

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ледяева Михаила Евгеньевича «Планарные микрофлюидные десорберы для газовой хроматографии» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.2. «Аналитическая химия»

Актуальность. Традиционная газовая хроматография предназначена для определения летучих соединений различных классов. Проблема повышения чувствительности детектирования была решена внедрением капиллярных колонок с высоким числом теоретических тарелок и применением масс-спектрометрических детекторов новых поколений. Однако современные требования для быстрого экологического контроля состава воздуха поставила задачу создания портативных приборов, включая газовые хроматографы. Отечественные портативные газовые хроматографы, которые могут эффективно использоваться на беспилотных летательных аппаратах, уже разработаны и сконструированы в Самарском государственном университете.

Однако, переход к портативности неизбежно приводит к уменьшению длины хроматографических колонок, а с ним и к снижению числа теоретических тарелок и, следовательно, к падению чувствительности. Возможным решением возникающей проблемы является концентрирование примесей воздуха на оборудовании также портативного уровня. Именно создание такого дополнения к портативному газовому хроматографу, названного «портативным планарным микрофлюидным термодесорбером, ПМД» стало целью предложенной к защите диссертационной работе, что подчеркивает не только актуальность работы, но и ее практическую значимость.

Научная и технологическая новизна. Впервые в РФ теоретически обоснован и практически (на лабораторному уровне) реализован вариант ПМД, обеспечивающий возможности непрерывного попеременного подключения двух микроэлектромеханических систем с трехкапиллярными газохроматографи-

ческими колонками при возможности сорбции при отрицательных (по шкале Цельсия) температурах.

Теоретическая и практическая значимость. В работе с использованием конечно-элементного моделирования было предположено, что трехкапиллярная структура должна обеспечить лучшие эксплуатационные характеристики с однокапиллярной системой. Таким образом, был предложен новый инструментарий, обеспечивающий проведение аналитического экологического контроля а) воздуха рабочей зоны; б) атмосферного воздуха; в) промышленных выбросов в автоматическом режиме. Это позволяет получить наиболее достоверные характеристики степени загрязнённости, и может быть использовано также в медицинских целях для неинвазивной диагностики заболеваний по контролю присутствия диагностических компонентов в выдыхаемом воздухе. Важно также, что вследствие высокого уровня автоматизации и устройство может быть использовано в условиях, при которых присутствие человека не желательно, или запрещено, кроме того ПМД может быть использован не только в тандеме с микрохроматографом, но и с обычным (макро) хроматографом, где размеры и энергопотребление не имеет значения.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современного высокоточного инструментального метода анализа — газовой хроматографии, с обработкой полученных результатов методами математической статистики, интерпретацией результатов.

Диссертация состоит из Введения, четырех глав основного текста, Заключение, Списка источников (т.е. Списка литературы). Работа изложена на 147 стр. текста, содержит 65 рисунков и 11 таблиц.

Во Введении обоснованы актуальность и степень разработанности предложенного направления исследования; сформулирована цель и задачи исследования, приведена информация о новизне, теоретической и практической значимости работы, изложены методология и методы исследования; приведены выносимые на защиту положения. Указана степень достоверности полученных результатов и выводов. Отмечено также, что диссертация соответствует п. 3.

Аналитические приборы, п. 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии, п. 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования, и п. 10. Анализ органических веществ и материалов паспорта научной специальности. Приведена информация о научных публикациях и об апробации работы на конференциях и симпозиумах. Отмечен личный вклад автора.

Глава I (Аналитический обзор) Первая глава посвящена обширному обзору литературы по тематике исследования. Обзор был написан хорошим научным языком, особенно, если учесть, что цитируемая литература (более 100 ссылок) была на английском языке, с большим количеством поясняющих рисунков. Глава закончена выводами, среди которых можно акцентировать отсутствие по литературным данным циклического варианта анализа и недостаточный контроль температурных режимов на стадии сорбции.

В Главе 2 (Исследование течения газа в микроканалах ПК (предконцентратора) планарных МТД (микрофлюидных термодесорберов) с применением конечно-элементного моделирования) вначале рассмотрены теоретические аспекты протекания газов в микроканалах. С учетом особенностей протекания газовых потоков, была исследована зависимость расчетных параметров массопереноса при заданных граничных условиях в зависимости от размеров конечных элементов при заданном сечении микроканала. Компьютерное моделирование позволило рассчитать параметры зависимости скоростей потока (известное как параболическая зависимость) в поперечном сечении канала от размеров сеточного элемента и выбрать оптимальные размеры конечных элементов моделирования в зависимости размеров микроканала.

Затем были решены аналогичные задачи для микроканалов, заполненных сорбентом Порапак-Q с диаметром частиц 0.12 мм с учетом вязкостных и инерционных потерь. Было установлено, что скорости потока для трехкапиллярных ПК в 1.6 раза выше, чем для монокапиллярных.

