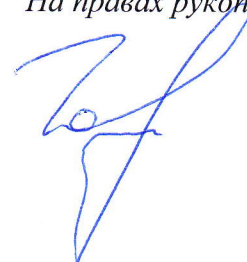


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»

На правах рукописи



Горюнов Максим Глебович

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ
СИСТЕМ**

02.00.02 - Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Платонов И.А.

Самара 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	7
1.1 Современные проблемы анализа газовых сред	7
1.2 Сенсоры и газовые анализаторы	21
1.3 Микрофлюидные системы в газовом анализе	28
Глава 2 Исследование аналитических возможностей газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок	51
2.1 Описание газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок	51
2.2 Результаты исследования аналитических возможностей газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок	53
Глава 3 Исследование возможности использования газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах	65
3.1 Описание газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки	65
3.2 Результаты исследования возможности использования газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах	68
Глава 4 Оценка аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем	77
4.1 Описание аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем	77
4.2 Результаты оценки аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем	82
4.2.1 Оценка аналитических и метрологических характеристик микротермохимического детектора при определении летучих компонентов в составе аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем	82

4.2.2 Оценка аналитических и метрологических характеристик АК на основе ГМС для определение предельных, непредельных а ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах	87
4.2.3 Оценка возможности использования АК на основе ГМС для анализа природного газа	93
Выводы	96
Список литературы	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: Основной тенденцией развития мониторинга газовых сред во всем мире является проведение анализов непосредственно на контролируемых объектах. Такой подход обусловлен возможным изменением состава газовых сред вследствие протекания различных процессов, в том числе возникающих при пробоотборе, транспортировке и пробоподготовке. Создание единичных мониторинговых постов, предназначенных для получения данных о качественном и количественном составе исследуемых объектов, не позволяет оперативно получать полную картину загрязнения воздушной среды, а использование большого количества аналитических приборов различного типа, в конечном итоге, выливается в огромную стоимость как самой системы, так и ее обслуживания. Другой важной задачей непрерывного оперативного мониторинга является анализ газовых сред на объектах химической промышленности, где присутствие человека может быть небезопасно.

Для решения этой проблемы актуальным является использование достижений технологий микрофлюидных, микроэлектронномеханических хроматографических систем и нанотехнологий с целью развития инструментального обеспечения анализа газовых сред и создания отечественных импортозамещающих портативных газохроматографических приборов для проведения оперативного и достоверного многоточечного on-line мониторинга воздушных и других газовых сред.

Целью данной работы является разработка методического и инструментального обеспечения для высокоскоростного on-line определения летучих соединений в газовых средах с использованием газохроматографических микрофлюидных систем

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Разработать способ создания газохроматографических микрофлюидных систем для разделения и концентрирования летучих соединений средствами газовой хроматографии;
2. Исследовать аналитические возможности газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок;
3. Исследовать возможность использования газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах;
4. Провести оценку аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем.

Научная новизна работы: Заключается в новом подходе к созданию приборов и устройств для анализа газовых сред методом газовой хроматографии на основе технологий

микрофлюидных систем, отличающихся миниатюризацией аналитической аппаратуры, а также возможностью предлагать новые оригинальные методические решения по сравнению с традиционными газохроматографическими комплексами. Впервые определены характеристики газохроматографических микрофлюидных систем и аналитического комплекса на их основе и показано что использование технологий микрофлюидных систем позволяет снизить габариты аналитических приборов, повысить экспрессность, чувствительность и точность проведения анализа с их использованием.

Практическая значимость:

Предложены новые методические и технические решения для газохроматографического анализа органических и неорганических газов с использованием микрофлюидных газохроматографических систем, отличающихся от известных возможностью дистанционного мониторинга объектов окружающей среды, обеспечением безопасности на химических производствах, нефтегазовой промышленности. Результаты диссертационной работы позволят создать новое поколение портативных аналитических приборов для анализа газовых сред, отличающихся уменьшенными габаритами, что позволит использовать их как в стационарных лабораториях, так и во внелабораторных условиях; характеризуемые повышенной экспрессностью анализа, уменьшенными энерго- и ресурсопотреблением; значительно сниженной стоимостью, высокой доступностью оборудования, а также возможностью эксплуатации в местах, где присутствие человека нежелательно, возможностью в автоматическом режиме обрабатывать и передавать информацию о состоянии анализируемого объекта, обеспечивать проведение измерений при непрерывном on-line мониторинге.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Новый подход к созданию хроматографических колонок и микротермодесорбера, заключающийся в формировании каналов на плоскости с использованием технологий микрофлюидных систем, обеспечивающих улучшение аналитических и метрологических характеристик определения летучих компонентов в газовых средах;
2. Результаты исследования аналитических возможностей газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок;
3. Обоснование использования микрофлюидных газохроматографических систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах;
4. Результаты оценки аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 14 работ из них 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и в 5 патентах РФ.

Апробация работы: Основные результаты докладывались на следующих научных конференциях: Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» Памяти профессора М.С. Вигдергауза (Самара, 2015 г.); Третьем Всероссийском симпозиуме с международным участием (Воронеж, 2014 г.); XIII Королёвских чтениях. Международной молодёжной научной конференции (Самара, 2015 г.); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017 г.); 30 International Symposium in Chromatography (Salzburg, Austria 2014 г.).

Личный вклад аспиранта заключается в том, что он активно принимал участие в постановке цели и задач настоящей работы, разработке методических и технических решений по реализации основных блоков газового микрофлюидного хроматографа. Автор провел поиск и анализ литературных данных по теме работы, принял активное участие в подготовке публикаций по теме исследования.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект № 4.6875.2017/8.9.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные проблемы анализа газовых сред

Интеграция России в мировое экономическое пространство, интенсивное развитие промышленности и таких приоритетных направлений, как мониторинг окружающей среды, системы жизнеобеспечения и защиты человека, экология и рациональное природопользование требуют ускорения развития передовых производственных и аналитических технологий, реализация которых неосуществима без надежного аналитического контроля производственных процессов и определения загрязнителей в окружающей среде. Одними из наиболее токсичных и потенциально опасных первичных загрязнителей являются летучие органические соединения (ЛОС) [1–3]. В международной практике обеспечения экологической безопасности определены списки приоритетных загрязнителей природной среды, которые для различных матриц (воздух, вода, почва и др.) содержат порядка 150 наименований наиболее опасных загрязнителей, постоянно встречающихся в различных объектах окружающей среды. Такие списки есть в США, странах Европейского Союза, но в России пока еще нет научно обоснованных – с точки зрения экологии, токсикологии, гигиены, клинической медицины и экоаналитики – перечней приоритетных загрязнителей окружающей среды, что затрудняет периодический и рутинный контроль за их содержанием в природных средах. Функцию таких списков в экоаналитической практике РФ выполняют гигиенические нормативы, согласно которым нормированию подлежат несколько тысяч токсичных веществ: в атмосферном воздухе населенных пунктов около 2000, в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий – порядка 3000, в поверхностных водах – 1500 и в почве около 100 [3-6].

В загрязнение воздушного бассейна основной вклад вносит промышленность, особенно в местах ее концентрации. Концентрация ЛОС, выделяющихся в воздух из природных источников, немногим более 1 мг/м^3 . Ежегодная техногенная эмиссия углеводородов составляет $3 \cdot 10^8$ т. в год, причем 50% этого количества обусловлено работой автотранспорта, около 15% составляет выделение углеводородов при сгорании жидкого топлива при работе ТЭС, порядка 30% приходится на сгорание твердого топлива и мусора. Причем, согласно данным материалов конференции ООН по окружающей среде [3, 7], Россия была отнесена к группе самых экологически неблагополучных стран.

Из арсенала аналитической химии для анализа токсичных загрязнителей используют наиболее эффективные и надежные методики, основанные на хроматографии, спектроскопии, электрохимии и их комбинации с ИК-Фурье спектроскопией, масс-спектрометрией, ЯМР-спектрометрией и комбинации гибридных методов. Универсальность

хроматографических методов, высокая чувствительность и селективность, широкие возможности разделения близких по свойствам веществ, экспрессность, возможность автоматизации и миниатюризации сделали газовую хроматографию (ГХ) одним из основных методов эколого-аналитического контроля.

Количественный хроматографический анализ микропримесей загрязняющих веществ осложняется также тем, что в большинстве своем анализируемые образцы представляют собой сложные многокомпонентные смеси. В области концентраций $10^{-4}\%$, наряду с основным веществом с содержанием 99%, максимально возможное число компонентов, содержащихся в следовых количествах, составляет 10000, и во многих случаях лишь несколько сотен из них поддаются индивидуальному обнаружению. В области концентраций $10^{-7}\%$, помимо основного компонента с содержанием 99,9%, возможное количество следовых примесей доходит до 10^6 , что в свою очередь значительно осложняет анализ. Также необходимо отметить, что реакционная способность ряда загрязняющих веществ, содержащихся в следовых количествах, крайне высока. Многие примеры указывают на то, что вещества, присутствующие в концентрации около $10^{-7}\%$, не могут быть сконцентрированы до $10^{-4}\%$, поскольку они обладают склонностью к разложению при более высоких концентрациях. Это вносит большие ограничения в возможности концентрирования микропримесей веществ различной химической природы, присутствующих в составе сложных смесей загрязнителей. Кроме того, следует учитывать, что концентрация устойчивых веществ, присутствующих в пробе в следовых количествах, часто бывает настолько низка, содержание реакционноспособных неустойчивых веществ настолько велико, что многие попытки манипулирования с пробой будут систематически приводить к получению ложного результата [8].

Согласно официальной статистике по данным Министерства природных ресурсов и экологии РФ [9] в список городов с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха включено 34 города с общим числом жителей 9,7 млн. человек, и эти списки далеко не полные (всего в исследовании участвовало 250 городов из различных субъектов РФ). Почти во всех городах, включенных в Приоритетный список в 2009 г., очень высокий уровень загрязнения связан со значительными концентрациями бенз(а)пирена и формальдегида, в 15 — с концентрациями диоксида азота, в 17 — взвешенных веществ, в 3 — фенола.

В Приоритетный список вошли 7 городов с предприятиями цветной и черной металлургии, 6 городов с предприятиями нефте- и газодобычи, нефтехимии. Во многих городах основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха вносят предприятия топливно-энергетического комплекса и автотранспорт. Загрязнение воздуха в Братске в 2009 г. достигло самого высокого уровня среди городов Приоритетного списка: средние

концентрации бенз(а)пирена и формальдегида составили 5–7 ПДК, диоксида азота – 2 ПДК. В Норильске формирование очень высокого уровня загрязнения обусловлено значительными выбросами диоксида серы, составляющими более 1,9 млн. т/год.

В 40 субъектах Российской Федерации из тех, где проводятся наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха, более 54% городского населения находится под воздействием высокого и очень высокого загрязнения воздуха. В 10 из этих 40 субъектов (Астраханская, Новосибирская, Омская, Оренбургская, Самарская области, Республика Хакасия, Хабаровский край, Чувашская Республика, города Москва и Санкт-Петербург – выделены в таблице зеленым цветом) воздействию высокого и очень высокого загрязнения воздуха подвержены более 75% городского населения, в том числе в Москве и Санкт-Петербурге – 100% населения. В Иркутской, Оренбургской, Ростовской, Самарской областях, Красноярском крае и Республике Башкортостан имеются 5–7 городов с таким уровнем загрязнения, в Свердловской области и Ханты-Мансийском автономном округе – Югра – 4 города.

В 36 субъектах Российской Федерации, где наблюдения проводятся только в 1–3 городах, в каждом из них наблюдался высокий и очень высокий уровень загрязнения воздуха. В 18 субъектах Российской Федерации есть города, в которых максимальная концентрация какого-либо вещества в течение года превышала 10 ПДК. В Иркутской и Сахалинской областях имеется по 3 таких города. Всего в России насчитывалось 27 таких городов.

Таблица 1. Приоритетный список городов РФ с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха в 2009 г.

№ п/п	Город	Субъект РФ	Вещества, определяющие высокий уровень загрязнения атмосферы
1	2	3	4
1	Ачинск	Красноярский край	Ф*, ВВ**, БП***,
2	Белоярский	Ханты-Мансийский автономный округ – Югра	Ф
3	Благовещенск	Амурская область	БП, Ф
4	Братск	Иркутская область	ВВ, NO ₂ , БП, Ф, HF
5	Екатеринбург	Свердловская область	NO ₂ , БП, ЭБ****, Ф
6	Зима	Иркутская область	NO ₂ , БП, Ф

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
7	Иваново	Ивановская область	БП, фенол, Ф
8	Иркутск	Иркутская область	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
9	Красноярск	Красноярский край	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
10	Курган	Курганская область	БП, сажа, Ф
11	Кызыл	Республика Тыва	ВВ, БП, Ф
12	Лесосибирск	Красноярский край	ВВ, БП, фенол, Ф
13	Магадан	Магаданская область	БП, Ф
14	Магнитогорск	Челябинская область	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
15	Минусинск	Красноярский край	БП, Ф
16	Нерюнгри	Республика Саха (Якутия)	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
17	Нижнекамск	Республика Татарстан	БП, Ф
18	Нижний Тагил	Свердловская область	БП, NH ₃ , фенол, Ф,
19	Новокузнецк	Кемеровская область	ВВ, NO ₂ , БП, Ф, HF
20	Норильск	Красноярский край	SO ₂ , NO ₂
21	Новочеркасск	Ростовская область	ВВ, БП, СО, Ф
22	Петровск-Забайкальский	Забайкальский край	БП
23	Радужный	Ханты-Мансийский автономный округ – Югра	Ф
24	Салехард	Ямало-Ненецкий автономный округ	Ф, БП
25	Саратов	Саратовская область	NO ₂ , БП, Ф
26	Селенгинск	Республика Бурятия	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
27	Ставрополь	Ставропольский край	БП, Ф
28	Тюмень	Тюменская область	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
29	Улан-Удэ	Республика Бурятия	ВВ, NO ₂ , БП, Ф

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
30	Уссурийск	Приморский край	ВВ, NO ₂ , БП
31	Чегдомын	Хабаровский край	ВВ, БП, Ф
32	Черногорск	Республика Хакасия	БП, Ф
33	Чита	Забайкальский край	ВВ, NO ₂ , БП, Ф
34	Южно-Сахалинск	Сахалинская область	ВВ, NO ₂ , БП, сажа, Ф

*Ф – формальдегид, **ВВ – взвешенные вещества, ***БП – бенз(а)пирен, ****ЭБ – этилбензол.

Согласно данным озвученным в Государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году», подготовленным с учетом экологических показателей, унифицированных с данными, используемыми в странах Евросоюза, и характеризующих взаимодействие экономических, экологических и социальных систем, сведения о степени загрязнения воздуха городов России, показывают, что уровень загрязнения атмосферы остается высоким. По результатам наблюдений, проведенных в 252 городах России, в городах с высоким и очень высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха проживает 55,1 млн. человек, что составляет 53% городского населения России [9].

Очевидно, что эффективность регулирования и контроля уровня загрязнения воздушных сред зависит от эффективности системы мониторинга объектов окружающей среды. Существующая система мониторинга окружающей среды предполагает многостадийность процесса, который включает в себя отбор пробы, транспортировку, пробоподготовку и концентрирование, непосредственный анализ. Современная хроматографическая аппаратура и средства обработки результатов анализа позволяют достаточно эффективно решать различные задачи. Однако главными проблемами количественного определения загрязняющих веществ в объектах природного и техногенного происхождения является пробоотбор и метрологическое обеспечение измерений. Погрешность этих операций составляет до 90% суммарной погрешности анализа. Пробоотбор может быть точным только при условии выбора параметров и режимов работы пробоотборных устройств динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим [8-12].

Сложность проблемы корректного определения загрязняющих веществ в объектах окружающей среды также обусловлена чрезвычайно низким уровнем их ПДК. Для

большинства нормируемых загрязнителей окружающей среды ПДК имеет размерность мг/м^3 , мг/л , мг/кг , что не всегда отвечает аналитическим возможностям аппаратуры. Совокупность указанных факторов обуславливает необходимость осуществления отбора, предварительной пробоподготовки и концентрирования [3, 7]. Основными методами при этом являются: жидкостная экстракция с последующим удалением растворителя; твердофазная экстракция и газовая экстракция (стриппинг), при этом выбор метода обусловлен индивидуальными свойствами компонентов, ожидаемым содержанием целевых компонентов в анализируемом образце и величиной предела обнаружения. Однако реализация практически всех из указанных методов приводит к возникновению дополнительных артефактов. Главными из них являются внесение в анализируемый образец посторонних примесей, неконтролируемые химические превращения и термическое разложение целевых компонентов. Значительный вклад в искажение аналитических результатов при этом вносит потеря микроколичеств контролируемых компонентов. Наибольшие потери ЛОС происходят при отделении органических растворителей, при концентрировании на сорбентах и других операциях пробоподготовки, а величина этих потерь может в конечном итоге составлять более 90%. Таким образом, необходимым является оценка адекватности градуировочных смесей анализируемым образцам, что позволяет обеспечить оптимальное сочетание допустимых погрешностей анализа и пробоподготовительных операций. Существующие методики определения летучих органических соединений в воздухе, как правило, предполагают сложный пробоотбор, включающий себя концентрирование. В атмосферном воздухе населенных мест, городском воздухе, воздухе рабочей зоны, жилых и административных зданий может содержаться до нескольких сот загрязняющих веществ различных классов, твердых частиц и аэрозолей, поэтому нет универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из загрязненного воздуха все вещества и концентрировать, при этом не допуская изменения состава пробы. В таблице 3 представлена характеристика основных способов пробоотбора, применяющиеся при анализе загрязняющих веществ в воздухе [7, 8, 13].

Анализ отобранных проб может быть правильным и точным только при условии количественного определения отклика прибора на ввод известного количества анализируемого вещества [10, 11, 15-18]. Использование средств контроля правильности результатов анализов, а также средств, необходимых для получения и использования градуировочных зависимостей между значениями аналитических сигналов и содержаниями компонентов (чаще всего – элементов, соединений) является одним из необходимых условий эффективной эколого-аналитической деятельности. Кроме того, на этапе пробоподготовки неизбежна потеря целевых компонентов, которая в отдельных случаях может достигать 70-

90%, а эффективность исполнения большинства процедур во многом зависит от квалифицированности персонала.

Таблица 2. Методы отбора пробы при анализе загрязняющих веществ в воздухе

Метод отбора	Сущность метода	Достоинства	Недостатки	Рекомендуемая область применения
1	2	3	4	5
Контейнеры	Заполнение воздухом предварительно вакуумированного контейнера	Простота, многообразие контейнеров, возможность прямого ГХ анализа	Сорбция микропримесей на стенках, химическое взаимодействие с материалом контейнера, возможность артефактов, относительно узкий круг определяемых веществ	Анализ газов и низкокипящие ЛОС
Абсорбция	Поглощение примесей загрязняющих веществ растворами	Широкий спектр анализируемых веществ, упрощение пробоподготовки	Разбавление пробы, понижение точности анализа в результате испарения растворителя, потери целевого вещества, низкая степень концентрирования, невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц	Анализ широкого спектра загрязнителей (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Криогенное улавливание	Вымораживание примесей при пропускании воздуха через ловушку с сорбентом или инертным материалом при температурах ниже T кипения аналитов	Высокая эффективность извлечения газов и легких примесей, возможность концентрирования реакционноспособных веществ	Конденсация влаги и образование аэрозолей	Анализ газов и ЛОС

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Адсорбция	Аспирация пробы через трубку с сорбентом	Высокая степень извлечения примесей, получение представительной пробы	Трудность десорбции. Возможность артефактов	Определение любых соединений (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Хемосорбция	Улавливание веществ за счет химических реакций между аналитами и химическим веществом, нанесенным на сорбент	Селективное улавливание примесей, высокая надежность идентификации целевых компонентов	Возможность побочных реакций, трудности извлечения аналита из ловушки	Идентификация приоритетных загрязнителей
Пассивный пробоотбор	Поглощение загрязняющих веществ из воздуха вследствие свободной диффузии через стабильный слой воздуха (диффузионные дозиметры) или через мембрану (проницаемые дозиметры)	Миниатюрность, экономичность, простота, и удобство в работе	Ограниченный круг анализируемых соединений	Мониторинг загрязнений воздуха рабочей зоны
Фильтрование	Улавливание загрязнителей фильтрами из стекловолокна, керамики и полимерных материалов	Улавливание твердых частиц и аэрозолей	Не задерживаются газы и пары	Анализ аэрозолей и ЛОС, адсорбированных на твердых частицах
Комбинация фильтра и адсорбента	Пропускание пробы через систему: фильтр-адсорбент	Представительная проба. Хорошее извлечение	Трудность десорбции	Анализ сложных проб, ЛОС, твердые частицы, ПАУ, ПХБ

В работах [7, 8] проведен анализ источников ошибок в процессе пробоподготовки и определения загрязняющих веществ. На рисунке 1 представлена диаграмма затрат времени в процессе анализа. На рисунке 2 представлены источники аналитических ошибок и их вклад в суммарную погрешность анализа. Как видно из представленных данных, этап пробоподготовки является наиболее трудоемким и вносит наибольший вклад в суммарную ошибку анализа.

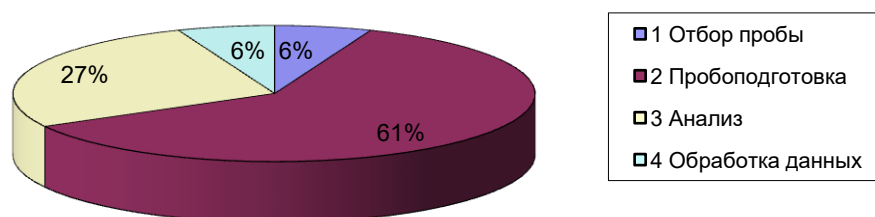


Рисунок 1. Затраты времени в процессе анализа

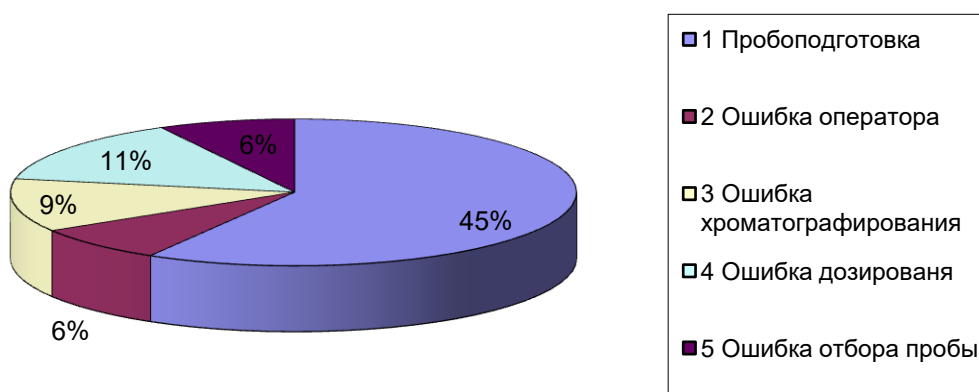


Рисунок 2. Источники аналитических ошибок

Очевидно, что выполнение указанных аналитических приемов невозможно без внесения дополнительных артефактов, значительно искажающих результат измерения анализируемых соединений. В Российской Федерации действует значительное число

стандартизированных методик определения концентраций летучих органических загрязнителей в различных объектах окружающей среды - основным аналитическим методом при этом является газовая хроматография, поскольку другие методы не позволяют разделить и идентифицировать подобные смеси, вследствие схожести физико-химических свойств компонентов. Во всех методиках для количественного определения микропримесей анализируемых компонентов используют абсолютную градуировку детектора по стандартным смесям, при этом варианты проведения градуировки достаточно многообразны [2, 7, 14].

