемого воздуха при начальной концентрации н-пентана равной 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Дальнейшее развитие темы заключается в разработке и апробации новых структур МЭМС-ПК с разными типами нано-структурированных полислоенных 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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Directive 2008/50/EC, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe, 2008. <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj/eng>.
2. Y. Mohsen, H. Lahlou, J.-B. Sanchez, F. Berger, I. Bezverkhyy, G. Weber, J.-P. Bellat, Development of a micro-analytical prototype for selective trace detection of orthonitrotoluene, *Microchem. J.* 114 (2014) 48–52.
3. W.R. Collin, G. Serrano, L.K. Wright, H. Chang, N. Nunovero, E.T. Zellers, Microfabricated gas chromatograph for rapid, trace-level determinations of gasphase explosive marker compounds, *Anal. Chem.* 86 (2014) 655–663.
4. I. Lara-Ibeas, C. Trocquet, R. Nasreddine, C. Andrikopoulou, V. Person, B. Cormerais, S. Englaro, S. Le Calv'e, BTEX near real-time monitoring in two primary schools in La Rochelle, France, *Air Qual. Atmos. Health* 11 (2018) 1091–1107.
5. A. Rodríguez-Cuevas, I. Lara-Ibeas, A. Leprince, M. Wolf, S. Le Calv'e, Easy-to-manufacture micro gas preconcentrator integrated in a portable GC for enhanced trace detection of BTEX, *Sens. Actuators B Chem.* 324 (2020), 128690, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128690>.
6. A.M. Rydosz, D. Michon, K. Domanski, W. Maziarz, T. Pisarkiewicz, Various preconcentrator structures for determination of acetone in a wide range of concentration, *Adv. Electr. Electron. Eng.* 14 (2016), <https://doi.org/10.15598/aeec.v14i1.1525>, 59–65–65.
7. G. Gregis, J.-B. Sanchez, I. Bezverkhyy, W. Guy, F. Berger, V. Fierro, J.-P. Bellat, Celzard, Detection and quantification of lung cancer biomarkers by a microanalytical device using a single metal oxide-based gas sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 255 (2018) 391–400, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.056>.
8. J. Bryant-Genevier, E.T. Zellers, Toward a microfabricated preconcentrator-focuser for a wearable micro-scale gas chromatograph, *J. Chromatogr. A* 1422 (2015) 299–309, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.045>.

9. J. Wang, N. Nunovero, R. Nidetz, S.J. Peterson, B.M. Brookover, W.H. Steinecker, E.T. Zellers, Belt-mounted micro-gas-Chromatograph prototype for determining personal exposures to volatile-organic-Compound mixture components, *Anal. Chem.* 91 (2019) 4747–4754, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00263>.
10. J. Yeom, C.R. Field, B. Bae, R.I. Masel, M.A. Shannon, The design, fabrication and characterization of a silicon microheater for an integrated MEMS gas preconcentrator, *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008), 125001, <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/12/125001>.
11. J. Lee, M. Zhou, H. Zhu, R. Nidetz, K. Kurabayashi, X. Fan, Fully automated portable comprehensive 2-Dimensional gas chromatography device, *Anal. Chem.* 88 (2016) 10266–10274, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03000>.
12. X. Huang, T. Bauder, T. Do, H. Suen, C. Boss, P. Kwon, J. Yeom, A binder jet printed, stainless steel preconcentrator as an in-line injector of volatile organic compounds, *Sensors.* 19 (2019) 2748, <https://doi.org/10.3390/s19122748>.
13. M. Clément, S. Arzel, B. Le Bot, R. Seux, M. Millet, Adsorption/thermal desorptionGC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere* 40 (2000) 49–56, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00230-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00230-1).
14. T. Mokalled, J. Adjizian G´erard, M. Abboud, C. Trocquet, R. Nassreddine, V. Person, S. le Calv´e, VOC tracers from aircraft activities at Beirut Rafic Hariri International Airport, *Atmos. Pollut. Res.* 10 (2019) 537–551, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.09.009>.
15. L. Tuduri, M. Millet, O. Briand, M. Montury, Passive air sampling of semi-volatile organic compounds, *Trac Trends Anal. Chem.* 31 (2012) 38–49, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.007>.
16. L. Vallecillos, A. Borrull, R.M. Marc´e, F. Borrull, Passive sampling to control air quality in schools: uptake rate determination and application, *Indoor Air* 30 (2020) 1005–1017, <https://doi.org/10.1111/ina.12684>.
17. M. L´evy, J. Al-Alam, C. Ridacker, S. Massemin, M. Millet, Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs

and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France), *Atmos. Environ.* 195 (2018) 12–23, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.052>.