После решения указанных выше задач было изложено определение способа изготовления ПК на плоскости для планарного МТД. Выбор алюминиевого сплава АМГ-6 был обусловлен удовлетворительными теплофизическими свойствами,

простотой фрезерования и легкостью склеивания пластин между собой. Полученные образцы заполнялись сорбентом с использованием вакуумного насоса, кондиционировались 3 ч при 150°C.

Для конструирования нагревателя с необходимыми свойствами в работе были использованы пленочные нагреватели на полимидном скотче, обеспечивающие плотное прилегание к нагреваемой поверхности. А в качестве материала нагревателя был выбран алюминий, поверхностное сопротивление которого стабилизируется благодаря затруднению диффузии кислорода через образующуюся (после нескольких циклов нагревание – охлаждение) пленку оксида.

В Главе 3 (Электроника разрабатываемого планарного МТД) – впервые разработана электронная схема, реализующая возможность проведения пробоподготовки для определения сорбатов в автоматическом режиме за счет переключения полярности элемента Пельтье и написана управляющая программа, которая контролирует температурные режимы и циклы при проведении концентрирования и десорбции сорбата.

ГЛАВА 4 (Результаты газохроматографического анализа по концентрированию и десорбции о-ксилола с использованием разработанного планарного МТД) приведены результаты применения разработанного МТД, портативного газового хроматографа «ПИА» с термохимическим детектором с пределом детектирования 5×10^{-9} г/см³.

В результате исследований было подтверждено, что (как следовало из компьютерного моделирования) концентрация о-ксилола при прочих равных условиях оказалась на 33 % выше при использовании трикапиллярного ПК по сравнению с монокапиллярным.

Затем была предложен метод МТД, оснащенного двумя МЭМС-ПК, обеспечивающий работу устройства при сорбции при температуре $-10 \pm 0.03^\circ\text{C}$ и десорбции при $+85 \pm 1.0^\circ\text{C}$ в режиме непрерывного анализа на примере определения изопентана, пентана и ацетона как маркеров заболеваний при неинвазивной диагностике. Экспериментально было установлено, что коэффициенты концентрирования пентана и изопентана составили 47 и 44,

соответственно. При концентрировании ацетона этот коэффициент составил 47. При этом наивысшие коэффициенты получены при малых концентрациях исходных веществ в газовой смеси, а при росте концентрации в ней наблюдается снижение степени концентрирования, по мнению автора, вследствие неполной десорбции.

Сопоставление двух сорбентов, использованных при изготовлении МТД – Поропака-Q и Сагораск В рост концентрации сорбатов в исходной газовой смеси в использованных пределах (от 0.1 до 100.0 мг/м³) меньше сказывался на степени концентрирования. Более того, второй тип сорбента лучше проявил себя и в контроле постоянства результатов концентрирования в течение 300 циклов определения.

Приведенные материалы по конструированию МТД и экспериментальные результаты их апробации доказали состоятельность предложенной к защите диссертации и высокую технологическую значимость реализованных идей. При этом к работе имеется лишь несколько замечаний или даже предложений:

1. Для специалиста в хроматографии в работе приведено крайне малое количество хроматограмм, поэтому возникают такие вопросы:

- а) какова воспроизводимость времен удерживания в такой сложной системе?
- б) какова воспроизводимость ширины пика на половине высоты?
- в) как изменялись эти параметры в течение 300 циклов?

2. Автор утверждает о том, что при росте концентрации сорбатов в исходной смеси снижение степени концентрирования связано с неполной десорбцией сорбата. А почему не рассматривается идея о простом проскоке сорбата вследствие насыщения сорбента, что можно было бы проверить, включив в цепь концентрирования еще один концентратор?

3. При изложении текста с использованием уравнений не для всех формул приведены расшифровки использованных обозначений (см. уравнения 2.1, стр. 72, уравнения 2.4 - 2.6, стр. 74).

4. Куда делись рисунки 4.6, 4.8 и 4.9?

Тем не менее, сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Ледяева М.Е. выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация работа Ледяева М.Е. «Планарные микрофлюидные термодесорберы для газовой хроматографии» по актуальности решаемых задач, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор Ледяев М.Е. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.2. «Аналитическая химия».

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Профессор кафедры общей химии института фармации, химии и биологии
Белгородского государственного национального исследовательского университета,
д.х.н. (специальность 05.11.11 - хроматография и хроматографические приборы),
профессор

Дейнека Виктор Иванович

03.06.2025 г.

Адрес: 308015, Белгород, ул. Победы, 85

Телефон: +7 915 573 72 36

E-mail: deineka@bsuedu.ru