Оценивая совокупную погрешность анализа, осуществляемого по традиционной схеме [19], где на каждом этапе весомый вклад вносят случайные погрешности и человеческий фактор, в результате чего суммарная погрешность анализа может достигать 90%, очевидна необходимость разработки системы непрерывного дистанционного on-line мониторинга, введение которой позволило бы автоматизировать процесс эколого-аналитических измерений, осуществлять измерения в динамическом режиме, исключая возможность фальсификации. Обобщение многолетних исследований, проводимые в Российской Федерации, США, Японии, Германии, Италии ведущими научными коллективами, специализирующимися в этой области, позволяют сделать заключение о том, что решение данной проблемы невозможно без создания новых аналитических технологий, а также технических средств, привлечения подходов и методов из арсенала различных областей науки и техники: химии, физики, математики, микроэлектроники, вычислительной техники и т.д., поскольку только такой системный подход делает возможным создание «умных» приборов, объединяющих в себе передовые мировые технологии.

В эколого-аналитическом контроле часто возникают ситуации, когда анализ в лаборатории невозможен или не имеет смысла, поскольку либо результаты должны быть получены в режиме реального времени, либо велика вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке. В этом случае возникает необходимость в проведении внелабораторного анализа, который требует использование методик, включающих минимум операций, громоздкого оборудования, реактивов, посуды и других аксессуаров.

При внелабораторном анализе экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов [20], во внелабораторных условиях часто используют более простые и дешевые приборы, однако метрологические характеристики методик внелабораторного анализа нередко уступают соответствующим характеристикам лабораторного анализа. По мере совершенствования методического и инструментального обеспечения внелабораторного анализа эта разница уменьшается, но остаются задачи, решаемые лишь в условиях хорошо оснащенной стационарной лаборатории.

В последнее время потенциал внелабораторного анализа существенно вырос, что обусловлено общим научно-техническим прогрессом. Одни из путей развития внелабораторного анализа является использование подвижной, легко перемещаемой лаборатории, которая может располагаться в автомобиле, на катере, в вагоне поезда. В подобной лаборатории могут быть использованы приблизительно те же приборы и методы что и в стационарной, однако при их выборе следует учитывать возможную тряску, вибрацию, запыленность, а также ограничения в площади размещения и их энергообеспечения [21]. Например, тест-методы не требуют специальных инструментальных средств, чувствительных к вибрации и тряске, но при этом имеют ограничения по метрологическим показателям. В последнее время вследствие повышения надежности и миниатюризации аналитического оборудования во внелабораторной практике находят применение такие методы как хроматография, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и др. Предпочтительными, если не единственными, применимыми аналитическими методами для мобильных лабораторий на самолетах, вертолетах и аэростатах являются дистанционные, основанные на поглощении и рассеянии различных видов излучения.

Особым видом средств внелабораторного анализа являются станции и посты, решающие в первую очередь задачи непрерывного контроля объектов окружающей среды, чаще всего нацеленные на анализ городского воздуха.

Еще одно направление внелабораторного анализа - это использование средств дистанционного анализа, например лидаров (англ. аббревиатура Light Identification Detection and Ranging) на автомобилях или закрепленных в местах активных выбросов промышленных отходов. Для этой цели используют, прежде всего, спектроскопические методы, например, диодные лазеры, позволяющие избирательно определять многие газы.

Кроме того важным направлением внелабораторного анализа является не инвазивная диагностика функционального нарушения здоровья, которая заключается в том числе в анализе выдыхаемого воздуха. Первые публикации такого рода научных работ появились в 80-х года XX века. Эти исследования были посвящены изучению воздействия загрязнений внешней среды на человека. Во время проведения клинических испытаний у пациентов отбирали кровь и выдыхаемый воздух и сравнивали, какой из методов анализа наиболее эффективный для данных целей. Анализ выдыхаемого воздуха был определен как эффективный метод анализа. [22]

В таблице 3 представлены неорганические вещества, содержащиеся в выдыхаемом воздухе.

Таблица 3. Неорганические вещества в выдыхаемом воздухе

Вещество	Концентрация	Механизм образования	Источник
Кислород	16%	Окислительный дыхательный взрыв при фагоцитозе	[23]
Диоксид углерода	>4%	Сгорание в организме углеводов и жиров	[24]
Монооксид углерода	>2%	Побочный продукт метаболизма гемоглобина, миоглобина и других гемсодержащих белков	[25]
Оксид азота (NO)	10-100 ppb	Образуется в результате оксидативного стресса, связан с повышением активности NO - синтазного механизма	[25,26]
Аммиак	>1 ppm (833 ppb)	Катаболизм аминокислот и распад других азотосодержащих соединений в тканях (желудочно-кишечный тракт, скелетная мускулатура, почки, легкие)	[27, 28]
Пероксид водорода	>1 ppm	Супероксид-анион O_2^- дисмутирует в пероксид водорода либо спонтанно, либо посредством супероксид дисмутаза	[29]

Как видно из таблицы основными эндогенными неорганическими веществами, входящие в состав выдыхаемого воздуха являются : кислород, углекислый газ, угарный газ, оксид азота (NO), аммиак, пероксид водорода [30].

Было установлено, что оксид азота (NO) является биологическим медиатором, который образуется в организме из трех синтаз оксида азота (NO), которые преобразует L-аргинин в L-цитруллин и NO в присутствии кислорода и ряда других соединений [31]. Так же было установлено, что аммиак может образовываться в ротовой полости, чему способствует бактериальное разложение белка в кишечнике. Сам метаболизм начинается в печени, где аммиак превращается в мочевины, которая затем выводится из организма вместе с мочой, при этом некоторая часть аммиака попадает в выдыхаемый воздух [32].

В целом содержание неорганических веществ в выдыхаемом воздухе зависит от употребляемой пищи, вредных привычек, окружающей среды и других факторов и соответственно может меняться со временем.

В таблице 4 приведены органические вещества эндогенного происхождения в выдыхаемом воздухе.

Таблица 4. Органические вещества в выдыхаемом воздухе

Вещество	Концентрация	Механизм образования
1	2	3
Ацетон	477 ppb (0-1 ppm)	Декарбоксилирование ацетоацетата и дегидрирование изопропанола
Изопрен	106 ppb (50-200 ppb)	Разложение диметилаллилдифосфата
Метанол	461 ppb	Анаэробная ферментация кишечных бактерий
Этанол	112 ppb	Анаэробная ферментация кишечных бактерий; Ферментативное расщепление сахаров
Пропанол	18 ppb	Анаэробная ферментация кишечных бактерий
Метан	2-10 ppm	Гидрирование диоксида углерода метаногенами
Этан	0-10 ppb	Перекисное окисление полиненасыщенных жирных кислот
Пентан	0-10 ppb	Перекисное окисление полиненасыщенных жирных кислот
Ацетальдегид	22 ppb	Окисление этанола

Основными органическими веществами, содержащимися в выдыхаемом воздухе, согласно исследованию [32], являются ацетон, изопрен, этанол, метанол, пропанол и ацетальдегид.

В результате множественных исследований были определены вещества, являющиеся биомаркерами функционального нарушения здоровья. Изопрен – биомаркер синтеза холестерина. Холестерин образуется в основном в ночное время. Средняя

концентрация изопрена в выдыхаемом воздухе составляет 100 ppb. Концентрация изопрена в выдыхаемом воздухе повышается также при физических нагрузках, заболеваниях сердца, раке легких и раке груди [33].

Н-пентан– биомаркер повышения активности свободных радикалов при некоторых заболеваниях. Пентан – это продукт перекисного окисления n- полиненасыщенных жирных кислот, и он подвергается разложению под действием энзимов цитохрома P450. Концентрация пентана в выдыхаемом воздухе увеличивается при таких заболеваниях как рак груди, острый инфаркт миокарда, шизофрения и ревматоидный артрит [34].

Ацетон образуется в печени в результате перекисного окисления липидов и цикла Кребса. Концентрация ацетона у больных диабетом повышается до 1,8 ppm по сравнению со здоровыми людьми 300-900 ppb [35,36].

С помощью определения концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе можно проводить мониторинг образа жизни людей, так как его концентрация является индикатором сжигания жиров в организме человека. Как правило, для таких исследований используются специально разработанные анализаторы, примеры которых также представлены в работе [35].

Рак легких нельзя определить по концентрации конкретного вещества. При этом заболевании изменяется концентрация нескольких веществ [36-38]. Так, например, согласно работе [36], повышается концентрация этанола, ортоксилола, этилбензола, гексана и других веществ. В общем случае увеличивается концентрация алканов, ароматических соединений и спиртов.

Состояние после операции на сердце определяется такими биомаркерами, как пентан, изопрен и ацетон. Их концентрации изменяются в течение времени после операции. При этом концентрация ацетона увеличивается, концентрация изопрена уменьшается, концентрация пентана уменьшается. Так концентрация ацетона по прошествии 5 мин после операции составляет 32,4 нмоль/л, а после 120 мин – 28,4 нмоль/л, аналогичные показатели для пентана составляют 0,18 нмоль/л и 0,13 нмоль/л, а для изопрена 5,75 нмоль/л и 3,14 нмоль/л [39].

1.2 Сенсоры и газовые анализаторы

Все более распространено использование малогабаритных, переносимых приборов и устройств с автономным питанием и упрощенной системой градуирования, в том числе миниприборы краманных размеров. К ним относятся:

- 1) тест-системы;
- 2) сенсоры;

- 3) портативные спектральные приборы;
- 4) портативные газоанализаторы;
- 5) портативные хроматографы.

Широкие возможности имеют химические сенсоры, в настоящее время в основном газовые. Они обычно позволяют оценивать содержание одного данного газа в воздухе, в производственной газовой смеси или концентрацию газовой смеси в каком-либо чистом газе. Комбинации неселективных газовых сенсоров, обеспеченные системой математической обработки их сигналов («электронные, или искусственные носы») удачно решают задачи распознавания образов, например запахов.

Еще одна группа средств для внелабораторного анализа – химические и биологические тест-системы, наборы тест-средств. Эти средства могут быть самыми разнообразными по механизму действия, их объединяет простота использования, относительная дешевизна, возможность одновременного использования. Разработано множество индикаторных бумаг, многие из которых основаны на цветных реакциях функциональных групп, привитых на целлюлозу. Другая группа тест-систем основана на использовании пенополиуретана, на который без химической прививки наносятся аналитические реагенты, способные менять свою окраску, либо ферменты.

Внелабораторные методы анализа чаще всего являются инструментальными. Современные технологии позволяют сделать электронную и механическую части приборов достаточно миниатюрными и надежными, так что возможности создания портативной аппаратуры за два последних десятилетия существенно возросли. Если в настоящее время портативные приборы занимают менее 5% объема рынка аналитических приборов, то можно в течение 10 лет ожидать увеличения доли этих приборов до 15-20% объема рынка (в стоимостном выражении) [40]. При этом, очевидно, возрастет вклад полностью автоматических приборов.

Газовые сенсоры представляют собой миниатюрные, в том числе микроэлектронные, устройства, предназначенные для сбора информации о химическом составе газовой фазы путем преобразования «химического» отклика в электрический сигнал.

В настоящее время для анализа газов используют следующие основные типы сенсоров [41]:

- электрохимические на основе загущенных и твердых электролитов;
- оптические NDIR сенсоры, основанные на определении поглощения инфракрасного (ИК) излучения газами с использованием недисперсионного ИК-метода (NDIR);

- металлооксидные полупроводниковые сенсоры, измеряющие изменение проводимости металлоксидного нанокристаллического полупроводникового материала при хемосорбции молекул газа-аналита;
- термокаталитические (калориметрические) сенсоры, определяющие концентрацию аналита по тепловому эффекту реакции его каталитического окисления кислородом воздуха;
- пьезоэлектрические сенсоры, измеряющие массу адсорбированного газа по сдвигу резонансной частоты пьезорезонатора с нанесенным селективным сорбентом;
- сенсоры на основе МДП (металл/диэлектрик/полупроводник) структур со слоем палладия, предназначенные для определения низких концентраций водорода и водородсодержащих газов;
- сенсоры на основе МДП структур со слоем твердого электролита или селективных сорбентов, позволяющих расширить набор газов, определяемых с помощью МДП сенсоров;
- сенсоры емкостного типа для определения концентрации полярных газов, в первую очередь паров воды; абсорбция таких газов слоем диэлектрика ведет к изменению емкости структуры металл-диэлектрик-металл (МДМ).

В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры широко используются для анализа газов. Принцип их действия основан на изменении проводимости полупроводникового газочувствительного слоя при химической сорбции на поверхности полупроводника газов-доноров (различные горючие газы, включая метан, пропан, пары бензина, СО, аммиака, сероводорода и др.) или акцепторов электронов (озона, оксидов азота, хлора, фтора). Порог определения зависит от определяемого газа и составляет примерно 1 ppm для СО, 10 ppm для метана и пропана, существенно менее 1 ppm для оксидов азота и озона, несколько ppm для аммиака. Верхний порог, при котором целесообразно использовать полупроводниковые сенсоры, равен примерно 0,5 нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР). Сенсоры миниатюрны и долговечны, выдерживают как высокие (более 100 С), так и низкие (вплоть до криогенных) температуры. Материалы, из которых изготовлены сенсоры, выдерживают при необходимости длительное хранение. Основным недостатком полупроводниковых газовых сенсоров является их невысокая селективность. Однако они обладают высокой чувствительностью и низкой стоимостью.

Наиболее перспективным представляется развитие газовых сенсоров в направлении их удешевления, повышения автономности (снижения энергопотребления) и улучшению временной стабильности и воспроизводимости показаний, в том числе в условиях меняющейся влажности. Также большое внимание должно уделяться повышению селективности сенсоров и понижению концентрационного порога определения.

Возможности портативных приборов уступают возможностям лабораторных приборов главным образом не из-за инструментальной части, а из-за трудностей пробоподготовки во внелабораторных условиях. Несмотря на то что принципы действия лабораторных и портативных приборов для химического анализа обычно одни и те же, существует ряд дополнительных требований и предпочтений, связанных с мобильностью приборов данного класса. Приборы должны быть снабжены корпусами с повышенной устойчивостью к внешним воздействиям (по нормам Европейского Союза соответствовать стандарту IP-54), а также быть снабжены соответствующей упаковкой, обеспечивающей возможность удобной и безопасной транспортировки прибора, аксессуаров и расходных материалов. Портативные приборы должны быть снабжены автономными источниками питания, которые часто встраивают непосредственно в корпус прибора, но иногда применяют и выносные источники питания. Наиболее трудно выполнимое требование к портативным приборам - возможность самотестирования и подкалибровки приборов вне лаборатории.

Среди портативных спектральных приборов наибольшее распространение получили портативные колориметры. Они позволяют оперативно определять концентрации многих неорганических и органических веществ и некоторые суммарные параметры, например фенольный индекс или остаточный активный хлор, с помощью цветных реакций, а также по мутности в турбидиметрическом режиме (например, осаждая сульфат с помощью солей бария или калий с помощью тетрафенилбората натрия). С помощью колориметров определяют также цветность и мутность воды. Среди геохимиков считается, что «живая мутность» это показатель, который может быть определен только на месте отбора пробы, т.е. только внелабораторным путем, так как требования к консервации пробы не определены.

Портативные газоанализаторы обычно представляют собою приборы прямоугольного дизайна, снабженные наплечным ремнем или другими устройствами для переноски, их масса не превосходит 3-5 кг. При этом газоанализаторы, предназначенные для анализа воздуха, не требуют специальных заборных устройств, а приборы, ориентированные на топочные отходящие газы, снабжаются специальными заборными штангами. Основной отличительной чертой газоанализаторов является используемый в них метод детектирования, поскольку именно он определяет основные метрологические и эксплуатационные характеристики газоанализаторов: круг определяемых компонентов, диапазон определения, стабильность работы и проч.

Портативные газоанализаторы можно условно классифицировать по принципу действия [40]:

- 1) Инфракрасные газоанализаторы

Работа таких газоанализаторов основана на прямом определении интенсивности поглощения ИК-излучения молекулами определяемых компонентов. Ключевыми элементами этого детектора являются источник ИК-излучения, приемник ИК-излучения и интерференционный фильтр, установленные в камере. Газ прокачивается или диффундирует в камеру; если в газе присутствуют компоненты, поглощающие на контролируемой длине волны, интенсивность излучения, попадающего в приемник, соответственно уменьшается. Концентрация компонента определяется по уменьшению интенсивности излучения, прошедшего через пробу. Достоинствами ИК-датчика являются стабильность, длительный срок службы, возможность селективного определения метана, возможность определений в бескислородной среде, датчик используется в переносных и стационарных приборах. В зависимости от длины измерительной камеры ИК-датчик имеет диапазон определений от единиц мг/м³ до 100% об. Ограничения в применении ИК-датчиков связаны с уникальностью спектров поглощения отдельных компонентов [42,43].

2) Термокаталитические газоанализаторы

Принцип их действия основан на каталитическом окислении определяемых компонентов кислородом воздуха и определении количества выделившегося при этом тепла, которое пропорционально определяемой концентрации. Детектор состоит из двух элементов: определительного (каталитически активного) и сравнительного, включенных в мостовую схему. На определительном элементе, покрытом катализатором, при нагревании (>300 °С) происходит каталитическое окисление компонентов, что приводит к повышению температуры и, следовательно, сопротивления элемента. На сравнительном элементе реакции не происходит, и его сопротивление не изменяется. В результате этого происходит разбаланс мостовой схемы и возникновение сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента. Сравнительный элемент по своим характеристикам и конструкции аналогичен определительному и отличается только отсутствием каталитического покрытия. Этот элемент служит для компенсации влияния на результаты определения изменения параметров окружающей среды (температуры, давления и пр.). Их область применения ограничивается горючими газами, и они фиксируют тепловыделение от сгорания газа на катализаторе. Такие приборы не очень чувствительны, однако характеризуются большим динамическим диапазоном и хорошей воспроизводимостью. Достоинствами термокаталитических газоанализаторов являются линейность градуировочной характеристики; широкий круг определяемых компонентов, включающий практически все углеводороды, а также водород; незначительное влияние параметров окружающей среды; невысокая стоимость. К числу недостатков следует отнести падение (и

даже полную потерю) чувствительности из-за «отравления» катализатора некоторыми веществами.

3) Полупроводниковые газоанализаторы

Действие основано на измерении уменьшения сопротивления чувствительного элемента в результате взаимодействия его поверхности с определяемым компонентом. Обычно полупроводниковый датчик состоит из спеченной металлооксидной пленки, помещенной на алюминиевой трубке, которая окружает нагреваемую спираль. Покрытая оксидом трубка соединена с двумя золотыми электродами. Чувствительный элемент нагревают до 250-350 °С. При взаимодействии определяемого компонента с оксидным покрытием сопротивление между электродами уменьшается. Сигнал полупроводникового датчика имеет логарифмическую зависимость от концентрации, что увеличивает погрешность определения и сужает диапазон определяемых концентраций. Кроме того, на работу этих устройств влияют температура, влажность, концентрация кислорода [44].

4) Электрохимические газоанализаторы

Электрохимические газоанализаторы предназначены для определения содержания и в воздухе токсичных компонентов и кислорода. В этих анализаторах используют амперометрические детекторы, принцип действия которых заключается в определении тока, возникающего в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей в ячейке прибора при появлении в ней определяемого компонента.

Электрохимические газоанализаторы являются наиболее распространенными и широко используются для определения токсичных неорганических и некоторых органических веществ (таких как метанол и формальдегид), а также кислорода. К их достоинствам относятся селективность, стабильность, низкое энергопотребление [45].

5) Фотоионизационные газоанализаторы

Работа фотоионизационного прибора основана на определении тока, вызванного ионизацией газов и паров фотонами, излучаемыми источником вакуумного ультрафиолетового излучения. Излучение выходит в ионизационную камеру, где установлены два электрода, один из которых соединен с источником питания, а другой с электрометром. В ионизационную камеру подается проба. Под действием излучения компоненты с энергией ионизации, меньшей энергии фотонов, испускаемых ВУФ-лампой, ионизируются. В ионизационной камере протекает ток, величина которого пропорциональна концентрации ионизированного вещества. При этом компоненты чистого воздуха, а именно кислород, азот, аргон, метан, оксид и диоксид углерода, имеющие более высокие потенциалы ионизации, не ионизируются.

Фотоионизационные газоанализаторы используют для определения в воздухе паров углеводородов нефти и нефтепродуктов, органических растворителей (сольвента, уайт-спирита, ацетона и проч.), алифатических (кроме метана, этана и пропана), ароматических и непредельных углеводородов, хлоралкенов (винилхлорида, три- и тетрахлорэтилена), спиртов (кроме метанола), альдегидов (кроме формальдегида) и кетонов, сложных эфиров, сероуглерода и других соединений, потенциал ионизации которых ниже энергии излучаемых фотонов. Данные приборы являются неселективными, результаты определений соответствуют суммарной концентрации компонентов, присутствующих в анализируемой пробе. Достоинствами фотоионизационных газоанализаторов являются высокая чувствительность, быстрдействие, устойчивость к концентрационным перегрузкам, стабильность, длительный срок службы, отсутствие влияния температуры окружающей среды, неограниченный срок хранения. К недостаткам следует отнести неселективность и зависимость от влажности анализируемого воздуха [45].

б) Пламенно-ионизационные газоанализаторы

Работа пламенно-ионизационного детектора (ПИД) основана на определении тока, возникающего в результате ионизации молекул определяемых компонентов водородным пламенем. ПИД позволяет определять содержание любых органических компонентов. При сгорании в водородном пламени органические молекулы образуют положительно заряженные ионы, которые под действием напряжения, приложенного к электродам, установленным в детекторе, формируют токовый сигнал, пропорциональный концентрации определяемых компонентов.

Достоинствами ПИД являются стабильность, высокая чувствительность и широкий линейный диапазон определения. Эти газоанализаторы позволяют определять концентрации органических соединений в диапазоне от мг/м^3 до единиц объемных процентов. Недостатками приборов являются использование водорода и необходимость нагрева датчика чтобы предотвратить конденсацию паров воды, образующейся при горении водорода.

Несмотря на обилие моделей газовых и жидкостных хроматографов на современном рынке, выбор портативных хроматографов ограничен. К сожалению, отечественные серийно выпускаемые газовые хроматографы, в отличие от ведущих аналитических фирм мира (Agilent Technology (США), Shimadzu (Япония), Varian (США)), не имеют в своем ассортименте детектора по теплопроводности, обеспечивающего удовлетворительную работу с капиллярными колонками различной геометрии, а соответственно не могут развиваться в сторону миниатюризации и проведения экспресс-анализов. Наибольшее распространение в России получили газовые хроматографы серии ЭХО, предназначенные для проведения оперативных качественных и количественных анализов широкого класса

органических веществ в газообразных или жидких пробах в лабораторных и полевых условиях.

1.3 Микрофлюидные системы в газовом анализе

История микрофлюидики начинается с начала пятидесятих годов прошлого века, когда были созданы устройства, обеспечивающие дозирование жидкости в нано- и саубнанолитровых диапазонах, в дальнейшем, данные устройства нашли применение в создании современных струйных принтеров [46]. С точки зрения движения вещества внутри микроканалов субмиллиметрового сечения, классической является статья, опубликованная в 1979 году, в которой рассмотрен газовый хроматограф, созданный на плоскости кремниевой пластины [47]. Первый жидкостный хроматограф, колонка которого была изготовлена по технологии анодного сращивания стекла и кремния, был описан в статье опубликованной в 1990 году Мансом и сотрудниками [48]. В конце 80-х годов прошлого столетия были созданы первые микроклапаны [49] и микронасосы [50] на основе технологий плазмохимического травления кремния. Все вышеперечисленные устройства являются примерами микрофлюидных систем, позволяющих точно контролировать потоки вещества, при обеспечении миниатюризации размеров системы.