18. X.F. Zhu, Z.W. Ning, J.H. Sun, T.J. Ma, Y.N. Zhang, J.H. Liu, Micro-fabricated preconcentrator filled with single-walled carbon nanotubes as adsorbent material, *Key Eng. Mater.* 645–646 (2015) 681–686, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.645-646.681>.

19. T. Sukaew, H. Chang, G. Serrano, E.T. Zellers, Multi-stage preconcentrator/focuser module designed to enable trace level determinations of trichloroethylene in indoor air with a microfabricated gas chromatograph, *Analyst.* 136 (2011) 1664–1674, <https://doi.org/10.1039/C0AN00780C>.

20. G. Serrano, T. Sukaew, E.T. Zellers, Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph, *J. Chromatogr. A* 1279 (2013) 76–85, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.009>.

21. Y. Qin, Y.B. Gianchandani, iGC2 : an architecture for micro gas chromatographs utilizing integrated bi-directional pumps and multi-stage preconcentrators, *J. Micromech. Microeng.* 24 (2014), 065011, <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/6/065011>.

22. I. Lara-Ibeas, A. Rodríguez-Cuevas, C. Andrikopoulou, V. Person, L. Baldas, S. Colin, S. Le Calvé, Sub-ppb level detection of BTEX gaseous mixtures with a compact prototype GC equipped with a preconcentration unit, *Micromachines.* 10 (2019) 187, <https://doi.org/10.3390/mi10030187>.

23. J.-C. Soo, E.G. Lee, R.F. LeBouf, M.L. Kashon, W. Chisholm, M. Harper, Evaluation of a portable gas chromatograph with photoionization detector under variations of VOC concentration, temperature, and relative humidity, *J. Occup. Environ. Hyg.* 15 (2018) 351–360, <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1426860>.

24. A. Garg, M. Akbar, E. Vejerano, S. Narayanan, L. Nazhandali, L.C. Marr, M. Agah, Zebra GC: A mini gas chromatography system for trace-level de-

termination of hazardous air pollutants, *Sens. Actuators B Chem.* 212 (2015) 145–154, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.136>.

25. S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali, M. Severi, Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sens. Actuators B Chem.* 141 (2009) 322–328, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.021>.

26. D.-W. You, Y.-S. Seon, Y. Jang, J. Bang, J.-S. Oh, K.-W. Jung, A portable gas chromatograph for real-time monitoring of aromatic volatile organic compounds in air samples, *J. Chromatogr. A* 1625 (2020), 461267, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461267>.

27. K.M. Skog, F. Xiong, H. Kawashima, E. Doyle, R. Soto, D.R. Gentner, Compact, automated, inexpensive, and field-deployable vacuum-outlet gas chromatograph for trace-concentration gas-phase organic compounds, *Anal. Chem.* 91 (2019) 1318–1327, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03095>.

28. J. Sun, N. Xue, W. Wang, H. Wang, C. Liu, T. Ma, T. Li, T. Tan, Compact prototype GC-PID system integrated with micro PC and micro GC column, *J. Micromechanics Microengineering* 29 (2018) 29, <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aaf42c>.

29. J.W. Trzcinski, R. Pinalli, N. Riboni, A. Pedrini, F. Bianchi, S. Zampolli, I. Elmi, C. Massera, F. Ugozzoli, E. Dalcanale, In search of the ultimate benzene sensor: the EtQxBox solution, *ACS Sens.* 2 (2017) 590–598, <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00110>.

30. R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Compact instrumentation of a  $\mu$ -GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.016>.

31. T.-H. Tzeng, C.-Y. Kuo, S.-Y. Wang, P.-K. Huang, Y.-M. Huang, Y.-M. Huang, W.-C. Hsieh, Y.-J. Huang, P.-H. Kuo, S.-A. Yu, S.-C. Lee, Y.J. Tseng, W.-C. Tian, S.-S. Lu, A portable Micro gas chromatography system for lung Cancer Associated volatile organic compound detection, *IEEE J. Solid State Circuits* 51 (2016)259–272, <https://doi.org/10.1109/JSSC.2015.2489839>.

32. Y. Qin, Y.B. Gianchandani, A fully electronic microfabricated gas chromatograph with complementary capacitive detectors for indoor pollutants, *Microsyst. Nanoeng.* 2 (2016), 15049, <https://doi.org/10.1038/micronano.2015.49>.

33. H. Lahlou, J.-B. Sanchez, Y. Mohsen, X. Vilanova, F. Berger, E. Llobet, X. Correig, V. Fierro, A. Celzard, I. Gracia, A planar micro-concentrator/injector for low power consumption microchromatographic analysis of benzene and 1, 3 butadiene, *Microsyst. Technol.* 18 (2012) 489–495.

34. C. Zhan, M. Akbar, R. Hower, N. Nunovero, J.A. Potkay, E.T. Zellers, A micro passive preconcentrator for micro gas chromatography, *Analyst.* (2020), <https://doi.org/10.1039/D0AN01485K>.

35. T.H. Chappuis, B.A.P. Ho, M. Ceillier, F. Ricoul, M. Alessio, J.-F. Beche, C. Corne, G. Besson, J. Vial, D. Thiébaud, B. Bourlon, Miniaturization of breath sampling with silicon chip: application to volatile tobacco markers tracking, *J. Breath Res.* (2018), <https://doi.org/10.1088/1752-7163/aad384>.

36. B. Han, H. Wang, H. Huang, T. Liu, G. Wu, J. Wang, Micro-fabricated packed metal gas preconcentrator for enhanced monitoring of ultralow concentration of isoprene, *J. Chromatogr. A* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.058>.

37. M.M. McCartney, Y. Zrodnikov, A.G. Fung, M.K. LeVasseur, J.M. Pedersen, K. O. Zamuruyev, A.A. Aksenov, N.J. Kenyon, C.E. Davis, An easy to manufacture Micro gas preconcentrator for chemical sensing applications, *ACS Sens.* 2 (2017) 1167–1174, <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00289>.

38. S. Janssen, T. Tessmann, W. Lang, High sensitive and selective ethylene measurement by using a large-capacity-on-chip preconcentrator device, *Sens. Actuators B Chem.* 197 (2014) 405–413, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.001>.

39. M. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, C. Alépée, A. Schütze, Integrated preconcentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection, *Sens. Actuators B Chem.* 236 (2016) 988–996, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.064>.

40. M. Camara, P. Breuil, C. Pijolat, J.P. Viricelle, N.F. de Rooij, D. Briand, Tubular gas preconcentrators based on inkjet printed micro-hotplates on foil, *Sens. Actuators B Chem.* 236 (2016) 1111–1117, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.121>.
41. J. Lee, J. Lee, S.-H. Lim, Micro gas preconcentrator using metal organic framework embedded metal foam for detection of low-concentration volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020), 122145, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122145>.
42. B. Zhao, F. Feng, X. Yang, F. Luo, H. Zhou, X. Li, Improved performance of micropreconcentrator using silicon nanowires as a surface template, 2019 20<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS EUROSENSORS XXXIII) (2019) 1281–1284, <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808319>.
43. J. Lee, S.-H. Lim, CNT foam-embedded Micro gas preconcentrator for lowconcentration ethane measurements, *Sensors (Basel)*. 18 (2018), <https://doi.org/10.3390/s18051547>.
44. Y. Zhang, J. Sun, X. Zhu, J. Liu, Z. Ning, Mini pretreatment system integrated with micro pre-concentrator and micro GC column, *Sens. Rev.* 37 (2017) 137–141, <https://doi.org/10.1108/SR-09-2016-0154>.
45. C.-Y. Kuo, P.-S. Chen, H.-T. Chen, C.-J. Lu, W.-C. Tian, Development of micromachined preconcentrators and gas chromatographic separation columns by an electroless gold plating technology, *J. Micromech. Microeng.* 27 (2017), 035012, <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa5aa3>.
46. F. Almazan, I. Pellejero, A. Morales, M.A. Urbiztondo, J. Sesé, M.P. Pina, Jesús Santamaría, Zeolite based microconcentrators for volatile organic compounds sensing at trace-level: fabrication and performance, *J. Micromech. Microeng.* 26 (2016), 084010, <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/8/084010>.
47. N.A. Zaidi, M.W. Tahir, M.J. Vellekoop, W. Lang, Design of novel ceramic preconcentrator and integration in gas chromatographic system for detec-

tion of ethylene gas from ripening bananas, *Sensors*. 18 (2018) 2589, <https://doi.org/10.3390/s18082589>.