Концепция «микроаналитических систем» (МАС) или «micro-Total Analysis System» (μ -TAS), предложенная А.Мансом в 1989 г. [51], на первом этапе сводилась к интеграции всех стадий аналитического цикла на кремниевом микрочипе с разветвленной системой каналов, в которых должна осуществляться предварительная подготовка пробы, разделение и последующее детектирование. К достоинствам подобных приборов можно отнести: малый объем анализируемых проб; малый расход реагентов; сокращение времени проведения анализа за счет ускорения аналитических реакций и транспорта реагентов; возможность встраивания микрочипов в существующие аналитические системы со сложной архитектурой; простоту и высокую воспроизводимость микрочипов при изготовлении; компактность, относительно небольшую стоимость и возможность массового производства.

Значительные успехи в развитии МАС прямо связаны с прогрессом в области микроэлектромеханических систем (МЭМС), или Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Это междисциплинарное направление, ориентированное на массовый выпуск миниатюрных механических структур, устройств и систем, берет свое начало с середины 80-х годов XX века, а настоящее время оно выделилось в самостоятельную отрасль промышленности.

Одним из типов МАС является Микрофлюидные аналитические системы (МФАС) [52], известные также как "Микрофлюидные системы" (МФС) или Micro Fluidic Systems или Microfluidics (MFS), или «лаборатория на чипе» (LOC, Lab-on-a-Chip). В основе МФАС

лежит микрофлюидика – ламинарное движение жидкости в узких каналах. Пересекающаяся система каналов и реакторов МФАС дополняется элементами лазерной фотоники: лазерами, интегральной оптикой и оптоэлектроникой, новейшими фотоприемными устройствами.

Современные микрофлюидные системы широко применяются в аналитической химии для дозирования, транспортировки, разделения самого широкого спектра веществ. Так в высокоэффективной жидкостной хроматографии за последние десять лет широко рассмотрены дозирующие устройства [53-57] и разделительные колонки [58-60], основанные на микрофлюидных системах и позволяющие работать в нанолитровых диапазонах расхода элюента. В капиллярном электрофорезе микрофлюидные системы используются для дозирования и разделения аналитов [61-63]. Распространенным применением микрофлюидных систем является экстракция и создание смесей веществ в микроканалах [64].

В анализе газовых сред микрофлюидные системы широко применяются для концентрирования токсичных микропримесей из воздуха и для разделения широкого спектра органических и неорганических аналитов, в качестве сенсоров, чувствительные элементы которых основаны на различных физико-химических принципах, для количественного анализа микро- и нано- концентраций исследуемых веществ в газовых средах. Ассортимент устройств для анализа газа, принципы работы которых основаны на микрофлюидных и микроэлектромеханических системах, показывает, что применение данных технологий позволяет создавать портативные аналитические приборы, чувствительность которых достигает 0,5 ppbv, и сократить время одного цикла анализа до 0,2 мин. Помимо этого, математическое моделирование распределения газовых и тепловых потоков внутри каналов микрофлюидных систем. современные расчётные программные комплексы способны высокоточно смоделировать массо- и тепло- обмен, что позволяет существенно сократить время на создание микрофлюидных устройств.

Для рассмотрения микрофлюидных систем, применяющихся в анализе газовых сред в качестве экстракторов и концентраторов, интересной является статья [64] в которой показано что за счет микроканалов на плоскости особой геометрии достигается увеличение концентрации 1% газовой смеси гексафторида серы в азоте более чем в два раза. Микрофлюидный чип был создан по технологии плазмохимического травления кремния, герметизация каналов проводилась анодным сращиванием кремния и стекла марки пирекс. На рисунке 3 показаны фотографии кремниевой пластины с микрофлюидной системой и крупного плана разделительной ячейки. Представленное устройство является газовой микроцентрифугой, позволяющей получать распределение потоков газовых смесей в соответствии с молекулярными массами компонентов их составляющих.

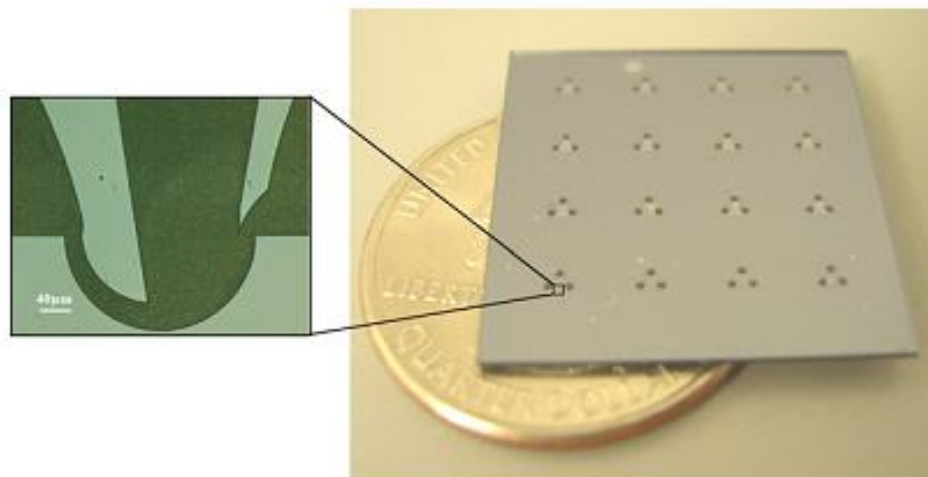


Рисунок 3. Фотография микрофлюидного чипа и крупный план разделительной ячейки

Данное устройство создано без применения каких либо мембран, электронных устройств управления потоком, а также без использования каких либо адсорбционных материалов, что значительно снижает его стоимость, а также время одного цикла обогащения, так для данной системы оно составляет меньше чем 0,01 миллисекунду.

В исследовании [65] рассмотрен трехступенчатый концентратор для пробоподготовки в анализе следовых количеств органических соединений в газовых средах. За счет применение трех адсорбентов с различной удельной поверхностью, существенно увеличивается емкость концентратора и спектр эффективно концентрируемых органических веществ. Также за счет применения адсорбентов различного зёрнения, адсорбционные области микрофлюидной системы обладают различной газопроницаемостью, что позволяет регулировать давлением области омываемые газом, содержащим токсичные микропримеси, и соответственно регулировать общую емкость катриджа, а также селективность сорбционной системы к различным типам сорбатов. Фотографии каналов с адсорбентами и общего вида концентратора представлены на рисунке 4.

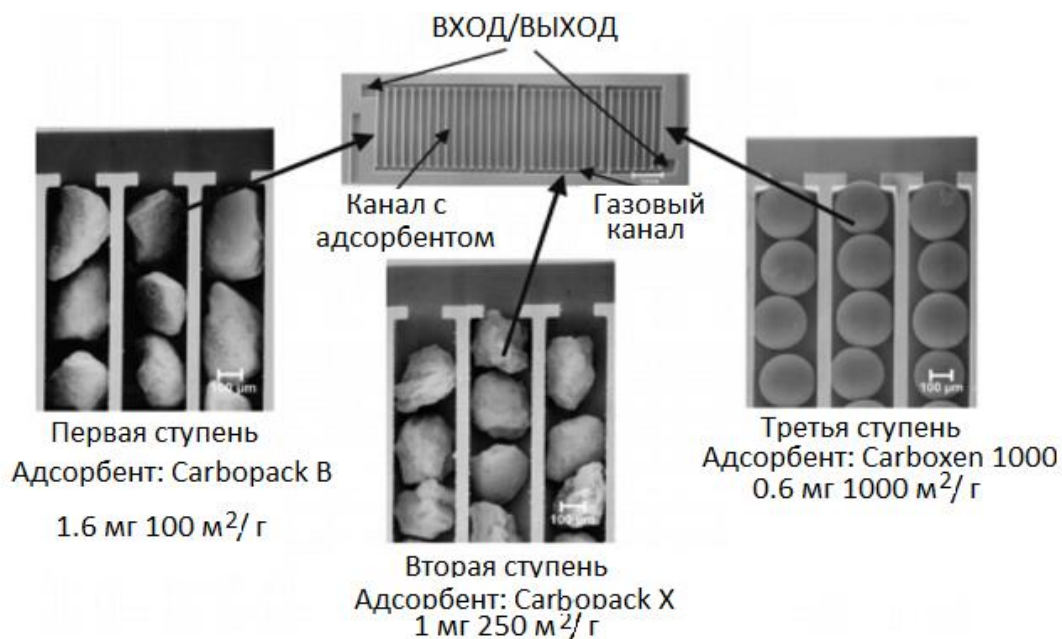


Рисунок 4. Фотографии каналов с адсорбентами и общего вида трёхступенчатого концентратора органических веществ из воздуха

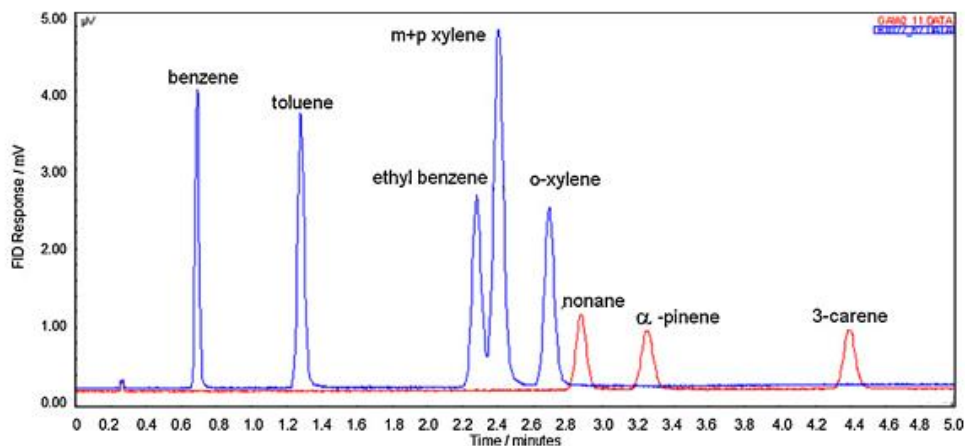
В настоящее время, развитие микротехнологий позволяет создавать дешевые концентраторы с низким потреблением электроэнергии и расходных материалов, которые могут быть включены в существующие аналитические системы или интегрироваться в микрофлюидные устройства на основе микроэлектромеханических систем вместе с чувствительными элементами. Микроконцентратор может выполнять функции извлечения образца и ввода пробы в аналитический прибор без вмешательства оператора, что уменьшает погрешность эксперимента. На данный момент опубликовано много работ посвященных созданию микрофлюидных систем для концентрирования токсичных примесей на основе адсорбентов различной природы, тем не менее, эти использование таких систем по-прежнему ограничено в исследовательских лабораториях в связи с трудностью получения надежных и воспроизводимых систем. В таблице 5 представлены работы, посвященные микрофлюидным системам для концентрирования ароматических соединений из газовых сред (сокращения: бензол, толуол, ксилолы – БТК; бензол, толуол, этилбензол, ксилолы - БТЭК), основанные на физико-химических принципах адсорбции и абсорбции.

Таблица 5. Микрофлюидные системы для концентрирования ароматических соединений из газовых сред

Структура микрофлюидной системы	Адсорбционный материал	Аналиты	Рабочие параметры	Источн ик
Микрофлюидная термостатируемая пластина	Микропористый оксид	БТЭК	Адсорбция: 40 сек. Десорбция: 200 °С.	66
Микрофлюидная термостатируемая пластина с Pt/Ti нагревателем	Химически модифицированный диоксид кремния	4-100 ppm толуола в воздухе	Адсорбция: 30 мин. Десорбция: При подаче на нагревательный элемент 12 V.	67
Кремниевый микрокатридж	Кавитанд, содержащий хиноксалин.	1 ppm БТЭК	Адсорбция: 7 мл/мин. Десорбция: 120 °С, 1-3 сек.	68
Спиральная мембранная структура	OV-17	1 ppm БТЭК	Адсорбция: 7 мл/мин. Десорбция: 120 °С, 1-3 сек	69
Ловушка объемом 500 мкл	Carbopack X	Бензол толуол α -пинен	Десорбция:	70
Алюминиевый чип с Pt нагревателем	Carbopack X	100 ppb бензола в углекислом газе	Адсорбция: 40 сек. Десорбция: 200 °С.	71

В газовой хроматографии в качестве разделительных хроматографических колонок широко применяются микрофлюидные системы на плоскости стеклянных и кремниевых пластин. Внутренняя поверхность микроканалов модифицируется различными адсорбентами и полимерными жидкостями, варьирующимися в зависимости от разделяемых на колонке сорбатов. Так в качестве неполярных неподвижных фаз традиционно используются ди метил- би фенил полисилокасаны. Для разделения полярных соединений используются полимеры на основе полиэтиленгликоля и ионные жидкости. В качестве адсорбента для разделения постоянных газов наиболее часто используются молекулярные сита типа CaX со средним диаметром пор 5 Å. Для разделения легкокипящих углеводородов традиционно используются углеродные и полимерные адсорбенты.

В работе [72] показана возможность разделения 8 компонентов от бензола до 3-карена за 4,5 минуты (рисунок 5).



Объём петли дозатора 0,5 мкл, концентрация стандартов 2 ppm

Рисунок 5. Разделения углеводородов на планарной стеклянной газохроматографической колонке

Микрофлюидная система, используемая в данной работе, была создана на плоскости стеклянной пластины, длина канала составила 7,5 м, диаметр канала - 0,32 мм, в качестве неполярной неподвижной фазы использовался полидиметилсилоксан (рисунок 6).

За счет применения планарных технологий при создании газохроматографической системы энергопотребление для термостатирования газохроматографической колонки удалось снизить на два порядка, а применение в качестве детектора фотоионизационного детектора обеспечивает чувствительность системы на уровне нанограмм, что позволяет авторам рекомендовать описанную выше систему для создания высокоскоростного и высочувствительного портативного хроматографа для анализа ароматических соединений.

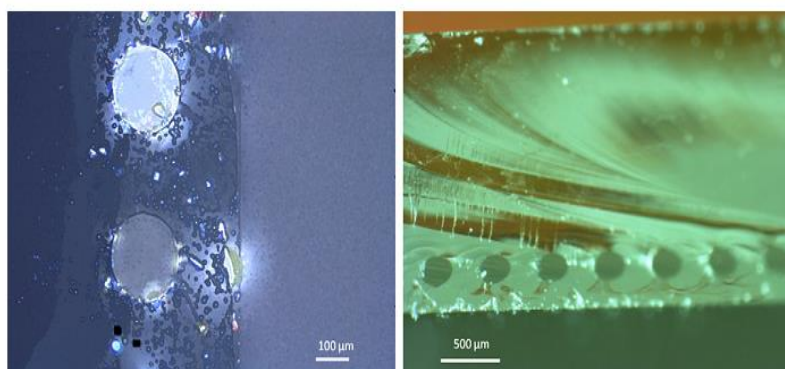
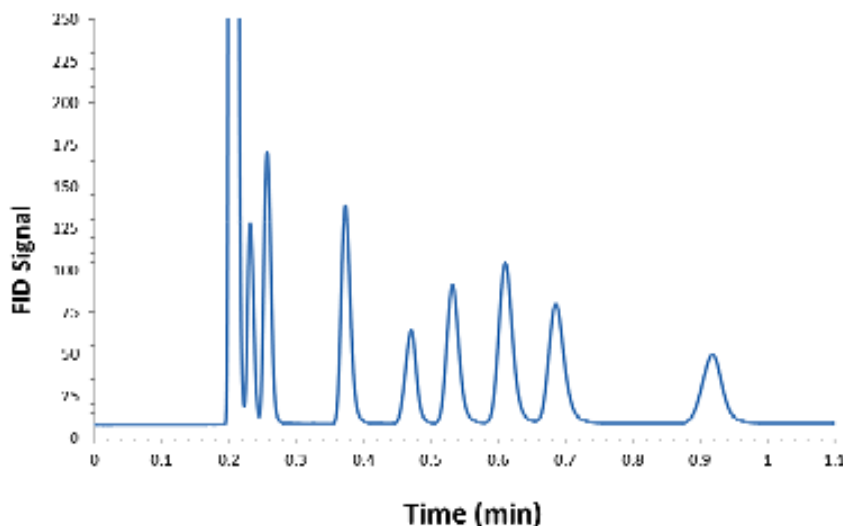


Рисунок 6. Продольный скл стеклянной пластины, в которой химическим травлением получены капилляры на плоскости

Стенки полученных капилляров, как правило, модифицируют полисилоксанами либо традиционными адсорбентами. Так, в работе [73] показано, что с использованием микроколонки на плоскости кремния возможно за 1 минуту разделить 9 компонентов от

дихлорметана до *n*-нонана (рисунок 7). Колонка имеет столбиковую структуру, а реализация таких сложных рельефов достигается методом плазмохимического травления. После создания рельефа на его поверхность были нанесена пленка оксида алюминия толщиной 10 нм. Далее оксид алюминия химически модифицировался хлордиметилотдадецилсиланом. Сечение канала изготовленной колонки – 180×190 мкм, длина колонки 1 м, сечение столбиков – 20×20 мкм. Температура колонки 50°C, давление на входе 50 кПа, сброс пробы 75 к 1.



1 – дихлорметан (растворитель); 2 – *n*-гексан; 3 – бензол; 4 – толуол; 5 – тетрахлорэтилен; 6 – хлорбензол; 7 – этилбензол; 8 – *n*-ксилол; 9 – *n*-нонан

Рисунок 7. Разделение на планарной газохроматографической колонке, выполненной на кремниевой пластине, внутренняя поверхность которой модифицирована триметилалюминием

Большое количество работ по микрофлюидным системам для газового анализа посвящено различным сенсорам [74-77]. В работе [77] рассмотрена микрофлюидная система для определения аммиака с чувствительным элементом на основе триоксида вольфрама. Газ нагнетается на датчик с помощью тепловой конвекции (рисунок 8), диапазон определяемых концентраций аммиака для данной микрофлюидной системы варьируется от 10 до 100 ppm.

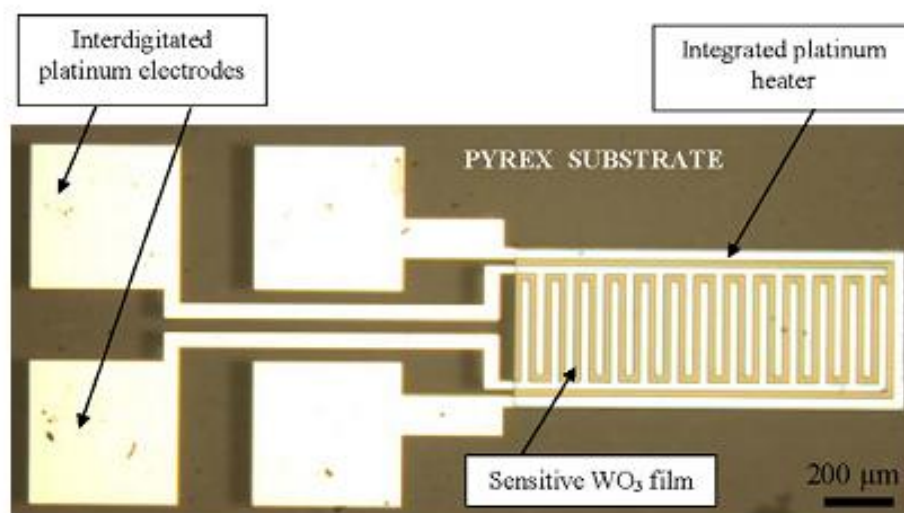


Рисунок 8. Фотография микрофлюидной системы с чувствительным датчиком на основе триоксида вольфрама

Представленные выше микрофлюидные устройства могут быть объединены в системы анализа газовых сред, примеры которых представлены в таблице 6. Как видно из представленных в таблице данных, приборы, созданные на основе микрофлюидных систем, способны с высокой чувствительностью (до 0,6 ppbv), не уступающей лабораторным приборам, экспрессно (время анализа может снижаться до 0,2 мин), высокоточно анализировать различные вещества органической и неорганической природы.

Таблица 6. Приборы для анализа газов на основе микрофлюидных системы

№	Тип прибора	Описание прибора	Время анализа	Предел детектирования	Анализируемые вещества	Публикация
1	2	3	4	5	6	7
1	Газоанализатор	Концентрирование на микрофлюидном десорбере – 30 мин. УФ - детектирование	Концентрирование – 30 мин.	50 ppbv	Бензол, толуол, этилбензол, ксилол.	[78]
2	Газоанализатор	Концентрирование на микрофлюидном десорбере – 5 мин. ХЛ - детектирование	Концентрирование – 5 мин. Десорбция – 23 мин.	0,3, 0,05 ppbv	Метил- этил- меркаптаны	[79]
3	Газоанализатор	Концентрирование на микрофлюидном десорбере – 5 мин при температуре 55 °С. Десорбция – 5 мин при температуре 150 °С. ХЛ - детектирование	Концентрирование – 5 мин. Десорбция – 10 мин.	0,6 ppbv	изопрен	[80]
4	μ-хроматограф	Концентрирование на микрофлюидном десорбере – 40 мин	Анализ – 10 мин.	0,58 ppbv	Летучие органические соединения	[81]
5	Десорбер	Термостатируемая микрофлюидная система с возможностью нагрева до 180°С за 40 миллисекунд. Детектирование с помощью спектрометра ионной подвижности	Концентрирование – 10 мин		Тринитротолуол, нервнопаралитические газы	[82]
6	μ-хроматограф	Концентрирование на микрофлюидном десорбере, детектор - ПИД.	Концентрирование – 10 мин		30 летучих органических соединений.	[83]

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7
7	μ-хроматограф	Хроматограф на основе микрофлюидных и микроэлектронных систем. Программирование температуры – 10 °С/сек.	Анализ – 0,2 мин.		11 летучих органических соединений.	[84]
8	μ-хроматограф	Колонка с полидиметилсилоксаном с эффективностью 12,5 тыс. т.т.	Анализ – 8,3 или 2,5 мин.		Алканы C5-C15, взрывчатые вещества	[85]
9	μ-хроматограф	Микрофлюидное концентрирование, микросенсорное детектирование.			Алканы C5-C15	[86]
10	μ-хроматограф	Плазмэмиссионное детектирование			Взрывчатые вещества.	[87]
11	μ-хроматограф	Детектор – микрофлюидный спектрометр дифференциальной подвижности ионов.			Галогенорганика	[88]
12	μ-хроматограф	Микросенсорное детектирование.	Концентрирование – 10 мин Анализ – 1,5 мин.	5-36 ppbv	11 летучих органических соединений.	[89]

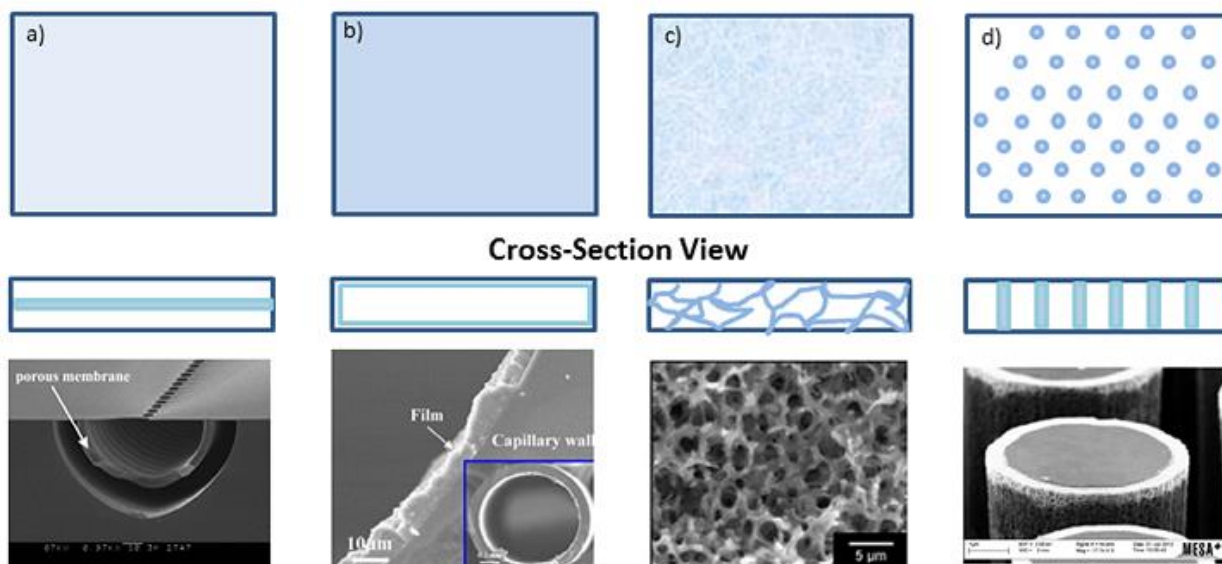
Для создания микрофлюидных систем на данный момент существуют простые, доступные и недорогие методики, предполагающие формирование микрорельефных конструкций на плоскости кремниевых, стеклянных и полимерных пластин. Для изготовления микрофлюидных систем могут использоваться планарные и объемные микротехнологии, позволяющие формировать на соответствующей подложке двумерные и трехмерные структуры.