48. A. Ghosh, C.R. Vilorio, A.R. Hawkins, M.L. Lee, Microchip gas chromatography columns, interfacing and performance, *Talanta* 188 (2018) 463–492, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.088>.

49. W.I. Wu, P. Rezai, H.H. Hsu, P.R. Selvaganapathy, Materials and methods for the microfabrication of microfluidic biomedical devices, in: X.(James) Li, Y. Zhou (Eds.), *Microfluidic Devices for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, 2013, pp. 3–62, <https://doi.org/10.1533/9780857097040.1.3>.

50. M.A. Zareian-Jahromi, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor, M. Agah, Design, Modeling, and Fabrication of MEMS-Based Multicapillary Gas Chromatographic Columns, *J. Microelectromech. Syst.* 18 (2009) 28–37, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.2007267>.

51. T.H. Chappuis, B.A.P. Ho, M. Ceillier, F. Ricoul, M. Alessio, J.-F. Beche, C. Corne, G. Besson, J. Vial, D. Thiébaud, B. Bourlon, Miniaturization of breath sampling with silicon chip: application to volatile tobacco markers tracking, *J. Breath Res.* (2018), <https://doi.org/10.1088/1752-7163/aad384>.

52. S. Zampolli, I. Elmi, G.C. Cardinali, L. Masini, F. Bonafé, F. Zardi, Compact-GC platform: A flexible system integration strategy for a completely microsystemsbased gas-chromatograph, *Sens. Actuators B Chem.* 305 (2020), 127444, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127444>.

53. J. Wang, J. Bryant-Genevier, N. Nunovero, C. Zhang, B. Kraay, C. Zhan, K. Scholten, R. Nidetz, S. Buggaveeti, E.T. Zellers, Compact prototype microfabricated gas chromatographic analyzer for autonomous determinations of VOC mixtures at typical workplace concentrations, *Microsyst. Nanoeng.* 4 (2018), 17101, <https://doi.org/10.1038/micronano.2017.101>.

54. C. Iliescu, H. Taylor, M. Avram, J. Miao, S. Franssila, A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon, *Biomicrofluidics* 6 (2012), 016505, <https://doi.org/10.1063/1.3689939>.

55. Z. Cui, Wafer bonding, in: D. Li (Ed.), *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Springer US, Boston, MA, 2008, pp. 2179–2183, [https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8\\_1682](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8_1682).
56. N.A. Zaidi, M.W. Tahir, M.J. Vellekoop, W. Lang, A gas chromatographic system for the detection of ethylene gas using ambient air as a carrier gas, *Sensors*. 17 (2017), 2283, <https://doi.org/10.3390/s17102283>.
57. H. Lahlou, X. Vilanova, X. Correig, Gas phase micro-preconcentrators for benzene monitoring: a review, *Sens. Actuators B Chem.* 176 (2013) 198–210, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.004>.
58. D. Michon, A. Rydosz, K. Domanski, W. Maziarz, T. Pisarkiewicz, in: B. Swatowska, W. Maziarz, T. Pisarkiewicz, W. Kucewicz (Eds.), *Detection of Acetone in Exhaled Breath With the Use of Micropreconcentrator and a Commercial Gas Sensor*, 2016, p. 1017511, <https://doi.org/10.1117/12.2263268>.
59. M. Li, S. Biswas, M.H. Nantz, R.M. Higashi, X.-A. Fu, A microfabricated preconcentration device for breath analysis, *Sens. Actuators B Chem.* 180 (2013) 130–136, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.034>.
60. E.H.M. Camara, P. Breuil, D. Briand, N.F. de Rooij, C. Pijolat, A micro gas preconcentrator with improved performance for pollution monitoring and explosives detection, *Anal. Chim. Acta* 688 (2011) 175–182, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.039>.
61. B. Alfeeli, M. Agah, MEMS-based selective preconcentration of trace level breath analytes, *IEEE Sens. J.* 9 (2009) 1068–1075, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2025822>.
62. B. Alfeeli, H. Vereb, A. Dietrich, M. Agah, Low pressure drop micro preconcentrators with cobweb tenax-TA film for analysis of human breath, 2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (2011) 916–919, <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2011.5734575>.
63. M. Akbar, M. Agah, A microfabricated propofol trap for breath-based anesthesia depth monitoring, *J. Microelectromech. Syst.* 22 (2013) 443–451, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2012.2227949>.

64. B. Alfeeli, Chemical Micro Preconcentrators Development for Micro Gas Chromatography Systems, 2010 (Accessed September 30, 2019), <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/29305>.
65. Y. Jang, J. Bang, Y.-S. Seon, D.-W. You, J.-S. Oh, K.-W. Jung, Carbon nanotube sponges as an enrichment material for aromatic volatile organic compounds, *J. Chromatogr. A* 1617 (2020), 460840, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460840>.
66. Sberveglieri, G., W. Hellmich, and G. Muller, " Silicon hotplates for metal oxide gas sensor elements". *MICROSYSTEM TECHNOLOGIES*, 1997. pp. 183-190
67. Simon, T., N. Barsan, M. Bauer, and U. Weimar, " Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance". *SENSORS AND ACTUATORS BCHEMICAL*, 2001. pp. 1-26
68. Cardinali, G., L. Dori, M. Fiorini, I. Sayago, G. Faglia, C. Perego, et al., " A smart sensor system for carbon monoxide detection". *ANALOG INTEGRATED CIRCUITS AND SIGNAL PROCESSING*, 1997. pp. 275-296
69. Baroncini, M., P. Placidi, G. Cardinali, and A. Scorzoni, " Thermal characterization of a microheater for micromachined gas sensors". *SENSORS AND ACTUATORS APHYSICAL*, 2004. pp. 8-14
70. Dori, L., P. Maccagnani, G. Cardinali, M. Fiorini, I. Sayago, S. Guerri, et al. "New material and heater geometry for high performance micromachined thermally insulated structures in gas sensor applications". 1997. Warsaw, Poland.
71. Laconte, J., C. Dupont, A. Akheyar, J. Raskin, and P. Flandre. "Fully CMOS compatible low-power microheater". 2002. Cannes.
72. Vincenzi, D., M. Butturi, V. Guidi, M. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, et al., " Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate". *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, 2001. pp. 95-99
73. Demarne, V. and A. Grisel, " An integrated low-power thin-film co gas sensor on silicon". *Sensors and Actuators*, 1988. pp. 301-313

74. Astie, S., A. Gue, E. Scheid, and J. Guillemet," Design of a low power SnO<sub>2</sub> gas sensor integrated on silicon oxynitride membrane". SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, 2000. pp. 84-88
75. Briand, D., S. Heimgartner, M. Gretillat, B. van der Schoot, and N. de Rooij," Thermal optimization of micro-hotplates that have a silicon island". JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 2002. pp. 971-978
76. Briand, D., A. Krauss, B. van der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Gopel, et al.," Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors". SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, 2000. pp. 223-233 UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI MODELIZATION, SIMULATION AND DESIGN OF MICRO-ELECTRO-MECHANICIZED SYSTEMS (MEMS) PRECONCENTRATORS FOR GAS SENSING Roser Inglés Bort ISBN:978-84-694-0327-3/DL:T-198-2011 20
77. Manginell, R., P. Ronald, G. Frye-Mason, R. Kottenstette, P. Lewis, and C. Wong. "Microfabricated planar preconcentrator". 2000. Cleveland.
78. Sabate, N., I. Gracia, J. Santander, L. Fonseca, E. Figueras, C. Cane, et al.," Mechanical characterization of thermal flow sensors membranes". SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL, 2006. pp. 260-266
79. Sabate, N., J. Santander, I. Gracia, L. Fonseca, E. Figueras, E. Cabruja, et al.," Characterization of thermal conductivity in thin film multilayered membranes". THIN SOLID FILMS, 2005. pp. 328-333
80. Ducso, C., E. Vazsonyi, M. Adam, I. Szabo, I. Barsony, J. Gardeniers, et al.," Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation". SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL, 1997. pp. 235-239
81. Gracia, I., J. Santander, C. Cane, M. Horrillo, I. Sayago, and J. Gutierrez," Results on thereliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors". SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, 2001. pp. 409-415