Общая схема создания микрофлюидных систем состоит из следующих этапов:

- 1) подготовка подходящей подложки (кремний, кварц, стекло, пластик),
- 2) изготовление шаблона для выбранной топологии микрофлюидной системы;
- 3) формирование микрорельефа, то есть системы каналов,
- 4) герметизация каналов.

В зависимости от выбранной технологической схемы каждого из этапов набор операций и способов их реализации может быть различным. В настоящее время для формирования микрорельефа в микрофлюидных системах используется множество МЭМС-технологий. Данные методики позволяют с высокой воспроизводимостью получать наноразмерные химически инертные устройства, широко применяющиеся в аналитической химии для анализа газовых сред. В микрофлюидных устройствах обычно требуется создавать каналы и реакционные камеры с размерами от десятков до нескольких сотен микрон. Профиль канала на всей протяженности должен быть достаточно гладким и однородным. Кроме того, одним из требований к поверхности каналов является обеспечение малых размеров шероховатости для сохранения ламинарности потоков. С другой стороны, при создании реакционной камеры для перемешивания растворов, наоборот, желательно получить достаточно «грубую» поверхность, обеспечивающую появление турбулентных течений.

Одной из актуальных проблем проектирования современной микрофлюидики, является повышение удельной поверхности сорбционных частей микрофлюидных устройств. В работе [90] рассмотрены несколько способов включения пористых материалов в микрофлюидные устройства. Среди них создание мембран (рисунок 9 а), поликапиллярные системы (рисунок 9 б), создание разупорядоченных (рисунок 9 с) и упорядоченных адсорбционных слоев (рисунок 9 d).



a) мембраны

b) поликапиллярные системы

c) разупорядоченные адсорбционные слои

d) упорядоченные адсорбционные слои

Рисунок 9. Способы увеличения удельной поверхности сорбционной части микрофлюидных систем

Помимо химического модифицирования поверхности удельную поверхность рабочих камер микрофлюидных систем можно увеличить за счет применения адсорбентов различной дисперсности и химической природы, например нанотрубок, фуллеренов, нанодисперсных оксидов кремния и алюминия, наночастиц золота, нанодIAMазов.

Для оптимизации функционирования микрофлюидных систем проводится математическое моделирование процессов формирования скоростных, концентрационных, электрических и тепловых полей в элементах микрофлюидных аналитических систем [91, 92]. Установлено, что реализованные варианты анализов на микрочипах не ограничиваются режимами ламинарных потоков. Прежде всего это относится к системам не с электрокинетическим вводом, а с вводом вещества давлением. Уравнения массопереноса базируются на системе уравнений Навье-Стокса и профиль конвективной скорости должен быть отличен от параболического, поскольку требуется учет электроосмотического потока. Граничное условие на жесткой стенке при этом состоит в непроницаемости последней для вещества.

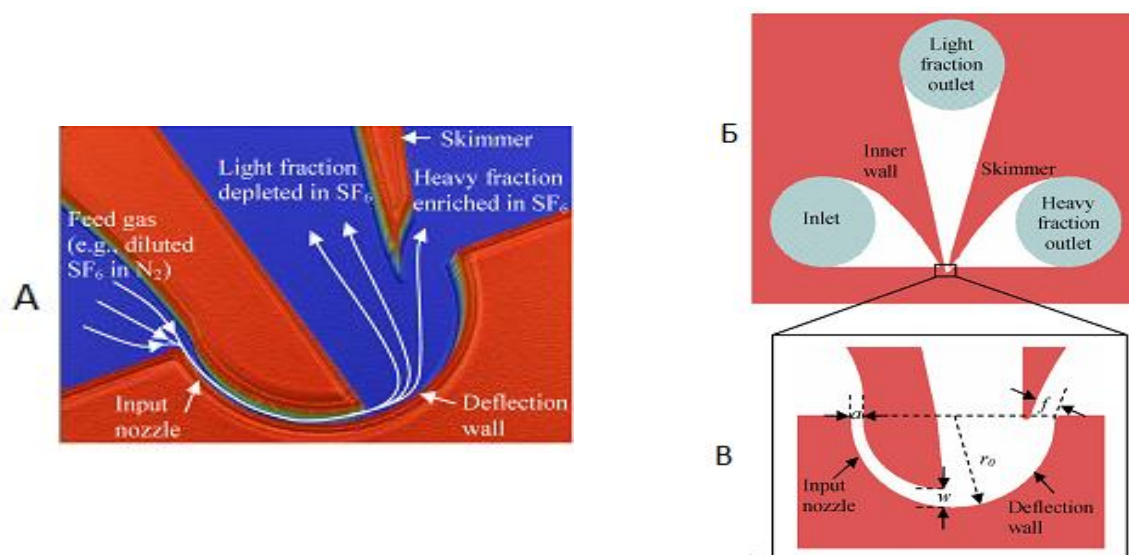
Электроосмотический поток описывается системой дифференциальных уравнений Пуассона—Больцмана, включающей в себя уравнения для электрического потенциала и

теплопереноса. Характерный геометрический параметр – толщина двойного электрического слоя – связан с дебаевской величиной и составляет порядка 10–100 нм и весьма мал по сравнению с характерным размером сечения микроканала.

Дифференциальное уравнение для теплопереноса в микроканале по форме напоминает концентрационное уравнение Навье–Стокса при необходимой замене переменных на их аналоги. Существенными являются две особенности: а) наличие источникового слагаемого, связанного как продольным, так и с поперечным электрическими полями; б) граничное условие третьего рода на стенке в форме ньютоновского потока. Модели неньютоновских жидкостей в качестве буфера и разделительной среды требуют использования реологических моделей, что приводит к потере линейности вязкого слагаемого в уравнении Навье-Стокса, но позволяет использовать реологический показатель как управляющий параметр для оптимизации процесса анализа.

В исследовании [64] теоретическое моделирование потоков газа подтверждается экспериментальными данными: представленная в работе микрофлюидная система способна в два раза увеличить концентрацию гексафторида серы с 1% до 2% в его смеси с азотом за счет распределения газовых потоков.

Как показано на рисунке 10, газовая смесь (1% гексафторида серы в азоте) вводится в камеру через изогнутое сопло. Благодаря изогнутой стенке камеры создается центростремительное ускорение, что обуславливает градиент концентрации гексафторида серы в направлениях, перпендикулярных линий тока газа. Более тяжелые молекулы SF_6 концентрируются в области стенки. Затем отсекаТЕЛЬ механически отделяет обогащенный газ. Остальная смесь проходит дальше по системе.



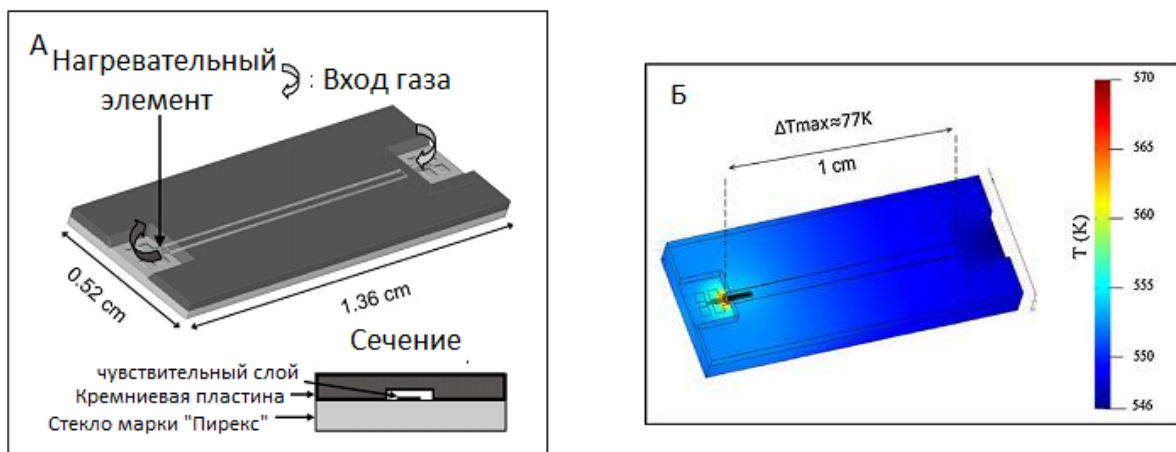
а – профилометрия микрофлюидного концентрационного элемента

б, в – принципиальная схема микрофлюидного концентрационного элемента

Рисунок 10. Схема микрофлюидного концентрационного элемента, показывающая вход и выходы газов, а также важные сточки распределения потоков газа элементы

Показано, что разделение может быть улучшено далее путем устранения поворота потока газа на 90° перед входом в сопло. Это позволяет предотвратить образование градиентов давления, которые изменяют диффузию газов в неблагоприятном направлении. Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки каскадного концентратора, в котором число элементарных ячеек можно будет регулировать уровень концентрации газовой смеси на выходе. Такие устройства будут способствовать развитию систем миниатюрный высокоскоростных анализаторов, применимых для мониторинга окружающей среды в режиме реального времени.

Основной проблемой современной микросенсорики является контроль потока газа протекающего через датчик, определяющий микроконцентрации примесей в воздухе. Трудность заключается в контроле постоянства параметров окружающей среды которые влияют на температуру и расход газа протекающего через детектирующую систему. В работе [64] представлен расчет тепловых потоков, за счет которых будет создаваться конвекция газа, натекающего на чувствительный элемент из триоксида вольфрама. Показано, что необходимый диапазон чувствительности (10-100 ppm) будет достигнут при разности температур на входе и выходе канала в 70 К. Градиент температуры, необходимый для создания нужной конвекции газа был рассчитан программой “Comsol Multiphysics”. Схема микрофлюидной система и распределение температуры по ее компонентам показаны на рисунке 11.



а – схема микрофлюидной системы

б – моделирование теплового распределения в микрофлюидной системе при температуре нагревателя 623 К (диапазон температур 546 570 К)

Рисунок 11. Принципиальная схема микрофлюидной системы

Явление течения газа через тонкие капилляры за счет разных температур на его концах, открытое Рейнольдсом в 1878 г. Данное явление тем более ярко выражено, чем больше отношение длины свободного пробега молекулы в капилляре (λ) к характеристической величине, описывающей сечение капилляра (L). Это отношение называется числом Кнудсена (Kn).

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (1)$$

где λ - длина свободного пробега молекулы в капилляре;

L – характеристическая величина, описывающая сечение капилляра.

Для расчета потока газа через канал микрофлюидной системы характеристической величиной, описывающей сечение капилляра является высота канала, в данном микрофлюидном устройстве она составляет 10 мкм. Поскольку датчик работает с атмосферным воздухом, то длина свободного пробега определялась для смеси азота и кислорода 80% и 20% соответственно, она составляет $10^{-7} - 10^{-8}$ м. При этом число Кнудсена будет составлять $10^{-2} - 10^{-3}$. Численное моделирование течения газа за счет тепловой конвекции проводилось по уравнению Навье-Стокса. Ширина канала микрофлюидной системы составила 500 мкм, и лимитировалась размерами чувствительного датчика и нагревательного элемента. Длина канала лимитировалась необходимой для создания необходимого тока газа через капилляр разницей температур на входе и выходе и составила

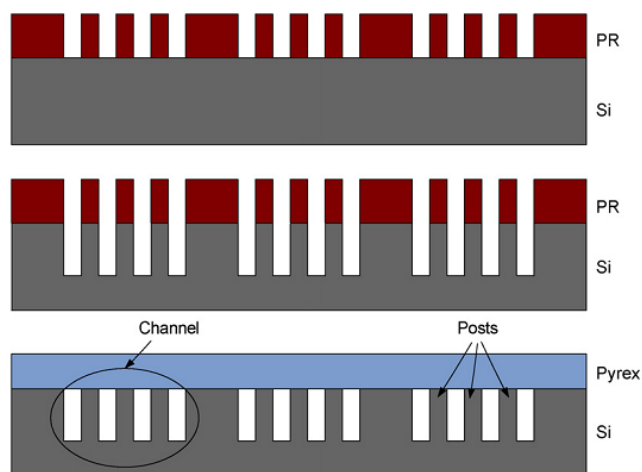
1 см. При данной геометрии и разнице температур на входе и выходе канала в 70 К, расход газа через канал составляет 3×10^{-13} кг/сек.

Для определения распределения температуры в микрофлюидной системе проводилось моделирование с помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Материал, из которого изготавливается микрофлюидная система существенно влияет на распределение температуры в микросистеме, и, в частности, в микроканале, от которой зависит скорость натекания газа на датчик. Была создана модель микрочипового устройства реальных размеров, которая затем разбивалась на треугольники. При моделировании учитывались свойства материала, описанные различными коэффициентами (теплопроводность, теплоемкость, электрическое сопротивление). Моделирование было выполнено для кремниевых пластин и стекла марки “Пирекс”. Оба материала показали наличие теплового градиента вдоль микроканала, но стекло марки “Пирекс” имеет лучшие свойства по сравнению с кремниевыми, обусловленные его низкой теплопроводностью. Тем не менее, несмотря на низкую теплопроводность серьезную трудность использования стекла марки “Пирекс” создает трудность обработки его поверхности. Кроме того, анодное сращивание системы стекло-стекло провести гораздо сложнее, чем системы стекла марки “Пирекс” - кремний. Из этих факторов, именно кремний был выбран в качестве пластины на которой формируется микрофлюидная система, а стекло марки “Пирекс” в качестве гермитизирующей пластины. После этого были проведены расчеты, показавшие, что перепад температуры на входе и выходе канала микрофлюидной системы, для создания необходимого натекания газа на датчик должен составлять 77 К, а температура нагревательного элемента должна составлять 623К (рисунок 10 б).

Тестирование представленной микрофлюидной системы показало, что датчик обладает стабильной воспроизводимостью результатов и линеен в исследуемом диапазоне концентраций аммиака (10 – 100 ppm).

Для создания микрофлюидных систем существуют десятки комплексных методов формирования каналов и структур внутри каналов, герметизации полученных микрорельефных конструкций, химического и физического модифицирования внутренней поверхности микрофлюидных систем.

На кремниевых пластинах микроканалы формируются с помощью литографии и плазмохимического травления, согласно схеме, представленной на рисунке 12. Сначала на кремниевую пластину наносится фоторезист, затем проводится травление, далее фоторезист смывается и каналы герметизируются с помощью анодного [73, 93-94]. Микрофотографии создаваемых микрофлюидных систем представлены на рисунке 13.



- а – нанесение фоторезиста,
 б – плазмохимическое травление
 в – анодное сращивание кремния
 со стеклом марки “Пирекс”

Рисунок 12. Схема получения газохроматографических колонок на плоскости кремниевой пластины

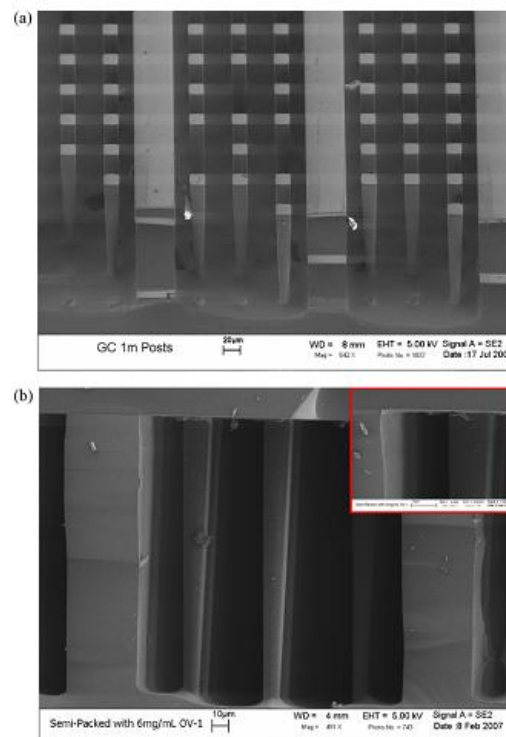


Рисунок 13. Фотографии микрофлюидной системы для газовой хроматографии, созданной при помощи плазмохимического травления [93]

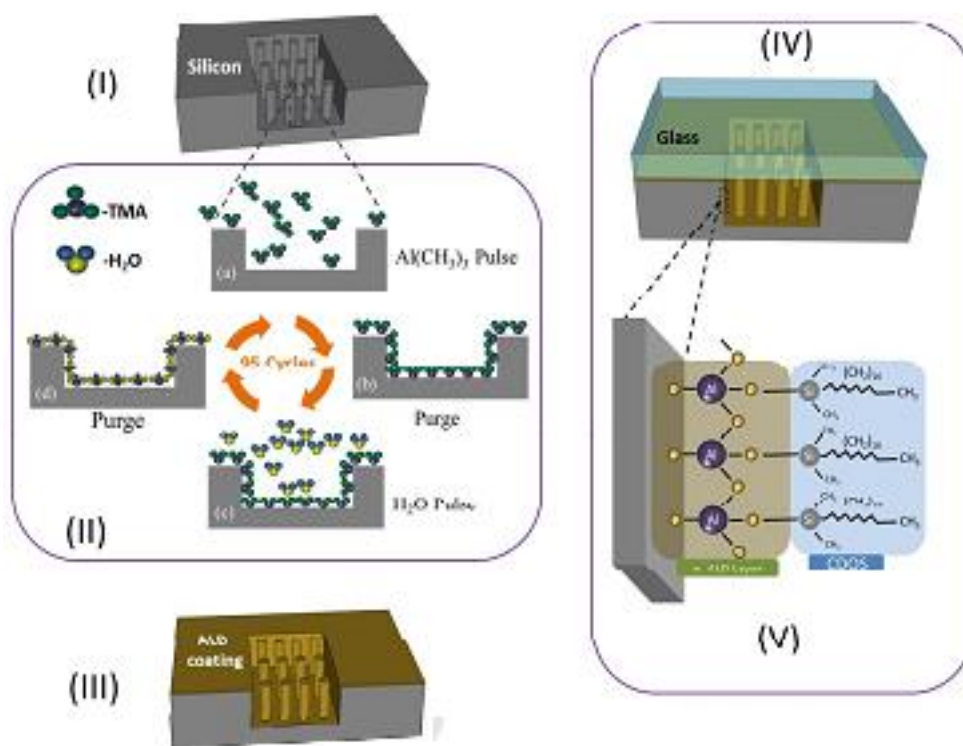
Микрофлюидные системы могут представлять собой моно и поликапилляры, а также конструкции более сложного рельефа необходимого для более эффективного массообмена или смешения газов на плоскости кремниевых пластин. Форма и взаиморасположение каналов на плоскости обуславливаются функционалом создаваемой микрофлюидной системы, так длина, а в зависимости от функций устройства, может варьироваться от 1 мкм до десятков метров. В зависимости от типа канала (моно или поликапилляр), для создания более эффективных микрофлюидных устройств, будет варьироваться рисунок маски, наносимой на кремниевую подложку.

Внутреннюю поверхность создаваемых таким образом микрофлюидных систем, как правило, модифицируют пленками полимеров или слоями адсорбентов в целях улучшения хроматографических свойств, создаваемых разделительных колонок. Мощным инструментом для роста низкотемпературных тонких пленок на различных подложках является метод осаждения атомных слоев (МОАС). МОАС позволяет получать однородные микроканалов сложного рельефа, включая наноструктурные поверхности, с точностью в пределах нескольких ангстрем. Использование МОАС покрытий для хроматографических

разделений применялось для создания устройств ультра-тонкослойной хроматографии, что привело к значительному расширению возможностей метода [95].

Показано [73], что за счет создания на поверхности структур адсорбционного слоя оксида алюминия с его дальнейшей химической модификацией хлордиметилоктадецилсиланом эффективность и селективность хроматографического разделения значительно возрастает. Схема химического модифицирования микрофлюидной системы представлена на рисунке 14.

Модификация слоя оксида алюминия хлордиметилоктадецил силаном, приводит к увеличению селективности хроматографической системы к исследуемым анализам, повышению сорбционной емкости и увеличению эффективности микрофлюидной системы. Это наглядно демонстрируется на рисунке 15, на котором представлены хроматограммы разделения одной и той же смеси анализитов на колонке с адсорбционным слоем диоксида алюминия и на той же колонке, модифицированной хлордиметилоктадецилсиланом (условия хроматографического эксперимента идентичны).



I – структура микрофлюидной системы

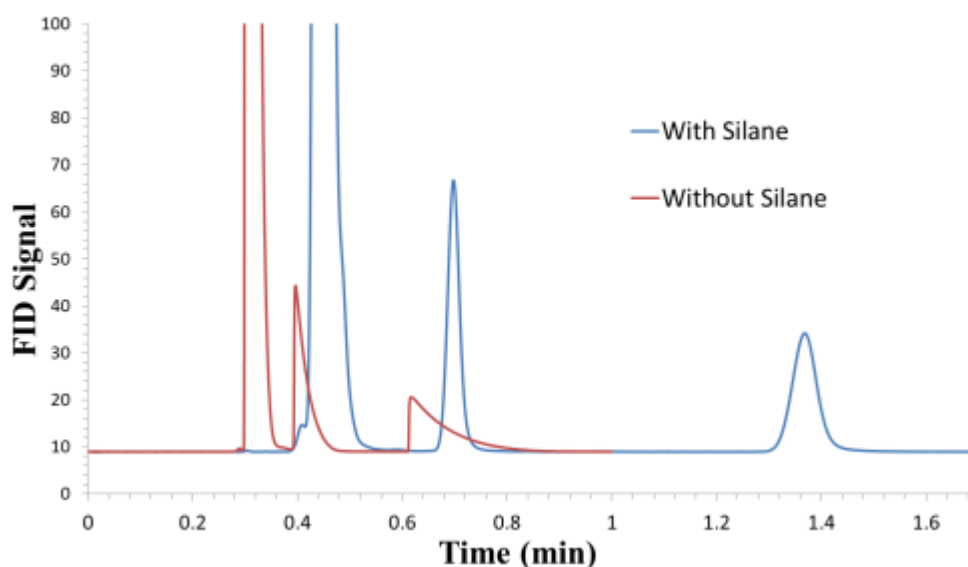
II – модифицирование поверхности кремния атомным слоем оксида алюминия

III – структура микрофлюидной системы после модифицирования

IV – герметизация системы анодным сращиванием стекла марки «Пирекс» и кремния

V – химическое модифицирование слоя оксида алюминия хлордиметилоктадецил силаном

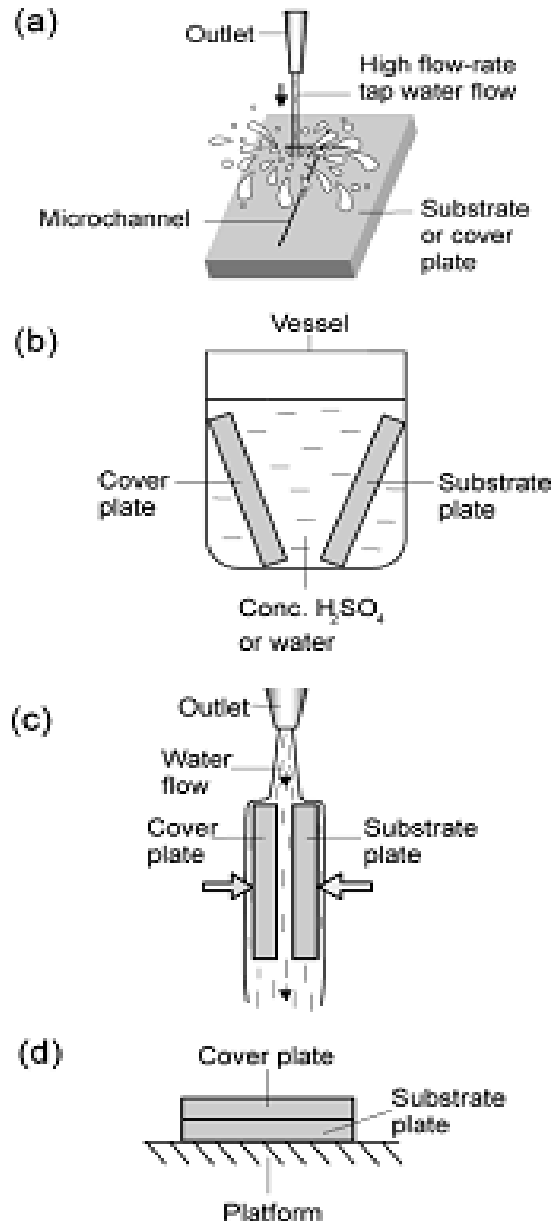
Рисунок 14. Схема химического модифицирования кремниевой микрофлюидной системы



Условия эксперимента: давление на входе в колонку – 0,7 атм, температура колонки – 50 °С,
сорбаты – н-гексан, н-октан, н-декан

Рисунок 15. Хроматограммы разделения смеси алканов на колонке с адсорбционным слоем диоксида алюминия и на той же колонке, модифицированной хлордиметилоктадецил силаном

Для создания микрофлюидных систем на стеклянных пластинах основополагающей является статья [96], в которой соединения двух стеклянных пластин с эффектом герметизации каналов, полученных химическим травлением при комнатной температуре. Схема создания микрофлюидных систем на плоскости стеклянных пластин, показана на рисунке 16.



a – пластины промывают водопроводной водой при высокой скорости потока (10-20 м/с)

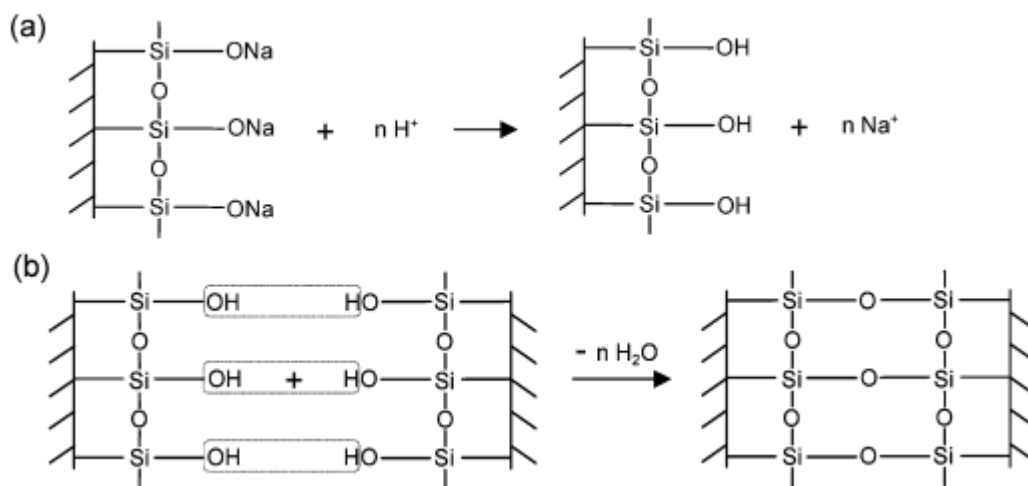
b – пластины выдерживаются в концентрированном растворе серной кислоты

c – пластины соединяются при непрерывном смачивании их поверхности деминерализованной водой

d – пластины выдерживаются в течение 5 ч при комнатной температуре

Рисунок 16. Схема создания микрофлюидных систем на плоскости стеклянных пластин при комнатной температуре

Химические превращения, происходящие во время манипуляций, показанных на рисунке 16, схематично описаны на рисунке 17.



a – формирование гидролизованного слоя на поверхности подложки

b – дегидратация и конденсация Si-OH групп

Рисунок 17. Химические превращения, происходящие при создании систем на плоскости стеклянных пластин при комнатной температуре

Показано, что микрофлюидные системы, созданные по данной технологии, выдерживают давление во внутренних каналах до 50 атм.

Для создания микрофлюидных систем на полимерных пластинах наиболее часто применяется фотополимеризуемые полимеры (например, полиметилметакрилат) [97], на основе которых микрофлюидные каналы формируются методом фотолитографии. Схема создания микрофлюидной системы на основе полимерной фотолитографии представлена на рисунке 18.

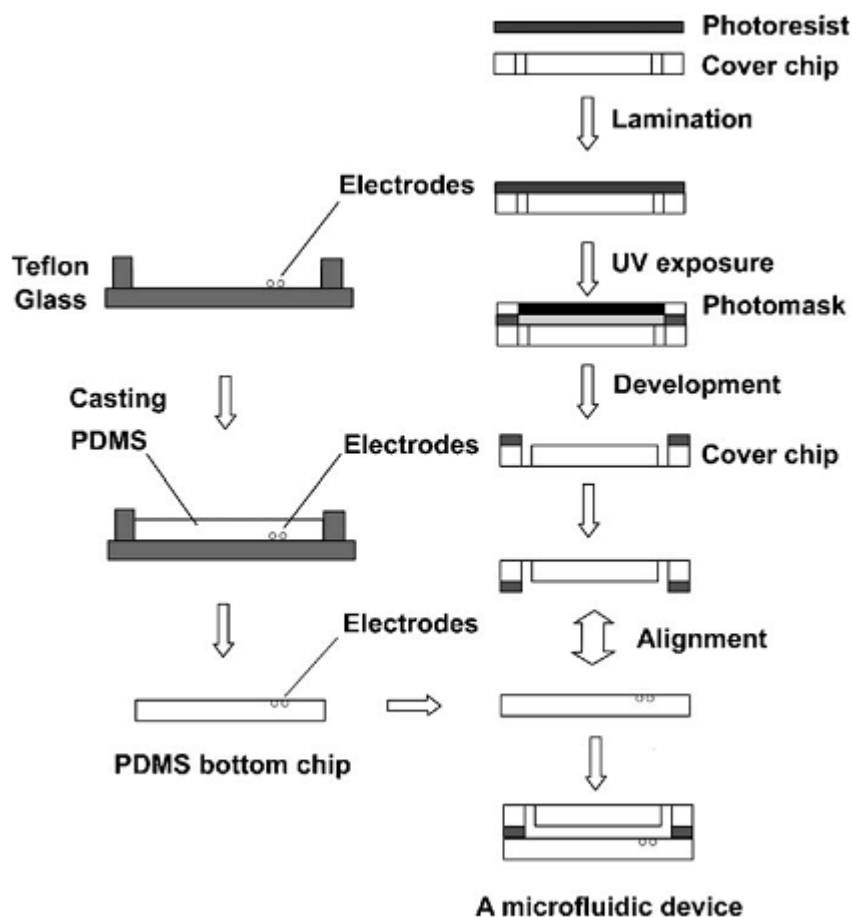


Рисунок 18. Схема создания микрофлюидной системы на основе полимерной фотолитографии

Существуют другие методы, для создания микрофлюидных систем, которые являются более сложными и специфичными, однако немаловажным фактором при создании подобных аналитических устройств является их дешевизна и простота технологий их получения, что делает представленные выше методики формирования микрофлюидных систем особенно актуальными.

Таким образом, проведенный анализ научно-технической, методической и нормативной литературы выявил недостатки существующей системы мониторинга окружающей среды и показал, что очевидна необходимость разработки системы непрерывного дистанционного on-line мониторинга, введение которой позволило бы автоматизировать процесс эколого-аналитических измерений, осуществлять измерения в динамическом режиме, исключая возможность фальсификации. Решение данной проблемы невозможно без создания новых аналитических технологий, а также технических средств, привлечения подходов и методов из арсенала различных областей науки и техники: химии, физики, математики, микроэлектроники, вычислительной техники и т.д., поскольку только

такой системный подход делает возможным создание «умных» приборов, объединяющих в себе передовые мировые технологии.

Доминирующими тенденциями современного аналитического приборостроения являются миниатюризация, автоматизация, гибридизация и внедрение нанотехнологий, что, в целом, отражает общие тенденции развития микроэлектроники, вычислительной техники и информационных технологий, лавинообразно разрастающихся в последние десятилетия. Логическим развитием концепций миниатюризации, гибридизации и автоматизации аналитического оборудования явилось появление новых систем, которые называют «микрофлюидные системы» или «Micro Fluidic Systems или Microfluidics», «микроаналитические системы», или «micro-Total Analysis System», или «лаборатория на чипе» (Lab-on-a-Chip). Значительные успехи в развитии микрофлюидных систем прямо связаны с прогрессом в области микроэлектромеханических систем (МЭМС), или Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) – быстро развивающимся междисциплинарным направлением, ориентированным на массовый выпуск миниатюрных аналитических устройств и систем (микродозаторов газовых проб и хроматографических микроколонок на плоских пластинах, новых типов нагревательных термоэлементов, детекторов и др.) для решения задач непрерывного оперативного и метрологически обеспеченного анализа газовых сред.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ КАК НОВОГО ТИПА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

2.1 Описание газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок

В последнее десятилетие за счет применения нанотехнологий, микрофлюидных и микроэлектромеханических систем, стало возможным производство хроматографических колонок, позволяющих снизить время газохроматографического анализа с нескольких часов до нескольких секунд. В качестве основного критерия для классификации современных газохроматографических колонок, при сохранении приемлемой степени разделения компонентов смеси, можно выбрать время одного цикла анализа. В статье [98] колонки разделены на следующие основные группы: быстрые (время анализа от 3 до 15 минут), очень быстрые (время анализа от 1 до 3 минут), гипербыстрые (время анализа от 1 до 60 секунд) и ультрабыстрые (время анализа меньше 1 секунды).

К сокращению времени анализа приводит применение капилляров сечением менее 100 мкм [99]. В качестве примера можно рассмотреть работу, посвященную быстрой газовой хроматографии [100], в которой показано, что за счет применения микрокапиллярной колонки длиной 10 м, внутренним диаметром 0,1 мм и слоем неполярной неподвижной фазы 0,1 мкм можно сократить время анализа полихлорированных бифенилов в 4,5 раза. Увеличение скорости анализа достигается не только за счет тонких пленок неподвижных фаз на внутренней поверхности капилляра, обуславливающих ускоренный массообмен между подвижной и неподвижной фазами, но и за счет разработки новых типов нагревательных элементов для планарных колонок, обеспечивающих возможность программирование температуры с скоростью 300-400 °С/мин.

Поэтому актуальной проблемой на сегодняшний день остается создание газохроматографических колонок на чипе, которые при сокращении времени анализа и повышенной эффективности, будут совмещать в себе возможности применения твердотельных термостатов, что позволит значительно снизить стоимость и габариты хроматографического оборудования.

В данной работе были разработаны и изготовлены новые типы хроматографических колонок, представляющие собой газохроматографическую микрофлюидную систему (ГМС) в виде алюминиевой пластины с микроканалами, заполненными сорбентами различной природы (таблица 7).

Таблица 7. Характеристики исследуемых ГМС

№ объекта исследования	Геометрия микроканалов		Сорбент	
	сечение каналов, мм	длина колонки, м	тип сорбента	диаметр частиц
1	0,4×0,4	0,4	Carborack B	180-250 мкм
2	0,6×0,6			
3	1,0×1,0			
4	0,4×0,4	0,6	5% NaOH на Al ₂ O ₃	50 мкм
5	0,6×0,6	0,6	Porapak Q	150-180 мкм
6	0,6×0,6	1,0	молекулярный сита CaA 5A	150-180 мкм
7	0,6×0,6	0,6	10% Нитрилотрипропионитрил на цветохроме 3К	0,14-0,25 мм
8	0,4×0,4	1,0	N-Octane ResSil-C	150-180 мкм
9	0,3×0,3	3,0	Аэросил -175	50 нм (plot-колонка)

Выбор алюминия (АМГ-6) в качестве материала для ГМС обусловлен его инертностью по отношению к исследуемым анализам. Кроме того, алюминий обладает высокой теплопроводностью, что обуславливает возможность применения пластины, на которой выгравированы каналы, в качестве твердотельного термостата. При изготовлении ГМС пластины из алюминия предварительно подвергали шлифованию до 6-го класса точности, а затем методом микрофрезерования формировали каналы выбранной конфигурации (таблица 7). Заполнение каналов адсорбентом производилось механическим методом, контроль равномерности адсорбционного слоя производился с использованием оптического микроскопа "Микрон-400" (КНР). После заполнения каналов адсорбентом, плоскость ГМС закрывали шлифованной алюминиевой пластиной. Герметизацию конструкции осуществляли методом термического связывания через пленку полиметилметакрилата марки ГОСП при температуре 130⁰С под вакуумом [101].

Фотографии опытных образцов алюминиевых пластин с сформированными каналами длиной 0,4 м и сечением 1×1 мм, 0,6×0,6 мм и 0,4×0,4 мм представлены на рисунке рис. 19а, поперечный срез пластины с каналом длиной 0,4 м и сечением 0,6×0,6 мм после ее герметизации представлен на рис. 19б.

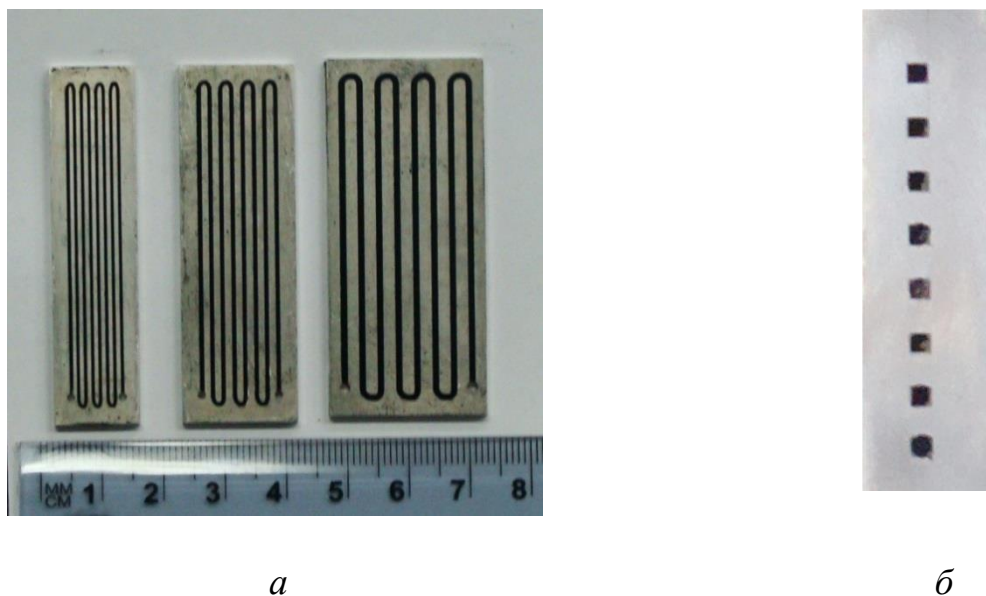


Рисунок 19. Фотографии опытных образцов алюминиевых пластин с сформированными каналами (а), поперечный срез пластины после ее герметизации (б)

2.2 Результаты исследования аналитических возможностей газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок

Экспериментальное исследование полученных ГМС проводили на газовом хроматографе “Кристалл 5000.1”. Для коммутации ГМС с капиллярным испарителем и пламенно-ионизационным детектором в хроматографе использовались кварцевые капилляры длиной до 10 см и внутренним сечением 0,2 мм.

Состав модельной смеси и условиях проведения анализа для проведения исследования представлен в таблице 8.

Сравнение колонок проводили с использованием известной зависимости разрешения пиков R_s от факторов разделения, α , удерживания k и числа теоретических тарелок N , преобразованное в работе [102] в уравнение

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} k_{S,C}, \quad (2)$$

где $k_{S,C}$ – коэффициент селективности колонки, $k_{S,C} = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2}}$

t_{R1} и t_{R2} – времена удерживания двух трудноразделимых компонентов, бутана и изобутана соответственно.

Таблица 8. Состав модельных смесей для исследования ГМС и условия проведения анализа

№ объекта исследования	Состав модельной смеси	Тип детектора	Тип газа-носителя, расход (мл/мин)	Температура колонки, °С
1	Смесь этана (0,5% об.), пропана (0,9% об.), изо-бутана (4,0% об.) и н-бутана (5,0 % об.)	ПВД	азот, 1-30	40
2				
3				
4	Пределные и непредельные УВ С1-С5	ПВД	азот, 7-10	60
5	воздух+метан + диоксид углерода, этан (природный газ)	ДТП	гелий, 10	40
6	азот, кислород	ДТП	гелий, 10	40
7	УВ, бензол, толуол, м-ксилол, о-ксилол	ПВД	азот, 10	70
8	УВ С1-С5 (природный газ)	ПВД	азот, 7	60
9	С5-С9	ПВД	азот, 2	40

Изготовленные микроколонки дают возможность разделять с удовлетворительной селективностью углеводороды C_2-C_5 и имеют удельную эффективность свыше 1000 теоретических тарелок. На рисунке 20 представлена хроматограмма разделения легких углеводородов: этана, пропана, изобутана и *n*-бутана на колонке 1 при практически оптимальной скорости газа-носителя, время анализа составляет 12 секунд.

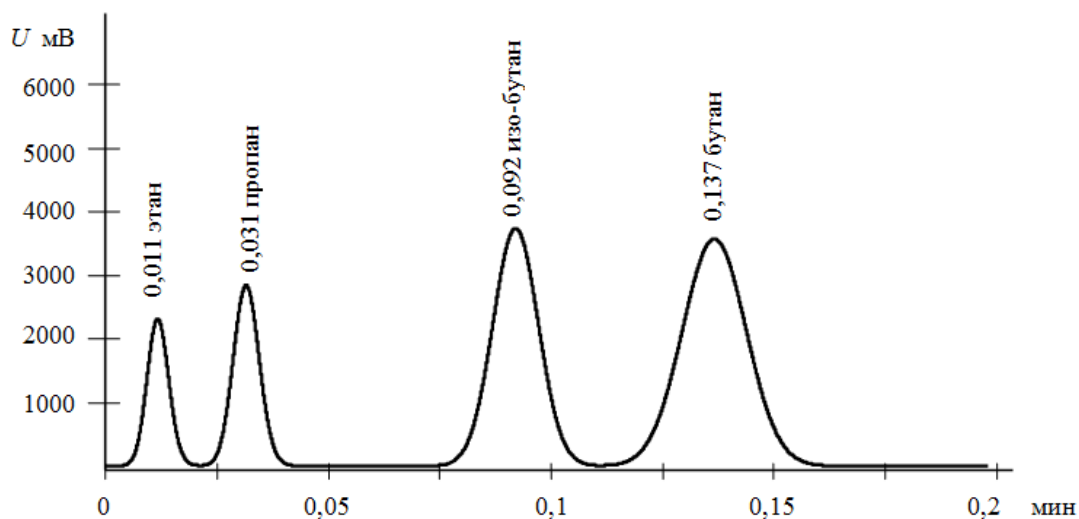


Рисунок 20. Хроматограмма разделения легких углеводородов этана, пропана, изобутана и *n*-бутана на колонке 1 (нумерация колонок представлена в соответствии с таблицей 4)

Эффективность хроматографической колонки является сложной функцией, зависящей от большого числа структурных, диффузионных, кинетических и прочих параметров, и ее можно оценить [103] по кривым Ван-Деемтера (рисунок 21). На рисунке представлены кривые Ван-Деемтера для изготовленных ГМС № 1 - 3, характеристики которых представлены в таблице 7 (кривые 1 – 3 на рисунке 21 соответственно) и стандартной насадочной микрохроматографической колонки диаметром 0,75 мм, длиной 400 мм, заполненной сорбентом Carborack В с диаметром частиц 120-150 мкм (кривая 4 на рисунке 21).

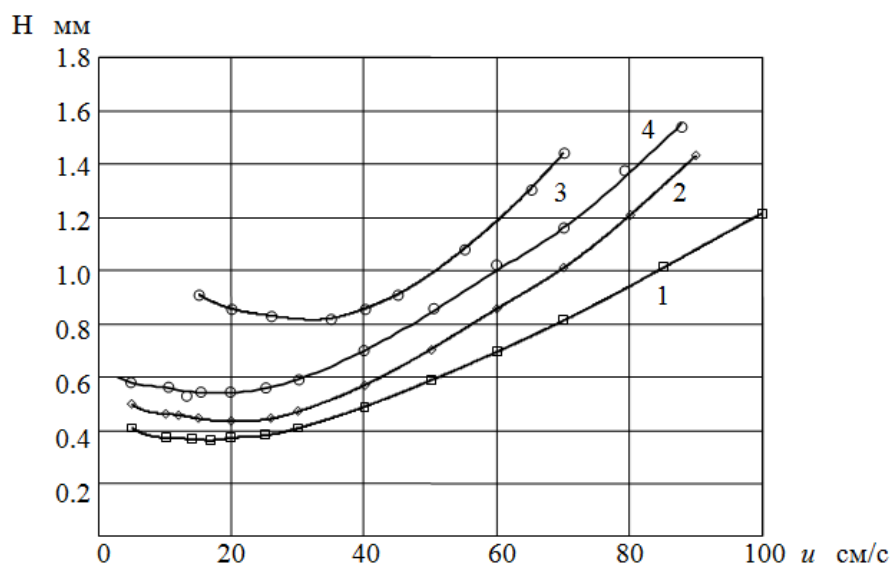


Рисунок 21. Кривые Ван-Деемтера для исследуемых ГМС и насадочной микрохроматографической колонки (пояснения в тексте)

Как видно из приведенных графиков, эффективность колонки возрастает с уменьшением ее внутреннего сечения, и переход от сечения 1×1 мм к сечению $0,4 \times 0,4$ мм приводит к снижению значения H_{min} от 0,9 к 0,4, что закономерно объясняется уравнением Ван-Деемтера для газо-адсорбционной хроматографии вследствие значительного снижения коэффициента сопротивления массопередачи. Из анализа данных следует, что при оптимальной скорости газа-носителя переход от колонки с внутренним сечением 1×1 мм к колонке с сечением $0,4 \times 0,4$ мм приводит к увеличению эффективности примерно на 50%, а числа разделения на 35%, что говорит о преимуществе колонок малого внутреннего сечения.

Максимальные значения по эффективности исследуемых колонок сечением $0,6 \times 0,6$ мм и $0,4 \times 0,4$ мм проявили в диапазоне линейной скорости газа-носителя в диапазоне 4-10 см/сек.

В таблице 9 приведена оценка эффективности разделения бутана и *изо*-бутана при $R_s=1$ согласно уравнению (2). Из представленных данных видно, что наибольшей

эффективностью (самое большое N и минимальное значение H) при разделении бутана и *изо*-бутана ($R_s=1$) обладает ГМС № 1 (сечение $0,4 \times 0,4$ мм). Стандартная насадочная микрохроматографическая колонка и ГМС № 3 имеют близкие значения эффективности, что связано с тем, что процессы массообмена на этих колонках проходят в объеме сорбента и имеющийся зазор в каналах при герметизации ГМС сечением $1,0 \times 1,0$ мм несущественно влияет на результаты измерения.