82. C.-J. Lu, E.T. Zellers, A dual-adsorbent preconcentrator for a portable indoor-VOC microsensor system, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3449–3457.
83. A. Rydosz, W. Maziarz, T. Pisarkiewicz, K. Domanski, P. Grabiec, A gas micropreconcentrator for low level acetone measurements, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 2640–2646, <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.05.012>.
84. J. Lee, M. Jung, S. Barthwal, S. Lee, S.-H. Lim, MEMS gas preconcentrator filled with CNT foam for exhaled VOC gas detection, *Biochip J.* 9 (2015) 44–49, <https://doi.org/10.1007/s13206-014-9106-y>.
85. B. Han, G. Wu, H. Wang, J. Wang, Micro-fabricated packed metal gas preconcentrator for low detection limit exhaled VOC gas measurements, *IEEE* (2017) 269–273, <https://doi.org/10.1109/3M-NANO.2017.8286278>.
86. J. Wang, N. Nunovero, Z. Lin, R. Nidetz, S. Buggaveeti, C. Zhan, K. Kurabayashi, W. H. Steinecker, E.T. Zellers, A wearable MEMS gas chromatograph for multi-vapor determinations, *Procedia Eng.* 168 (2016) 1398–1401, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.391>.
87. M.P. Tsakas, A.P. Siskos, P. Siskos, Indoor air pollutants and the impact on human health, chemistry, emission control. *Radioactive Pollution and Indoor Air Quality*, 2011, <https://doi.org/10.5772/18806>.
88. F. Ahmed, S. Hossain, S. Hossain, A.N.M. Fakhruddin, A.T.M. Abdullah, M.A. Z. Chowdhury, S.H. Gan, Impact of household air pollution on human health: source identification and systematic management approach, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 418, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0405-8>.
89. Creemer, J., W. van der Vlist, C. de Boer, H. Zandbergen, and P. Sarro. "MEMS Hotplates with TiN as a heater material". 2005.
90. Gotz, A., I. Gracia, C. Cane, and E. LoraTamayo, "Thermal and mechanical aspects for designing micromachined low-power gas sensors". *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING*, 1997. pp. 247-249
91. Barrettino, D., M. Graf, W. Song, K. Kirstein, A. Hierlemann, and H. Baltes, "Hotplatebased monolithic CMOS microsystems for gas detection and ma-

terial characterization for operating temperatures up to 500°C". IEEE JOURNAL OF SOLID-STATE CIRCUITS, 2004. pp. 1202-1207

92. Barrettino, D., M. Graf, S. Taschini, S. Hafizovic, C. Hagleitner, and A. Hierlemann, " CMOS monolithic metal-oxide gas sensor microsystems". IEEE SENSORS JOURNAL, 2006. pp. 276-286

93. Barrettino, D., P. Malcovati, M. Graf, S. Hafizovic, and A. Hierlemann, " CMOS-based monolithic controllers for smart sensors comprising micromembranes and microcantilevers". IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS I-REGULAR PAPERS, 2007. pp. 141-152

94. Voiculescu, I., R. McGill, M. Zaghoul, D. Mott, J. Stepnowski, S. Stepnowski, et al., " Micropreconcentrator for enhanced trace detection of explosives and chemical agents". IEEE SENSORS JOURNAL, 2006. pp. 1094-1104

95. Rossi, C., E. Scheid, and D. Esteve, " Theoretical and experimental study of silicon micromachined microheater with dielectric stacked membranes". SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL, 1997. pp. 183-189

96. Rossi, C., P. Temple-Boyer, and D. Esteve, " Realization and performance of thin SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> membrane for microheater applications". SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL, 1998. pp. 241-245

97. Astie, S., A. Gue, E. Scheid, L. Lescouzeres, and A. Cassagnes, " Optimization of an integrated SnO<sub>2</sub> gas sensor using a FEM simulator". SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL, 1998. pp. 205-211

98. Faglia, G., E. Comini, M. Pardo, A. Taroni, G. Cardinali, S. Nicoletti, et al., " Micromachined gas sensors for environmental pollutants". MICROSYSTEM TECHNOLOGIES, 1999. pp. 54-59 UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI MODELIZATION, SIMULATION AND DESIGN OF MICRO-ELECTRO-MECHANICIZED SYSTEMS (MEMS) PRECONCENTRATORS FOR GAS SENSING Roser Inglés Bort ISBN:978-84-694-0327-3/DL:T-198-2011 21

99. Guidi, V., G. Cardinali, L. Dori, G. Faglia, M. Ferroni, G. Martinelli, et al., " Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption microm-

achined silicon structure". *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, 1998. pp. 88-92

100. Aigner, R., M. Dietl, R. Katterloher, and V. Klee," Si-planar-pellistor: Designs for temperature modulated operation". *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, 1996. pp. 151-155

101. Lee, D.D., W.Y. Chung, M.S. Choi, and J.M. Baek," Low-power micro gas sensor". *SensorsAnd Actuators B-Chemical*, 1996. pp. 147-150

102. J. Wang, J. Ma, E.T. Zellers, Room-temperature-ionic-liquid coated graphitized carbons for selective preconcentration of polar vapors, *J. Chromatogr. A* 1609 (2020), 460486, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460486>.

103. R. Huang, M. Lu, P. Wang, Y. Chen, J. Wu, M. Fu, L. Chen, D. Ye, Enhancement of the non-thermal plasma-catalytic system with different zeolites for toluene removal, *RSC Adv.* 5 (2015) 72113–72120, <https://doi.org/10.1039/C5RA13604K>.

104. I. Lara-Ibeas, C. Megías-Sayago, A. Rodríguez-Cuevas, R. Ocampo-Torres, B. Louis, S. Colin, S. Le Calv'e, Adsorbent screening for airborne BTEX analysis and removal, *J. Environ. Chem. Eng.* (2019), 103563, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103563>.

105. I. Lara-Ibeas, C. Megías-Sayago, B. Louis, S. Le Calv'e, Adsorptive removal of gaseous formaldehyde at realistic concentrations, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020), 103986, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103986>.

106. X. Huang, Z. Huang, L. Zhang, R. Liu, Y. Lv, Highly efficient cataluminescence gas sensor for acetone vapor based on UIO-66 metal-organic frameworks as preconcentrator, *Sens. Actuators B Chem.* 312 (2020), 127952, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127952>.

107. M.-Y. Wong, W.-R. Cheng, M.-H. Liu, W.-C. Tian, C.-J. Lu, A preconcentrator chip employing  $\mu$ -SPME array coated with in-situ-synthesized carbon adsorbent film for VOCs analysis, *Talanta.* 101 (2012) 307–313, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.031>.

108. E.H.M. Camara, D'éveloppement d'un micro-préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace en phase gaz, 2009 (Accessed October 11, 2019), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00448980>.

109. R. Kalidoss, S. Umapathy, An overview on the exponential growth of non-invasive diagnosis of diabetes mellitus from exhaled breath by nanostructured metal oxide Chemi-resistive gas sensors and  $\mu$ -preconcentrator, *Biomed. Microdevices* 22 (2020) 2, <https://doi.org/10.1007/s10544-019-0448-z>.

110. M. Akbar, M. Restaino, M. Agah, Chip-scale gas chromatography: from injection through detection, *Microsyst. Nanoeng.* 1 (2015) 15039, <https://doi.org/10.1038/micronano.2015.39>.

111. G. Coelho Rezende, S. Le Calvé, J.J. Brandner, D. Newport, Micro photoionization detectors, *Sens. Actuators B Chem.* 287 (2019) 86–94, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.072>.

112. M.P. Van der Schee, N. Fens, P. Brinkman, L.D.J. Bos, M.D. Angelo, T.M.E. Nijsen, R. Raabe, H.H. Knobel, T.J. Vink, P.J. Sterk, Effect of transportation and storage using sorbent tubes of exhaled breath samples on diagnostic accuracy of electronic nose analysis, *J. Breath Res.* 7 (2012), 016002.

113. I. Horvath, P.J. Barnes, S. Loukides, P.J. Sterk, M. Hogman, A.-C. Olin, A. Amann, B. Antus, E. Baraldi, A. Bikov, A European Respiratory Society technical standard: exhaled biomarkers in lung disease, *Eur. Respir. J.* 49 (2017), 1600965.

114. Батурин О.В. Расчет течений жидкостей и газов с помощью универсального программного комплекса. Часть 3. Работа в программе Fluent/ О.В. Батурин, И.И. Морозов, В.Н. Матвеев – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2008. – 115с.

115. Использование программного пакета FLUENT для решения задач по газодинамике [Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. В. В. Бирюк, А. А. Горшкалев, Д. А. Угланов; - Электрон. текстовые и граф. дан. (8,65 Мбайт). - Самара, 2012.

116 Цизин, Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) [Текст] / Г.И. Цизин // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 11. – С.1135-1143.