Таблица 9. Эффективность исследуемых колонок при $R_s=1$ для бутана и *изо*-бутана

№ п/п	Характеристика колонок, сечение, мм	t_{R2} , мин	t_{R1} , мин	N , т.т. на 0,4 м	H , мм	$k_{S,C}$
1	ГМС № 1	1,05	0,75	196,0	2,041	0,286
2	ГМС № 2	0,28	0,19	154,9	2,583	0,321
3	ГМС № 3	0,47	0,31	138,1	2,897	0,340
4	Насадочная микрохроматографическая колонка	0,91	0,60	137,9	2,901	0,341

Для оценки скорости анализа при заданном времени выхода бутана $t_{R2}=\text{const}$ определяли коэффициенты линейного уравнения зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелке H от $1/t_{R2}$ правой ветви гиперболы Ван-Деемтера $H = a + C \cdot 1/t_{R2}$. Затем, задавая время выхода бутана t_{R2} одинаковое для всех колонок, определяют значения H по соответствующим уравнениям для каждой колонки. Минимальное значение H будет свидетельствовать, что данная колонка является наиболее эффективной для экспрессных разделений. В таблице 10 показана оценка эффективности анализа бутана при $t_{R2}=0,25$ мин. Из приведенных в таблице 10 данных видно, что ГМС с сечением $0,4 \times 0,4$ имеет $H=0,642$ мм и является самой эффективной для экспрессных разделений, так как коэффициент $C = 0,1002$, учитывающий вклад кинетических факторов в размытие хроматографической полосы, имеет минимальное значение, и процессы сорбции и десорбции проходят значительно быстрее, чем на других колонках. Следует заметить, что для насадочной микрохроматографической колонки, чтобы получить $t_{R2}=0,25$ мин необходимо создавать давление на входе в колонку более 700 кПа, в то время как на ГМС за счет имеющегося зазора при герметизации каналов давление на входе в колонку не превышает 70 кПа. ГМС работают частично как открытые капиллярные колонки, поэтому они обладают хорошей эффективностью. ГМС сечением $0,4 \times 0,4$ мм значительно больше других колонок приближается по характеристикам к капиллярной колонке, так как коэффициент $a = 0,241$ уравнения правой ветви гиперболы Ван-Деемтера, зависящий от однородности зернистого слоя, имеет наименьшее значение, а для капиллярных колонок $a = 0$.

Таблица 10. Оценка эффективности анализа при одинаковом времени удерживания бутана $t_{R2}=0,25$ мин

№ п/п	Характеристика колонок, сечение, мм	Экспериментальные данные		Расчетные данные		
		t_{R2} , мин	τ_h , мин	N при $t_{R2}=0,25$ мин	Коэффициенты уравнения $N = a + C \cdot 1/t_{R2}$	
					a	c
1	ГМС № 1	0,147	0,024	0,642	0,241	0,1002
2	ГМС № 2	0,280	0,034	1,135	0,475	0,165
3	ГМС № 3	0,472	0,060	1,760	0,496	0,316
4	Насадочная микрохроматографическая колонка	1,196	0,123	2,064	0,420	0,411

Известно, что высота, эквивалентная теоретической тарелке, будет уменьшаться с уменьшением ее внутреннего сечения и диаметра зерна сорбента, при этом оптимальным соотношением является 1:10 и менее (внутреннее сечение к диаметру зерна соответственно) [104], однако при рассмотрении рис. 21 можно сделать вывод, что этот эффект здесь не наблюдается. Этот факт обусловлен тем, что средний диаметр зерна адсорбента, которым заполнялась колонка, сравним с размерами внутреннего сечения колонки. Поэтому можно предположить, что качество упаковки частиц в колонке сечением 0,4×0,4 мм и 0,6×0,6 мм - не достаточное, но гораздо выше, чем для колонки сечением 1×1 мм. ГМС сечением 0,6×0,6 мм и 0,4×0,4 мм проявили близкие значения эффективности, и более высокие, чем колонка сечением 1×1 мм. Максимальные значения по эффективности ГМС сечением 0,6×0,6 мм и 0,4×0,4мм проявили в диапазоне линейной скорости газа-носителя от 4 до 10 см/сек.

На рисунке 22 представлены зависимости разрешения пиков R_s от оптимальной объемной скорости газа-носителя, для изготовленных ГМС 1-3. Как видно из рассмотрения зависимостей, разрешение пиков, достаточное для количественного анализа трудноразделимой пары изомеров *изо*-бутан – бутан, для трех изготовленных ГМС сохраняется в диапазоне расхода газа-носителя азота от 0,5 до 22 см³/мин. Для ГМС сечением 0,4×0,4 мм оптимальная объемная скорость газа-носителя находится в диапазоне от 0,5 до 4 см³/мин, для ГМС сечением 0,6×0,6 мм – от 4 до 8 см³/мин, а для ГМС сечением 1×1 мм - от 15 до 22 см³/мин.

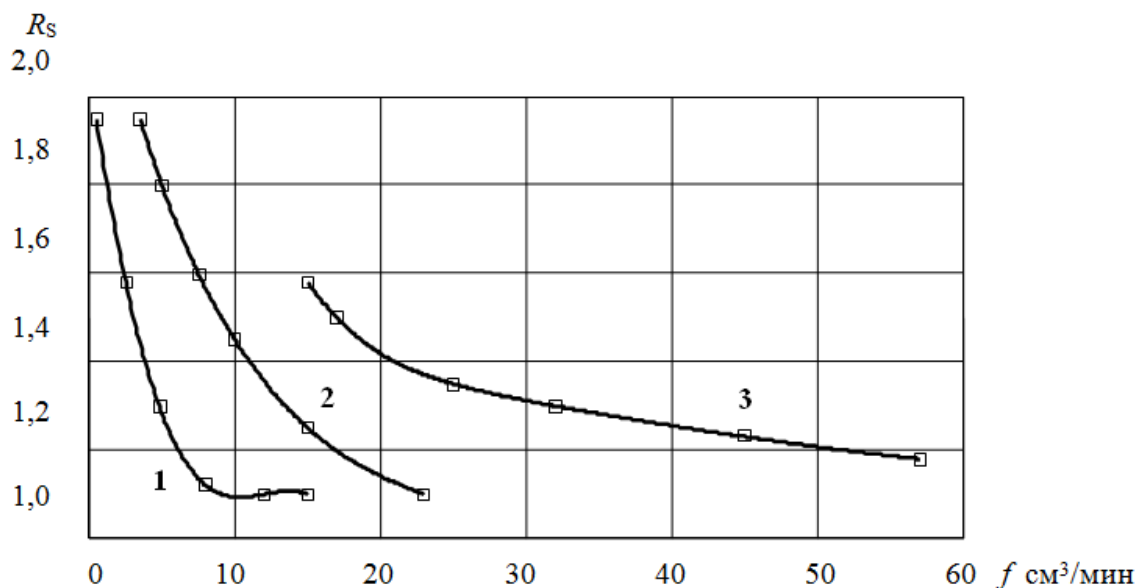
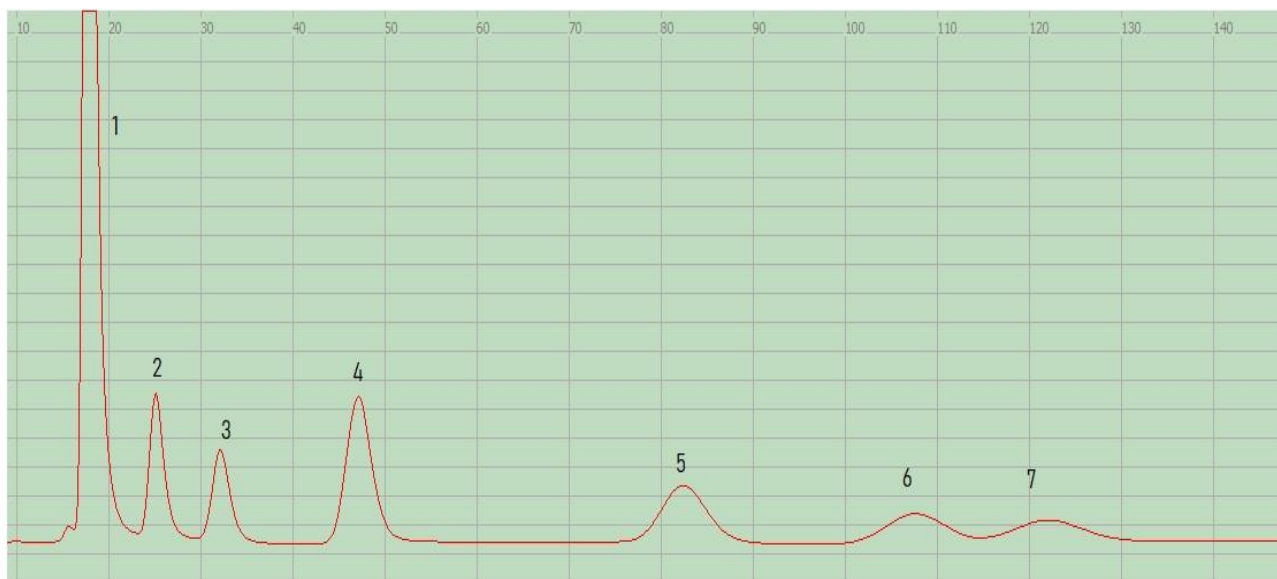


Рисунок 22. Зависимости разрешения пиков R_s для изо-бутана и н-бутана от объемной скорости f газа-носителя для изготовленных ГМС № 1-3

Следует отметить, что время полного анализа составляет не более 12 секунд, а при работе со стандартно применяемыми колонками для углеводородов C_1-C_5 анализ занимает в 30 раз больше времени. Кроме того, применение ГМС приводит к увеличению чувствительности хроматографа по отношению к анализируемым компонентам за счет уменьшения размытия пика. Таким образом, применение ГМС в качестве хроматографических колонок является перспективным при создании новых портативных хроматографических систем, используемых во всех областях газохроматографического анализа.

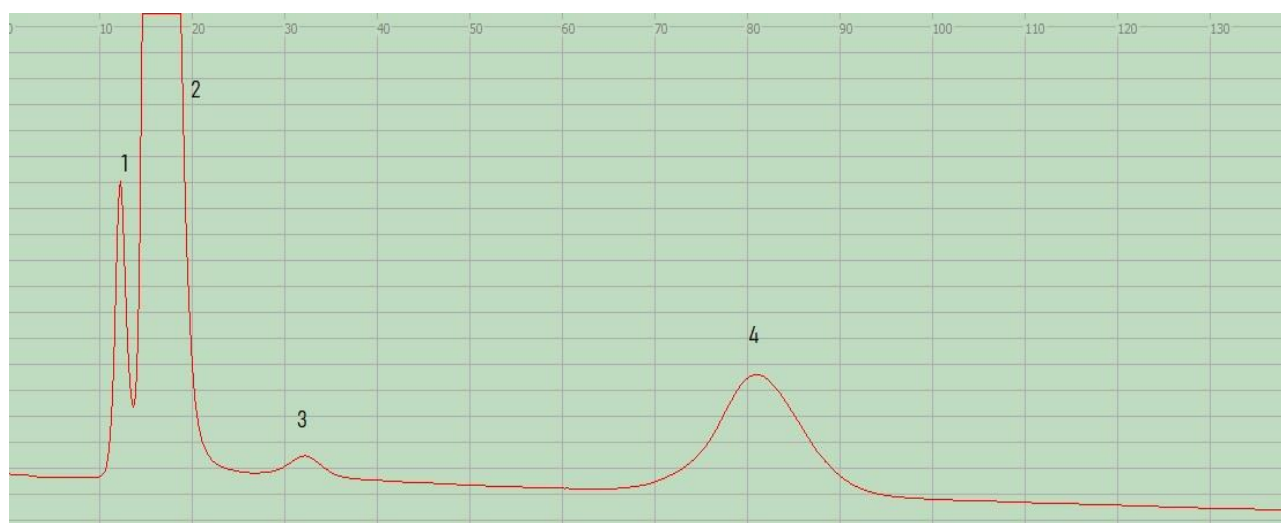
На рисунках 23-28 представлены хроматограммы разделения модельных смесей (таблица 8), полученные с использованием исследуемых ГМС (таблица 7) при оптимальных условиях проведения хроматографического анализа.



1- метан; 2 - этан; 3 – этилен; 4 – пропан; 5 –пропилен; 6 – изобутан; 7- н-бутан,

Расход газа-носителя (воздух) – 7,5 мл/мин, температура колонки – 60°C

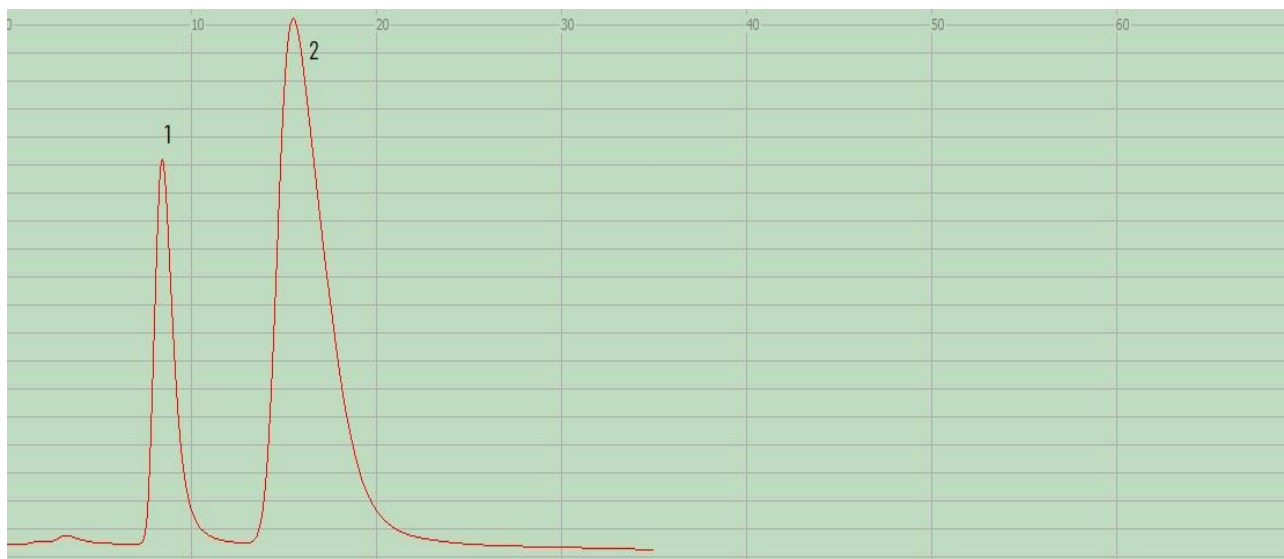
Рисунок 23. Хроматограмма разделения модельной смеси предельных и непредельных углеводородов, полученная с использованием ГМС № 4



1- воздух; 2 - метан; 3 – CO₂; 4 – этан

Расход газа-носителя (гелий) – 10,0 мл/мин, температура колонки – 40°C

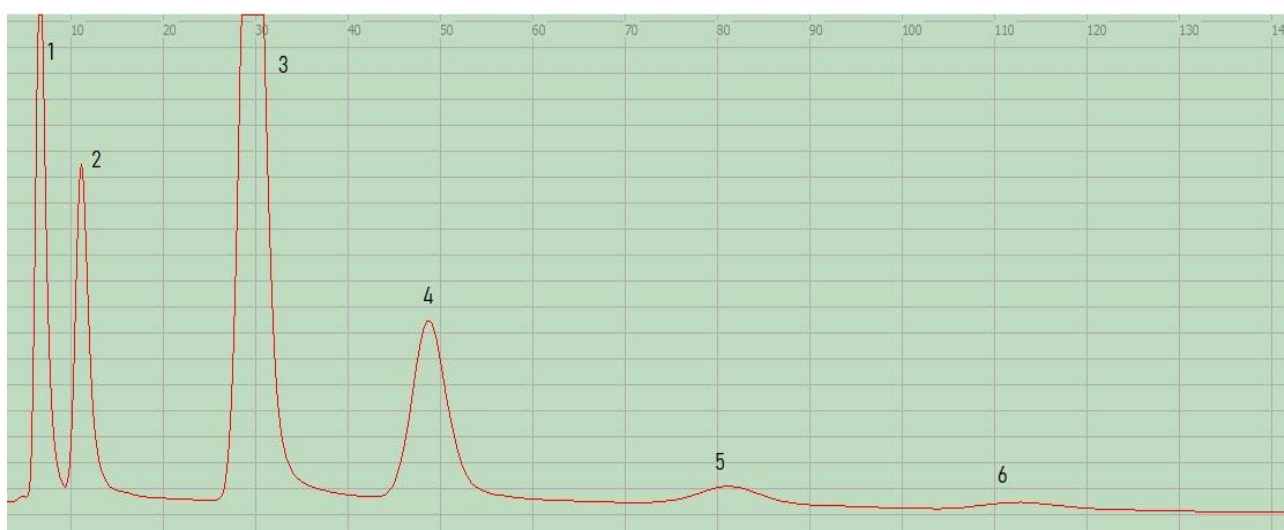
Рисунок 24. Хроматограмма разделения модельной смеси природного газа, полученная с использованием ГМС № 5



1- кислород; 2 - азот

Расход газа-носителя (гелий) – 12,0 мл/мин, температура колонки – 40°C

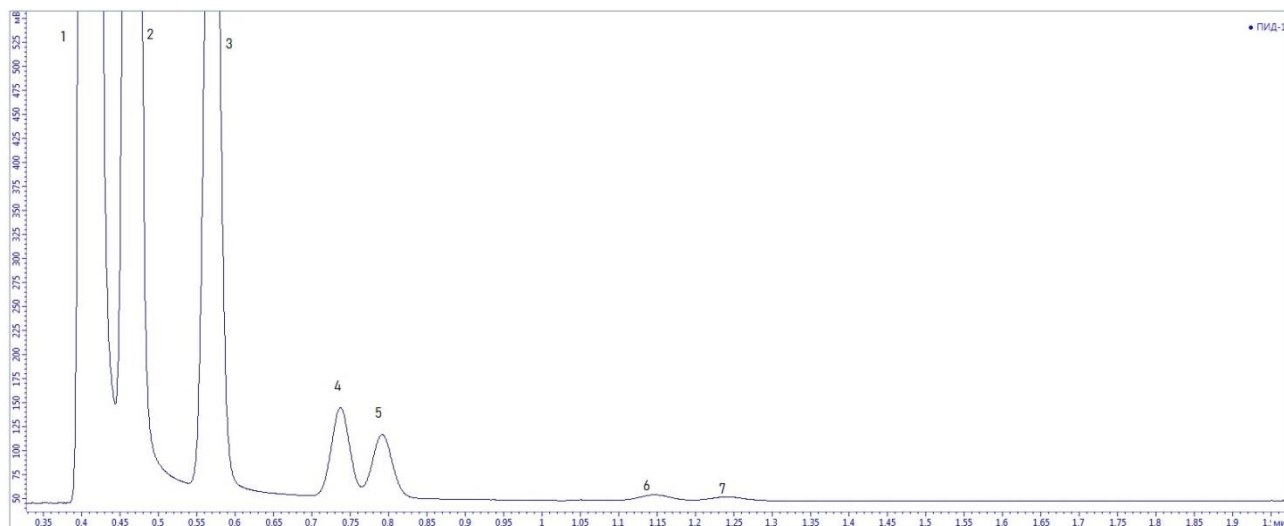
Рисунок 25. Хроматограмма разделения модельной смеси воздуха, полученная с использованием ГМС № 6



1- октан; 2 - декан; 3 – бензол; 4 – толуол; 5 – м-ксилол; 6 – о-ксилол;

Расход газа-носителя (воздух) – 9,0 мл/мин, температура колонки – 70°C

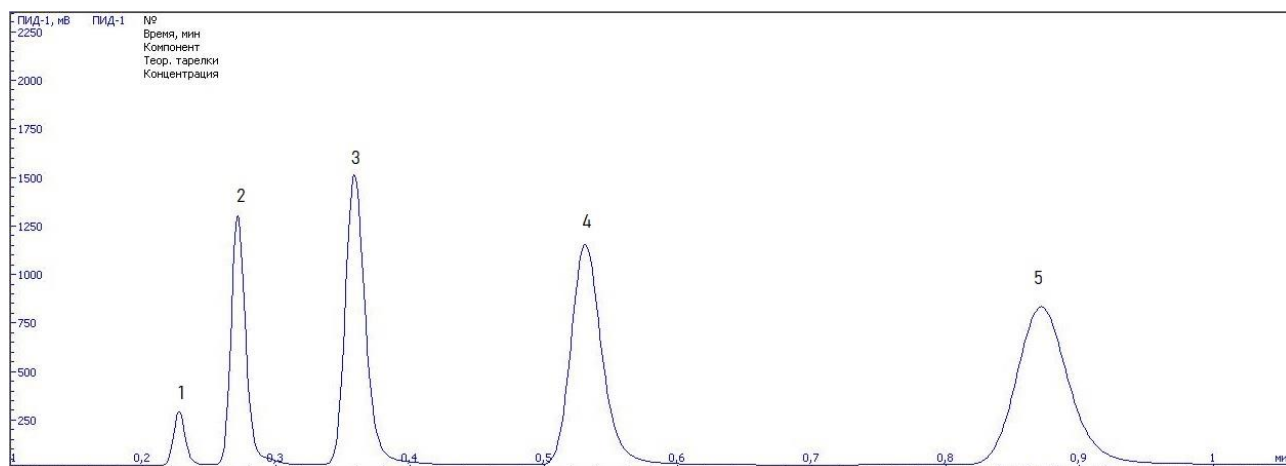
Рисунок 26. Хроматограмма разделения модельной смеси углеводородов и ароматических соединений, полученная с использованием ГМС № 7



1- метан; 2 - этан; 3 – пропан; 4 – изобутан; 5 –н-бутан; 6 – изопентан; 7 – н-пентан

Расход газа-носителя (воздух) – 6,0 мл/мин, температура колонки – 70°C

Рисунок 27. Хроматограмма разделения модельной смеси предельных углеводородов, полученная с использованием ГМС № 8



1- пентан; 2 - гексан; 3 – гептан; 4 – октан; 5 –нонан

Расход газа-носителя (воздух) – 1,0 мл/мин, температура колонки – 50°C

Рисунок 28. Хроматограмма разделения модельной смеси предельных углеводородов, полученная с использованием ГМС № 9

Одним из факторов, влияющих на качество проведения хроматографического анализа, является достаточное разделение пиков отдельных компонентов, которое зависит как от конфигурации системы, так и от условий проведения анализа. При исследовании ГМС были подобраны условия разделения некоторых трудноразделяемых аналитов. В таблице 11-16

представлены величины времен удерживания, ВЭТТ (Н) и степень разрешения хроматографических пиков (R_S) для изготовленных колонок и коммерческих аналогов при оптимальных условиях анализа.

Таблица 11. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемых ГМС № 2 и № 8 и коммерческой хроматографической колонки GS-GasPro

Колонка	ГМС № 2			ГМС № 8			GS-GasPro 0,32 мм×30м		
	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S
метан	0,23	0,8	0	0,330	0,8	1,1	0,382	0,8	7,3
этан	0,23	0,8	0	0,389	0,7	1,1	0,451	0,7	7,3
			1,3			2,1			14,7
пропан	0,26	0,8	1,3	0,514	1,1	2,1	0,672	1,2	14,7
			1,5			1,7			14,9
изобутан	0,3	0,9	1,5	0,731	1,7	1,7	1,266	3,0	14,9
			1,2			1,4			2,9
бутан	0,34	1,0	1,2	0,807	1,9	1,4	1,439	2,4	2,9
			2,8			3,3			15,9
изопентан	0,47	1,3	2,8	1,321	2,5	3,3	3,507	4,4	15,9
			1,3			1,5			2,5
пентан	0,55	1,4	1,3	1,471	2,7	1,5	4,016	3,4	2,5

Таблица 12. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемой ГМС № 5, стандартной насадочной колонки, заполненной HayeSep R, и № 8 и коммерческой хроматографической колонки HP-PLOT Q

Колонка	ГМС № 5			HayeSep R, 80-100 mesh 3 мм×3 м			HP-PLOT Q 0,53 мм×30м		
	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S
воздух	0,2	0,75	0,85	0,9	0,8	1,2	1,1	0,7	0,9
метан	0,26	0,8	0,85	1,1	0,9	1,2	1,2	0,8	0,9
			2,9			3,4			3,1
CO ₂	0,51	1,1	2,9	2,5	1,3	3,4	1,6	1,0	3,1
			3,8			5,2			4,2
этан	1,35	1,6	3,8	6,2	2,1	5,2	2,3	1,4	4,2

Таблица 13. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемой ГМС № 6, стандартной насадочной колонки, заполненной CaA, и № 8 и коммерческой хроматографической колонки HP-PLOT/MoleSive

Колонка	ГМС № 6			CaA 60/80 меш 3 мм×1 м			HP-PLOT/MoleSive 0,32 мм×30м		
	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	Н, мм	R_S
кислород	0,13	2,8	2,0	1,2	2,9	1,8	1,8	4,0	6,5
азот	0,25	3,2		1,9	3,4		2,5	4,5	

Таблица 14. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемой ГМС № 7, стандартной насадочной колонки, заполненной 10 % НТПН на цветохроме 3 К, и № 8 и коммерческой хроматографической колонки НР-5

Колонка	ГМС № 7			10 % НТПН на цветохроме 3 К 3 мм×1 м			НР-5 0,53 мм×30м×0,5мкм		
	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S
Углеводороды	0,1	0,9	4,63	0,42	1,1	3,4	2,0	0,8	5,1
бензол	0,49	0,9	4,63	1,1	1,2	3,4	2,5	0,8	5,1
			2,54			2,1			6,2
толуол	0,81	0,9	2,54	1,5	1,2	2,1	4,4	0,9	6,2
			2,95			2,3			6,9
м-ксилол	1,35	0,9	2,95	4,2	1,2	2,3	7,4	1,0	6,9
			1,9			1,8			8,7
о-ксилол	1,88	1,0	1,9	4,9	1,3	1,8	8,2	1,1	8,7

Таблица 15. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемой ГМС № 4, стандартной насадочной колонки, заполненной 5% NaOH на Al₂O₃, и № 8 и коммерческой хроматографической колонки Rt-Alumina BOND/KCl

Колонка	ГМС № 4			5% NaOH на Al ₂ O ₃ 0,25-0,50 мм, 3 мм×3 м			Rt-Alumina BOND/KCl 0,53 мм×50м		
	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S
Метан	0,29	0,6	3,3	1,8	1,1	2,4	2,0	0,7	5,6
Этан	0,42	0,6	3,3	2,3	1,2	2,4	2,5	0,7	5,6
			2,6			2,1			5,7
Этилен	0,53	0,6	2,6	3,0	1,2	2,1	4,4	0,8	5,7
			2,5			2,0			5,2
Пропан	0,78	0,6	2,5	4,1	1,3	2,0	7,4	0,9	5,2
			2,3			2,2			3,1
Пропилен	1,37	0,6	2,3	6,2	1,3	2,2	8,2	0,9	3,1

Таблица 16. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемой ГМС № 4, стандартной насадочной колонки, заполненной 10 % ТСЕР100/120 mesh Cromosorb PAW, и № 8 и коммерческой хроматографической колонки НР-1

Колонка	ГМС № 9			10 % ТСЕР100/120 mesh Cromosorb PAW 2 мм×2,5 м			НР-1 0,32 мм×30м×0,25мкм		
	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S	t _R , мин	H, мм	R _S
Пентан	0,23	1,0	2,2	0,7	1,3	1,9	0,9	1,1	1,8
Гексан	0,27	1,0	2,2	0,9	1,3	1,9	1,1	1,1	1,8
			3,1			2,1			2,9
Гептан	0,35	1,0	3,1	1,1	1,4	2,1	1,4	1,2	2,9
			4,9			2,6			4,5
Октан	0,53	1,7	4,9	1,4	1,8	2,6	1,7	1,4	4,5
			5,2			2,8			6,2
Нонан	0,87	1,9	5,2	1,9	2,0	2,8	2,1	1,6	6,2

Как видно из таблиц, изготовленные ГМС в качестве хроматографических колонок обладают более высокой удельной эффективностью, причем в некоторых случаях, например, для ГМС с адсорбентом Carborack В, разделение хроматографических пиков более чем в два раза выше, чем для коммерческой колонки, что позволит разделять более сложные смеси углеводородов. Показано, что при сопоставимых эффективности и селективности разделения при использовании ГМС наблюдается значительное снижение времени анализа.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ГРАДУИРОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

3.1 Описание газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки

Для определения следов веществ в газовых смесях необходимо предварительно концентрировать анализируемые пробы. Делают это в тех случаях, когда чувствительности методов прямого определения веществ недостаточно.

Методы концентрирования разнообразны и основаны на разных принципах: физических, химических, биологических. Широкое применение находят химические методы, в частности, сорбционные, экстракционные, осаждение и соосаждение, направленная кристаллизация, отгонка после химического преобразования и электрохимические методы [104].

В последнее время также развиваются методы динамического сорбционного концентрирования [105]. При этом сорбция, десорбция и анализ осуществляются в циклическом режиме.

Стоит отметить, что стадия пробоподготовки, в данном случае концентрирования, имеет важное значение для всего анализа, так как влияет на точность конечных результатов анализа [106].

Способы концентрирования проб выдыхаемого воздуха, а также преимущества и недостатки каждого метода описаны в работе [107]. Так, например, преимуществами концентрирования методом конденсации в охлаждаемой ловушке автор считает высокую эффективность при стабильной работе, а недостатками: сложность реализации вне лаборатории, ограниченный объем выдыхаемого воздуха, который может проходить через систему, высокий риск утечки образца, большое содержание воды, которое может испортить газохроматографическую колонку при анализе.

Преимущества концентрирования конденсата выдыхаемого воздуха заключаются в простоте метода и его невысокой себестоимости, а недостатки в неэффективном улавливании низких концентраций ЛОС, риске загрязнения проб нелетучими компонентами, содержащимися в выдыхаемом воздухе.

Преимуществами химического концентрирования автор статьи [107] называет простоту и низкую себестоимость метода, объединение стадий улавливания и концентрирования, удобство использования метода вне лаборатории, эффективность

использования для аналитов с высокой концентрацией в выдыхаемом воздухе, а недостатками – ограниченный спектр веществ, которые можно определить отдельно от других веществ, и низкую чувствительность.

Метод концентрирования на сорбенте, заключающийся в пропускании пробы через слой вещества, на котором сорбируются ЛОС, обладает такими преимуществами как: удобство использования вне лаборатории, возможность анализа широкого спектра ЛОС, высокая чувствительность. К недостаткам данного метода относятся: необходимость использования насосов для пропускания пробы через систему, метод представляет собой дорогую и сложную технологию, необходимость подбора специального сорбента, который позволит проводить селективный анализ, помимо ЛОС на сорбент концентрируются вода и CO_2 , необходимость длительной и тщательной очистки сорбента для повторного применения после проведения анализа.

Для проведения концентрирования ЛОС из воздушных сред предложено использование ГМС в качестве планарного микротермодесорбера (ПМТД). Предлагаемая конструкция имеет существенно меньшие габариты, размеры, низкое энергопотребление, по сравнению с имеющимися аналогами существенно упрощает проведение методики анализа ЛОС в различных газовых средах за счет непрерывного процесса анализа сконцентрированных примесей.

В ПМТД содержатся две сорбционные трубки с элементами Пельтье для охлаждения при адсорбции примесей и нагревания при их десорбции. Трубки заполнены соответствующим сорбентом для адсорбционного концентрирования летучих примесей органических и неорганических веществ из газовых сред и их последующей термодесорбции с сорбционных трубок в обратном направлении, чем при сорбции. Каналы для сорбционных трубок имеют одинаковую геометрию и выполнены на плоских металлических пластинах методом микрофрезерования с возможностью поочередного подключения к хроматографической колонке. Для реализации непрерывного процесса анализа использовалась система из четырех электропневмораспределителей.

На рисунке 29 представлена принципиальная схема работы ПМТД.

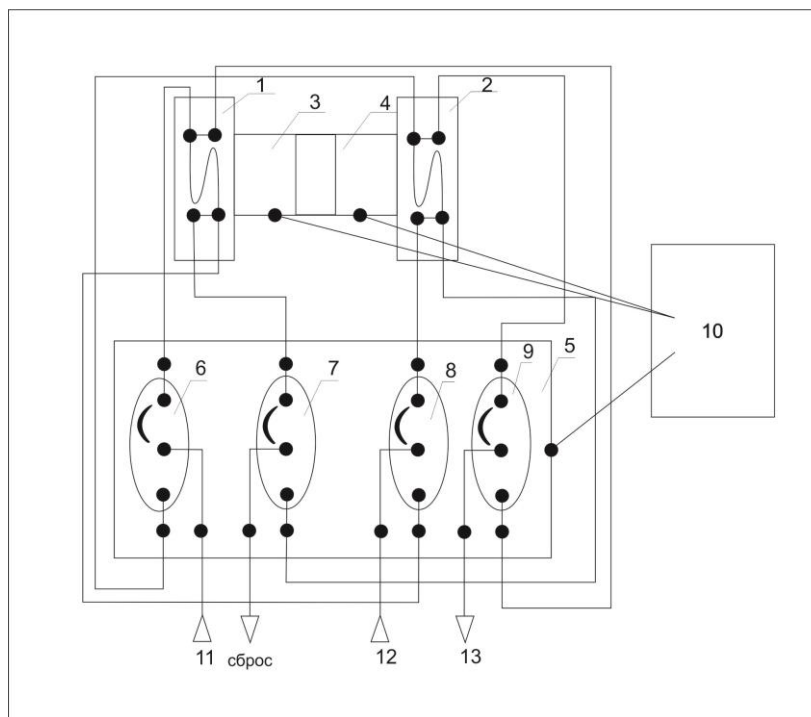


Рисунок 29. Принципиальная схема ПМТД (пояснения в тексте)

Конструкция ПМТД имеет два адсорбера 1 и 2, выполненные в виде каналов длиной 140 мм с квадратным сечением $0,6 \times 0,6$ мм на предварительно отшлифованных до 6-го класса точности плоских пластинах из алюминия АМГ-6. В качестве адсорбентов были выбраны Al_2O_3 (50 мкм), N-Octane ResSil-C (80/100 mesh) и Chromaton N-AW-DMCS + 15% PMS-1000 (60/80 mesh). Для нагрева и охлаждения термодесорбера использовались элементы Пельтье 3 и 4. Электропневмораспределители (ЭПР) 6 –9 и блок управления 10 располагались на плоской пластине 5 из алюминия АМГ-6. Система имеет вход 11 и выход 12 потока анализируемого газа, а так же вход и выход 13 в хроматографическую колонку потока газа-носителя.

Работа ПМТД заключается в следующем. ЭПР 6 направляет поток анализируемого газа поочередно на входы адсорбера 1 или 2. ЭПР 7 переключает выход адсорберов 1 или 2 в линию сброса. ЭПР 8 подключает выход адсорберов 1 или 2 к линии газа-носителя хроматографа. ЭПР 9 соединяет вход адсорберов 1 или 2 с хроматографической колонкой.

Блок управления 10 по заданной программе переключает ЭПР 6 – ЭПР 9 и включает элементы Пельтье для охлаждения при сорбции примесей или для нагрева при термодесорбции примесей.

Для оценки работы предлагаемого планарного микротермодесорбера использовали газовый хроматограф Кристалл 5000.1, ЗАО «СКБ «Хроматэк»» с пламенно-ионизационным детектором и микронасадочной колонкой длиной 0,4 м, внутренним диаметром 0,75 мм,

заполненной сорбентом Carborack B, зернением 0,10-0,12 мм. Температура колонки $T_c=50^\circ\text{C}$, газ-носитель – азот, расход на выходе колонки $F_c=10\text{ см}^3/\text{мин}$.

В качестве объема дозы при анализе исследуемого газа использовали поочередно газовые объемы адсорберов 1 или 2, которые не превышают 50 мкл каждый.

ЭПР 6-9 имеют два положения, первое из которых – низкотемпературная адсорбция примесей (операция «набор»), второе – термодесорбция (операция «анализ»). Когда в адсорбере 1 выполняется операция «набор» и включается элемент Пельтье 3 для охлаждения, то в адсорбере 2 выполняется операция «анализ» при включенном элементе Пельтье 4 для нагрева и термодесорбции примесей обратным потоком газа-носителя через адсорбер 2 в хроматографическую колонку для анализа.

Операция «набор» в адсорбере 1 и операция «анализ» в адсорбере 2 выполняются при выключенных ЭПР 6 – ЭПР 9. При этом исследуемый газ поступает на вход адсорбера 1 через ЭПР 6 и сбрасывается в линию сброса через ЭПР 7, а газ-носитель через ЭПР 8 поступает на выход адсорбера 2 и десорбирует примеси в обратном направлении через ЭПР 9 в хроматографическую колонку для анализа.

Операция «набор» в адсорбере 2 и операция «анализ» в адсорбере 1 выполняются при включенных ЭПР 6 – ЭПР 9 аналогично описанной выше последовательности переключения потоков. Управление работой ЭПР и выключением элементов Пельтье для охлаждения и нагрева адсорберов осуществляется по заданной программе блоком управления 10. Низкотемпературная адсорбция исследуемого газа в адсорберах (при операции «набор») проводится до достижения проскока. После чего выполняется операция «анализ».

3.2 Результаты исследования возможности использования газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах

Для исследования планарного микротермодесорбера использовали газовый хроматограф Кристалл 5000.1, ЗАО «СКБ “Хроматэк”» с пламенно-ионизационным детектором и микронасадочной колонкой длиной 0,4 м, внутренним диаметром 0,75 мм, заполненной сорбентом Carborack B, зернением 0,10-0,12 мм. Температура колонки $T_c=50^\circ\text{C}$, газ-носитель – азот, расход на выходе колонки $F_c=10\text{ см}^3/\text{мин}$.

В качестве объекта исследования был выбран н-пентана в воздухе. В качестве исходной смеси было использована поверочно-газовая смесь (ПГС) «н-пентан в воздухе» с концентрацией $10\text{ мг}/\text{м}^3$. Модельные газовые смеси «н-пентан-воздух» с концентрациями 0,1, 0,5, 1,0, $10\text{ мг}/\text{м}^3$ готовили с помощью генератора газовых смесей ГГС-03. Тедларовый пакет фирмы SKC вакуумировали, затем заполняли 1000 мл приготовленной смесью.

Концентрирование н-пентана из модельных смесей с известным содержанием аналита с помощью ПМТД осуществлялось согласно схеме, представленной на рисунке 30.

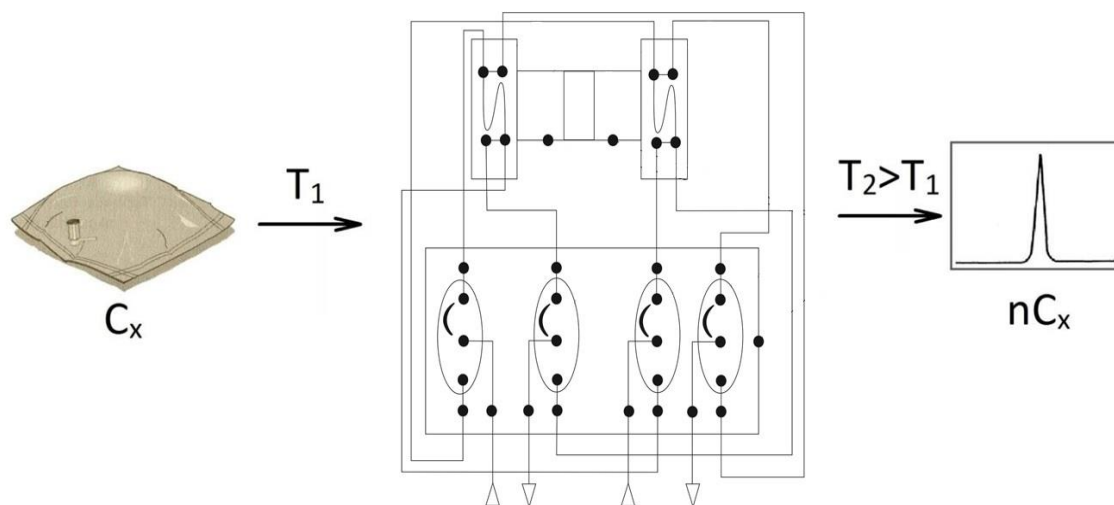


Рисунок 30. Схема концентрирования н-пентана с использованием ПМТД

Сорбцию н-пентана осуществляли на сорбентах Al_2O_3 , N-Octane ResSil-C и Chromaton N-AW-DMCS-15% PMS-1000 при температуре $+5^\circ\text{C}$. Для этого через ПМТД пропускали газовую смесь н-пентан-воздух. Температура десорбции составила $+75^\circ\text{C}$. Объем вводимой пробы составил 20 мл. Количественное определение целевого компонента осуществляли методом газовой хроматографии при изотермическом режиме на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1».

Для оценки аналитических возможностей описанного выше ПМТД определяли коэффициент концентрирования.

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{дес}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация аналита в исходной смеси, $\text{мг}/\text{м}^3$;

$C_{\text{дес}}$ – концентрация аналита в смеси, полученной после десорбции, $\text{мг}/\text{м}^3$.

$C_{\text{дес}}$ определяли с использованием град зависимости, построенной по результатам хроматографирования серии градуировочных смесей пентана в воздухе.

Градуировочные характеристики описываются уравнением

$$Q_i = a_i + b_i \cdot C_i, \quad (4)$$

где C – концентрация компонента в градуировочной смеси;

Q_i – площадь хроматографического пика;

a_i и b_i – константы корреляционного уравнения, рассчитываемые методом наименьших квадратов:

$$b_i = \frac{m \cdot \sum W_i \bar{Q}_i - \sum W_i \sum \bar{Q}_i}{m \cdot \sum W_i^2 - \left(\sum W_i \right)^2}, \quad (5)$$

$$a_i = \frac{\sum \bar{Q}_i - b_i \sum W_i}{m}, \quad (6)$$

где m – количество градуировочных растворов;

\bar{Q}_i – среднее арифметическое i -х значений выходного сигнала, вычисляемое по формуле:

$$\bar{Q}_i = \frac{\sum Q_i}{n}, \quad (7)$$

где n – число измерений.

Границы доверительного интервала измерения Δ_a и Δ_b рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta_a = \pm S_a \cdot t(P, f), \quad (8)$$

$$\Delta_b = \pm S_b \cdot t(P, f), \quad (9)$$

где t – критерий Стьюдента, при $P=0,95$ и $f=m-2$; S_a и S_b – среднее квадратическое отклонение при измерении констант a и b , рассчитывающееся по уравнениям:

$$S_a = \sqrt{\frac{S_0^2 \cdot \sum W_i^2}{m \cdot \sum W_i^2 - \left(\sum W_i \right)^2}}, \quad (10)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{m \cdot S_0^2}{m \cdot \sum W_i^2 - \left(\sum W_i\right)^2}}, \quad (11)$$

где $S_0^2 = \frac{\sum [Q_i - (a_i + b_i \cdot W_i)]^2}{m - 2}$ - дисперсия разности между опытными \overline{Q}_i и рассчитанными по уравнению (10).

Коэффициент регрессии рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}} \quad (12)$$

Результаты концентрирования н-пентана с использованием ПМТД, заполненными различными сорбентами, представлены в таблице 17.

Таблица 17. Результаты концентрирования пентана с использованием ГМС

Сорбент	Исходная концентрация н-пентана $C_{исх}$, мг/м ³	Концентрация н-пентана после концентрирования $C_{дес} \pm \Delta$, мг/м ³	Коэффициент концентрирования $K_{конц} \pm \Delta$
Al ₂ O ₃	0,1	4,20 ± 0,05	41,5 ± 0,5
	1,0	42,1 ± 0,4	42,1 ± 0,4
	10,0	416,6 ± 2,3	41,7 ± 0,2
	100,0	2366 ± 26	23,7 ± 0,3
N-Octane ResSil-C	0,1	4,90 ± 0,06	48,6 ± 0,6
	1,0	45,8 ± 0,3	45,8 ± 0,3
	10,0	464,2 ± 3,4	46,4 ± 0,3
	100,0	3521 ± 17	35,2 ± 0,2
Chromaton N-AW-DMCS-15% PMS-1000	0,1	9,20 ± 0,13	91,5 ± 1,3
	1,0	90,4 ± 0,6	90,4 ± 0,6
	10,0	453,0 ± 4,2	45,3 ± 0,4

Из представленных данных можно сделать вывод, что наиболее эффективными ПМТД являются системы, заполненные Al₂O₃ и N-Octane ResSil-C, которые позволяют осуществить концентрирование в 41 и 46 раз соответственно.

При использовании ГМС для концентрирования пентана из газовых смесей с концентрацией 100 мг/м³ отмечено, что наблюдается неполное извлечение аналита из исходной смеси при концентрировании, что впоследствии оказывает влияние на концентрацию, полученную при десорбции, и соответственно, приводит к снижению рассчитываемого коэффициента концентрирования. Таким образом, исследуемые ГМС могут быть использованы для концентрирования компонентов из газовых смесей с концентрацией до 10 мг/м³, при этом следует отметить, что в повышении верхнего предела

исходной концентрации определяемого компонента нет необходимости, т.к. такой концентрации достаточно для определения без использования предварительного концентрирования.

Важной характеристикой при проведении непрерывной процедуры сорбции-десорбции является продолжительность работы адсорбента при выбранных условиях анализа (температура и расход газа-носителя), поэтому нами был сделан эксперимент по количеству циклов работы микродермодесорбера непрерывного действия с использованием двух выбранных видов адсорбентов. Количество циклов для каждого из сорбентов составляло 300. Как видно из представленных графических зависимостей (рисунки 31 и 32) концентрации н-пентана (0,1 мг/м³) от количества циклов использование химически модифицированного неполярными группами силикагеля является наиболее удачным решением и не приводит к изменению концентрации во времени. СКО составляет не более 3% из 300 циклов измерений. Значительное изменение концентрационных зависимостей от количества циклов для Al₂O₃ связано вероятно с его химическим модифицированием за счет адсорбции на его поверхности воды.