117 Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа [Текст] / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, №1. – С. 41-67.

118 J. Namieśnik, A. Spietelun, L. Marcinkowski. Green Sample Preparation Techniques for Chromatographic Determination of Small Organic Compounds. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 6 (2015) 3. 215-219.

119 M. Phillips. Detection of volatile organic compounds in breath. Disease markers in exhaled breath. (2002) 219-231.

120 M. Phillips Method for the Collection and Assay of Volatile Organic Compounds in Breath. *Analytical Biochemistry*. 247 (1997) 2. 272-278.

121 Signik Das, Mrinal Pal. Non-Invasive Monitoring of Human Health by Exhaled Breath Analysis: A Comprehensive Review. *Journal of The Electrochemical Society*. 16 (2020) 3. N. 037562.

122 A. Amann, P. Spanel, D. Smith. Breath Analysis: The Approach Towards Clinical Application. *Mini Rev Med Chem*. 7 (2007) 2. 115-129.

123 A. Rydosz. Sensors for Enhanced Detection of Acetone as a Potential Tool for Noninvasive Diabetes Monitoring. *Sensors (Basel)*. 18 (2020) 7. P. 2298.

124 P. Španěl, D. Smith. Volatile compounds in health and disease. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*. 14 (2011) 5. P. 455-460.

125 M.E. O'Hara, S.O. 'Hehir, S. Green, C.A. Mayhew. Development of a protocol to measure volatile organic compounds in human breath: a comparison of rebreathing and on-line single exhalations using proton transfer reaction mass spectrometry. *Physiological Measurement*. 29 (2008) 3. P. 309-330.

126 T. Toyooka, S. Hiyama, Y. Yamada. A prototype portable breath acetone analyzer for monitoring fat loss. *J. Breath Res*. 7 (2013) 3. N. 036005.

127 V. Saasa, Th. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, Ch.-P. Liu, B. Mwakikunga. Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath foe Diabetes Diagnostic and Monitoring. *Diagnostics*. 8 (2018) 12. Doi: 10.3390/diagnostics8020012.

128 A. Rydosz. A negative correlation between blood glucose and acetone measured in healthy and type-1 diabetes mellitus patient breath. *J. Diabetes Sci. Technol.* 9 (2015). P. 881-884.

129 Гайтон А.К., Холл Д.Э. Медицинская физиология / А.К. Гайтон, Дж. Э. Холл / Пер. с англ.; под ред. Коробина. – М.: Логосфера, 2008. – 1296 с. ISBN 987-5-98657-6.

130 Фундаментальная и клиническая физиология: Учебник для студентов высших учебных заведений / Под ред. А.Г. Камкина и А.А. Каменского. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 1072 с. ISBN 5-7695-1675-5.

131 Физиология дыхания : учебно-методическое пособие для студентов медицинских вузов / А. С. Алексеева [и др.] ; под ред. В. Ф. Пятина ; Гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования "Самарский гос. мед. ун-т" М-ва здравоохранения Российской Федерации. – Изд. 3-е, доп. – Самара : АС-Дизайн, 2015. – 87 с. : ил., цв. ил.; 21 см.; ISBN 978-5-9905391-7-4

132 Исследование основных характеристик термоэлектрического охладителя и генератора: лаб. Практикум / В.Н. Белозерцев, С.О. Некрасова, Д.В. Сармин, Д.А. Угланов, А.А. Шиманов. – Самара: Изд-во СГАУ, 2015. – 76 с.; ISBN 978-5-7883-1063-3.

133 Техническая документация TES1-12705. [Электронный ресурс]: Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа: <https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12705.pdf>.

134 Техническая документация TES1-12706. [Электронный ресурс]: Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа: <https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12706.pdf>.

135 Техническая документация TES1-12708. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12708.pdf>.

136 Техническая документация TES1-12709. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12709.pdf>.

137 Техническая документация TES1-127010. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12710.pdf>.

138 Техническая документация TES1-127012. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12712-40.pdf>.

139 Техническая документация TES1-127012. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12712-50.pdf>.

140 Техническая документация TES1-06306. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-06306.pdf>.

141 Техническая документация TES1-06308. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-06308.pdf>.

142 Техническая документация TES1-19903. [Электронный ресурс]:  
Hebei I.T. (Shanghai) Co., Ltd. Режим доступа:  
<https://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-19903.pdf>.