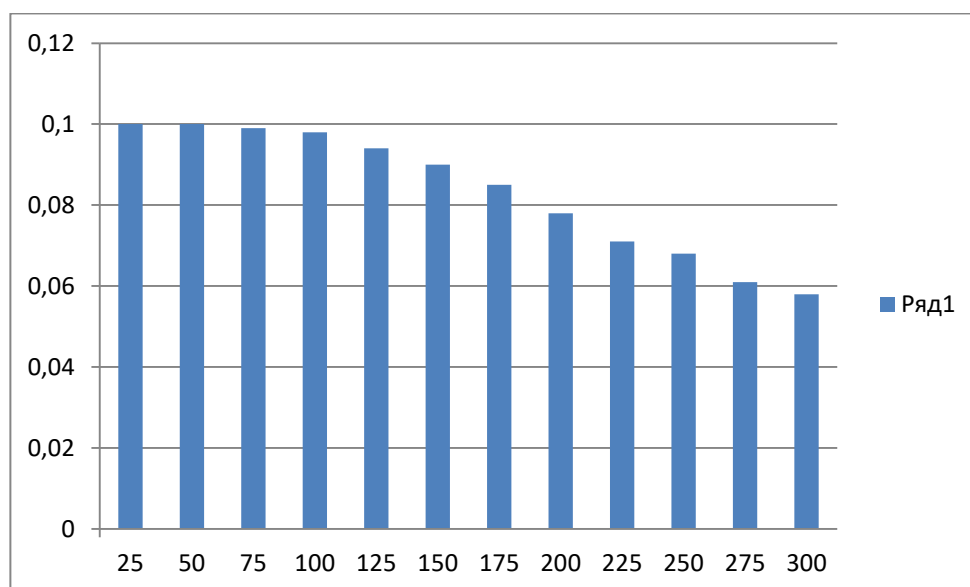


Рисунок 31. Зависимость концентрации – н-пентана от количества циклов на сорбенте Al₂O₃

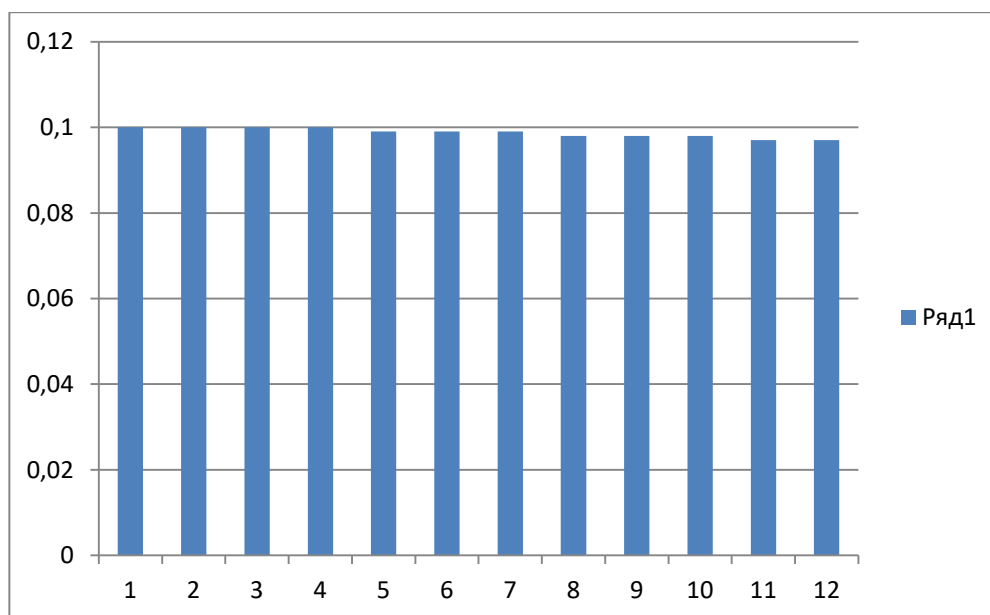


Рисунок 32. Зависимость концентрации н-пентана от количества циклов на сорбенте N-Octane ResSil-C

Исследуемый ГМС на основе N-Octane ResSil-C был использован для проведения градуировки газового хроматографа в условиях, идентичных пробоподготовке. Ранее было показано, что данный прием существенно снижает погрешность определения [108].

В рамках работы были реализованы 2 способа построения град зависимости и последующего проведения анализа.

Способ № 1 заключался в использовании ПГС «пентан в воздухе» для определения коэффициентов градуировочной зависимости по формуле 4.

Способ № 2 заключался в построении град зависимости в условиях, идентичных проподготовке, для чего стандартные газовые смеси с концентрациями 0,1, 1 и 10 мг/м³ пропускали через ГМС и качестве аналитического сигнала выступала площадь пика пентана, полученная при проведении десорбции.

Результаты хроматографирования градуировочных смесей и расчета градуировочных коэффициентов представлены в таблицах 18-19.

Таблица 18. Полученные данные анализа ПГС

Концентрация н-пентана, мг/м ³	Площадь, мВ*с	Средняя площадь, мВ*с	Среднеквадратичное отклонение
25,2	2494,94	2310,29	5,05
	2323,57		
	2212,79		
	2207,15		
	2312,98		
50,4	4797,45	4592,51	3,33
	4689,54		
	4457,64		
	4579,37		
	4438,54		
100,08	9198,64	9112,87	2,23
	8894,45		
	9156,56		
	9386,46		
	8928,26		
250,2	21749,15	22610,18	2,29
	22997,46		
	22546,16		
	22759,56		
	22998,59		
500,4	47123,24	46646,43	1,55
	46879,45		
	45830,54		
	47452,16		
	45946,76		

Таблица 19. Калибровочные данные, полученные на сорбенте N-Octane ResSil-C.

Концентрация н-пентана, мг/м ³	Площадь, мВ*с	Средняя площадь, мВ*с	Среднеквадратичное отклонение
0,1	492,34	536,60	7,04
	548,61		
	564,52		
	501,26		
	576,28		
0,5	1698,25	1588,53	6,27
	1487,26		
	1597,35		
	1487,43		
	1672,38		
1	4013,46	4288,64	5,01
	4496,16		
	4106,86		
	4445,46		

	4381,25		
10	19742,15	18402,72	5,45

Таблица 20. Коэффициенты a и b корреляционных уравнений градуировки и погрешность их определения

	Коэффициенты корреляционного уравнения				Коэффициент регрессии R
	a	Δ_a	b	Δ_b	
Способ № 1	-237	244	93,5	1,0	0,9997
Способ № 2	1105	835	1875	166	0,9896

Как видно из представленных данных, $R \rightarrow 1$, что свидетельствует об адекватности выбора типа кривой, однако при реализации способа № 2 коэффициент корреляции меньше, чем при реализации способа 1,

Коэффициенты корреляционного уравнения градуировки a по способу « 1 имеет малую величину, и при оценке значимости $\frac{|a_i - 0|}{\sqrt{S_a^2}} \leq t(P, f)$ не обнаруживает отличия от нуля по критерию Стьюдента. Следовательно, справедливо более простое уравнение для градуировки по поверочным газовым смесям метана, являющееся частным случаем уравнения (4):

$$Q_i = b_i \cdot W_i \quad (1)$$

При использовании способа № 2 наблюдается незначительное повышение коэффициента a , при оценке значимости показано, что данный коэффициент не может быть исключен из градуировочного уравнения.

Описанные выше отличия связаны с внесением дополнительных погрешностей при использовании ПМТД.

Для оценки качества построенных градуировочных зависимостей использовался метод «введено-найдено». Полученные градуировочные характеристики были использованы для анализа стандартных газовых смесей с концентрациями пентана 0,1, 1 и 10 мг/м³. При реализации способа № 1 после проведения измерений определенную экспериментально концентрацию пересчитывали с использованием коэффициента концентрирования. При реализации способа № 2 пересчета концентрации не требовалось.

Относительную погрешность определения рассчитывали по формуле

$$\theta = \frac{|C_{\text{ист}} - C_{\text{изм}}|}{C_{\text{ист}}} * 100$$

Результаты оценки правильности и прецизионности анализа с использованием данных способов построения град градуировочных зависимости представлены в таблице 21

Таблица 21. Сравнительная оценка двух способов анализа н-пентана в воздухе

	Концентрация н-пентана в стандартной газовой смеси $C_{ист}$, мг/м ³	Экспериментально определенная концентрация – н-пентана $C_{изм} \pm \Delta$, мг/м ³	Относительная погрешность измерения Θ , %
Способ 1	0,1	0,055 ± 0,009	45
	1	0,67 ± 0,07	33
	10	7,4 ± 0,3	26
Способ 2	0,1	0,077 ± 0,011	23
	1	0,85 ± 0,04	15
	10	9,3 ± 0,2	7

При анализе представленных, в таблице данных видно, что величина случайной погрешности не зависит от способа построения градуировочной зависимости, однако при использовании град градуировочной зависимости, построенной по способу 2, наблюдается снижение систематической погрешности примерно в 2 раза. Это связано с корреляцией погрешностей при проведении градуировки и пробоподготовки в идентичных условиях.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ

4.1 Описание аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем

За семь десятилетий своего развития газохроматографическое приборостроение постоянно развивалось и в настоящее время выпускается широкий ассортимент газовых хроматографов, предназначенных для различных исследований природных и техногенных объектов. За семьдесят лет выпущено в мире более миллиона различных типов газовых хроматографов. Это лабораторные хроматографы для стационарных лабораторий, промышленные автоматические хроматографы для контроля производственных процессов, двумерные и многомерные газовые хроматографы для полного разделения сложных многокомпонентных смесей, хромато-масс-спектрометры для идентификации разделенных соединений, малогабаритные газовые хроматографы для передвижных и стационарных лабораторий, портативные хроматографы для проведения анализа на месте, микрохроматографы на чипах (кремниевые технологии), включая персональные и карманные хроматографы для анализа на месте объекта, переносимые человеком и специальные микрохроматографы для космических исследований.

Ярко выраженной тенденцией развития современного аналитического приборостроения является миниатюризация аппаратуры с целью проведения конкретных видов анализа. К достоинствам микроприборов можно отнести малые габариты, вес, быстроту проведения анализа. С использованием новых достижений микро- и нанoeлектроники и микромеханики МЭМС-технологии обеспечивается возможность создания малогабаритных, недорогих газо-хроматографических систем, обеспечивающих порядковые уменьшение габаритов и массы прибора с сохранением основных метрологических характеристик и с возможностью работы хроматографической системы в беспроводном режиме. Как правило, все основные узлы и блоки микрохроматографа (дозаторы, колонки, детекторы и др.) выполнены на плоскости пластин из различных материалов (металл, кремний, стекло, композиционные материалы).

В данной работе на основе исследованных ГМС предложена конструкция аналитического комплекса (АК) (рисунок 33).

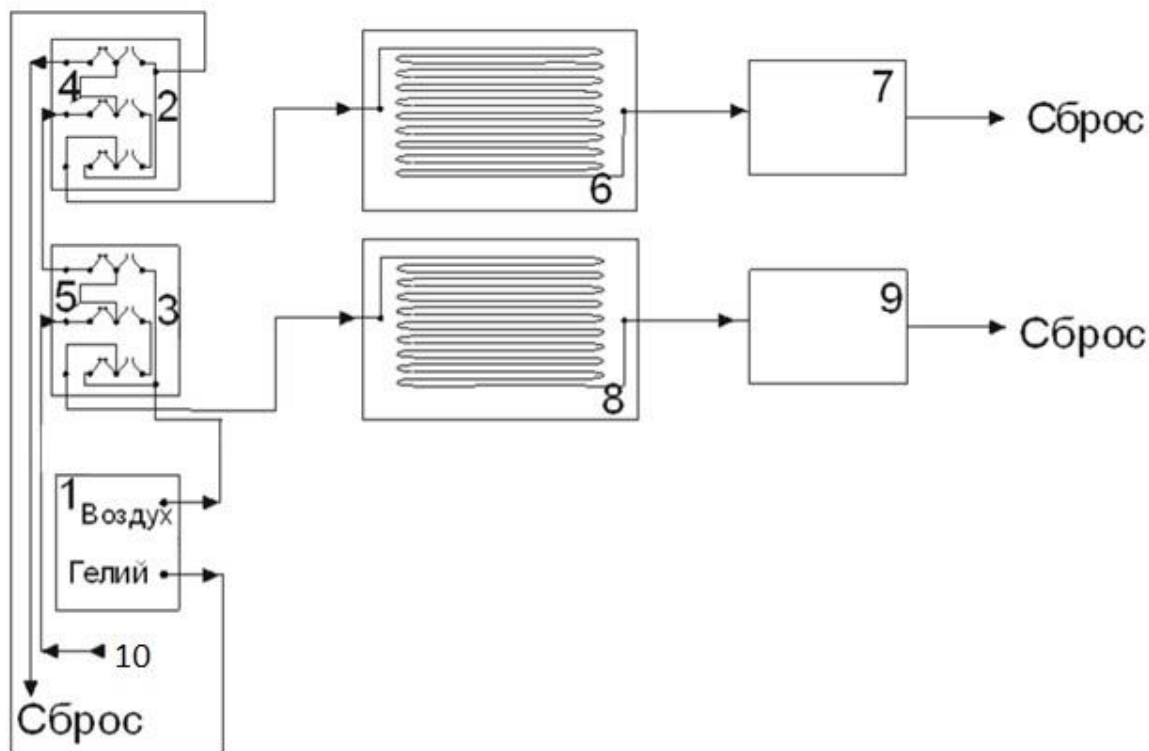


Рисунок 33. Схема АК на основе ГМС для анализа газовых сред (пояснения в тексте)

АК на основе ГМС для анализа газовых сред содержит источник газов-носителей **1**: (гелий в случае использования малоинерционного детектор по теплопроводности (МДТП) [109] и воздух в случае использования микротермохимического детектора (МДТХ), два планарных микродозатора газовых проб **2** и **3** с фиксированными дозами **4** и **5** объемом по 50 мкл, ГМС в качестве хроматографических колонок **6**, на выходе из которых установлены детекторы, и устройство забора пробы **10**.

Тип колонок и детекторов варьируется в зависимости от решаемой аналитической задачи

Устройство работает следующим образом. Анализируемая исследуемая смесь с помощью устройства забора **10** поступает в дозы **5** и **4** дозирующих устройств **3** и **2**. Для переключения газовых потоков каждый микродозатор снабжен тремя пневмораспределителями с электроуправлением, которые устанавливаются на плоской пластине. Пневмораспределители имеют два рабочих положения «электроуправление включено» и «электроуправление выключено». На рисунке схематически показано положения «набор» (электроуправление включено). При этом анализируемая заполняют дозы **4** и **5** колонок **6** и **8** для хроматографического разделения, в результате чего детекторы **7** и **9** регистрируют хроматограммы анализируемых компонентов.

В качестве материала для создания микродозаторов 2 и 3 и был выбран алюминий в связи с инертностью его поверхности по отношению к исследуемым анализам и простотой обработки при создании системы каналов на плоскости. В качестве твердых термостатов выступают сами пластины. В качестве нагревателя используется полиимидная пленка с нанесенным на ее поверхность слоем хрома. Данная технология не только облегчает монтаж термостатируемых элементов хроматографа, но и приводит к существенному снижению энергопотребления прибора в целом.

Газовая схема планарного микродозатора представлена на рисунке 34. Дозирование и управление потоками газа обеспечивается тремя химически стойкими электромагнитными 3/2 клапанами (фирма SMC), быстрота срабатывания которых составляет 10 микросекунд, что составляет в 1000 раз быстрее традиционных автоматических поворотных дозаторов.

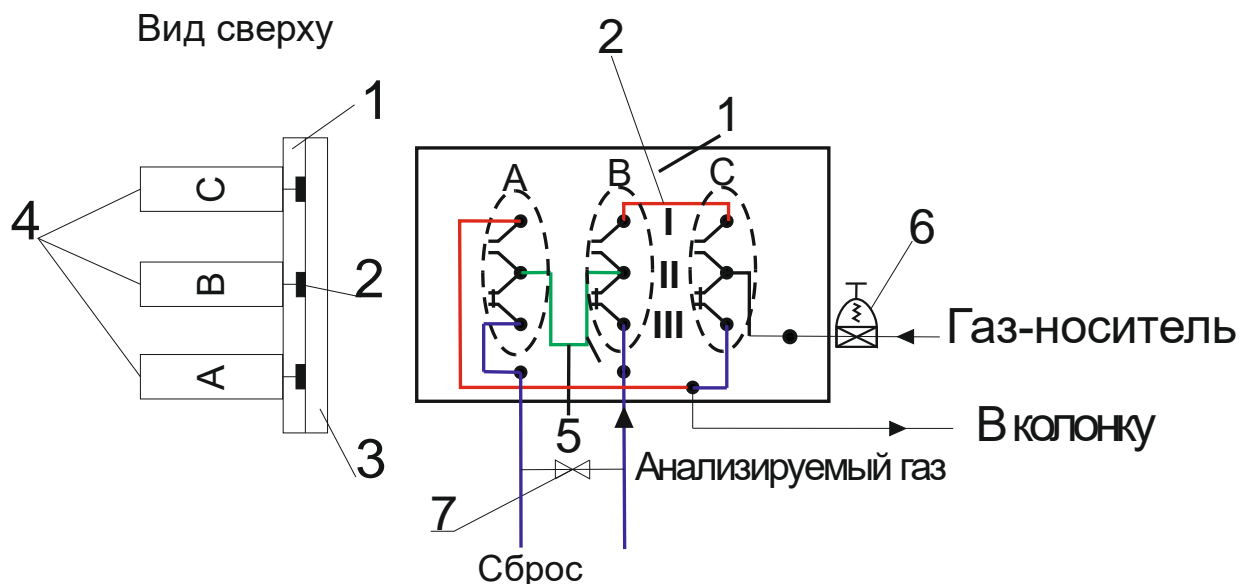


Рисунок 34. Схема планарного микродозатора

При отсутствии питания на клапаны соединяются входы I и II (рис.34), реализуется положение “анализ”: газ-носитель идет в колонку, омывая дозирующую петлю 5 (рис.34). При подаче напряжения сообщаются входы II и III, реализуется положение “Отбор пробы”, дозирующая петля сообщается с входом анализируемого газа и сбросом, газ-носитель поступает в колонку, минуя дозирующую петлю.

С момента своего появления в 1952 г. метод газовой хроматографии нашел широкое применение в различных лабораториях, потребности которых привели к разработке разнообразных вариантов детектирующих устройств. На сегодняшний день для газовой

хроматографии предложено около 50 детекторов с универсальными, селективными и специфическими характеристиками.

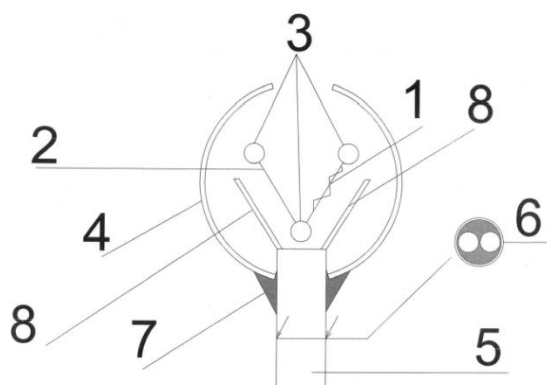
Ярко выраженной тенденцией современной аналитической химии, в том числе газовой хроматографии, является миниатюризацию хроматографической аппаратуры (колонок, дозирующих устройств, детекторов), позволяющей оперативно проводить сложные анализы природных и техногенных объектов на МЭМС колонках малой емкости с использованием детекторов, изготовленных с использованием кремниевых технологий [110]. Одним из таких детекторов является микрокатарометр на основе пленочных термочувствительных элементов, основные технические характеристики которого были рассмотрены в работах [111-112].

Несмотря на то, что разработанный авторами детектор по быстродействию в несколько раз превосходит проволочные ДТП и имеет предел детектирования в два раза ниже предела детектирования штатного детектора по теплопроводности таких хроматографов, как «Кристалл 2000» и «Кристалл 5000». Тем не менее, этот детектор имеет инерционность, значительно уступающую инерционности детектора по ионизации в пламени, а, следовательно, не может работать в режиме высокоскоростной газовой хроматографии [113] (когда ширина хроматографического пика должна составлять 30-200 мсек.). В этой связи наиболее интересным вариантом является изучение возможности использования в портативных газовых хроматографах микротермохимического детектора в сочетании с МЭМС колонками различной геометрии, которые обеспечивают высокоскоростной анализ с целью определения содержания горючих газов и кислорода в сложных смесях веществ природного и техногенного происхождения [114].

Термохимические детекторы были использованы в серийных газовых хроматографах типа ХТ и ХТП начиная с 1962 г. Данный детектор состоял из металлического корпуса с рабочей и сравнительной камерами, в которых были установлены термokatалитические чувствительные элементы, выполненные в виде платиновых спиралей включенных в мостовую схему измерения. Однако такие термохимические детекторы обладают относительно низкой надежностью и стабильностью из-за высокой температуры чувствительных элементов, которая достигает температуры более 900⁰С при рабочих условиях в результате того, что рабочий чувствительный элемент одновременно выполняет функции катализатора реакций окисления горючих компонентов и измерителя температуры в мостовой измерительной схеме [115]. В настоящее время, в практике газоаналитических измерений применяют комбинированные чувствительные элементы, в которых разделены функции термokatалитической реакции и измерения температуры. Этот эффект обеспечивается за счет того, что на платиновую спираль или нить наносят эффективное

каталитическое платиново-палладиевое покрытие с разветвленной поверхностью, на которой происходит окисление горючих компонентов при значительно меньших температурах 400-500⁰С, чем на чистой платине [116]. Впервые чувствительные элементы изготовленные по новой технологии были использованы в низкотемпературном детекторе каталитического горения для газового хроматографа ХТ-4 для анализа продуктов сгорания топливоиспользующих устройств [117]. Недостатком низкотемпературного детектора каталитического горения является повышенная инерционность, которая исключала его использование при детектировании сигнала в газохроматографических системах с капиллярными и микронасадочными колонками. Большая инерционность вызвана с одной стороны большой величиной мертвого объема камеры детектора, а с другой стороны длительностью процесса установления теплового равновесия в газовом потоке с нагретыми термочувствительными элементами.

С целью повышения чувствительности и прецизионности детектирования нами был разработан микротермохимический детектор (МТХД) для газовой хроматографии, содержащий рабочий и сравнительный чувствительные элементы в виде платиновых нитей, одна из которых покрыта тонким слоем катализатора, которые включены в мостовую измерительную схему. В качестве рабочего и сравнительного чувствительных элементов используется термохимический датчик ДТЭ-1, в цилиндрическом колпачке которого высверлены два диаметрально расположенных отверстия. Одно из отверстий служит для капилляра, подводящего элюат из разделительной колонки, который снабжен двумя направляющими экранами, расположенными параллельно платиновым нитям и имеет сечение для равномерного распределения газового потока из колонки на рабочую и сравнительную платиновую нити. Второе отверстие служит для выхода элюата из детектора. На рисунке 35 представлена принципиальная схема конструкции детектора.



1 – рабочий чувствительный элемент; 2 – сравнительный чувствительный элемент; 3 – выходное отверстие; 4 – рабочая камера детектора; 5 – подводящий капилляр; 6 – сечение капилляра; 7 – герметизация канала; 8 – направляющий экран.

Рисунок 35. Принципиальная схема МТХД

Использование такой конструкции позволяет значительно уменьшить уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала за счет компенсации влияния изменения различных параметров (температура, расхода газа-носителя, напряжения питания и др.) при дифференциальной мостовой схеме измерения, когда рабочая и сравнительная платиновые нити расположены в одной проточной камере детектора. Повышение чувствительности обеспечивается также за счет того, что подводящий элюат капилляр имеет направляющие экраны, а также сечения для равномерного распределения газового потока из колонки на рабочую и сравнительную платиновую нити.

4.2 Результаты оценки аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем

4.2.1 Оценка аналитических и метрологических характеристик микротермохимического детектора при определении летучих компонентов в составе аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем

Одним из ключевых узлов АК на основе ГМС является детектирующее устройство, которое должно обеспечивать высокую чувствительность и прецизионность определения компонентов смеси после их разделения в хроматографической колонке.

Экспериментальная оценка чувствительности и прецизионности детектирования МТХД, а также сравнительная оценка с коммерческим аналогом, проводилась на примере анализа поверочных газовых смесей (ПГС-2 разряда) «водород в воздухе» и «пропан в воздухе» с концентрацией 0,2% об. на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» (ЗАО СКБ «Хроматэк») с капиллярной колонкой из алюминия на плоскости, заполненная нанодисперсным диоксидом кремния (Аэросил Ф-175), длина 2 м, сечение $0.2 \text{ мм} \times 0.2 \text{ мм}$. Температура колонки, $T_c=40^\circ\text{C}$, газ-носитель – воздух, расход газа-носителя в колонке $F_c=2 \text{ см}^3/\text{мин}$ при делении потока 1:50. Температура детектора 50°C .

При экспериментальном исследовании были рассчитаны следующие характеристики

1. Уровень флуктуационных шумов, $\Delta x'$, В. Для этого производилась запись сигнала без ввода пробы в течение 10 мин.

$$\Delta x' = \frac{\Delta x}{K_{пр}}, \quad (14)$$

где Δx - максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала, с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с., при этом колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с. не учитывались; $K_{\text{пр}}$ - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала, равный $3,2 \cdot 10^6 \text{ В}^{-1}$.

2. Дрейф нулевого сигнала, $\Delta y'$, В/ч. Без ввода пробы записывается хроматограмма нулевого сигнала. За дрейф принимается наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 часа.

$$\Delta y' = \frac{\Delta y}{K_{\text{пр}}}, \quad (15)$$

где Δy – смещение уровня нулевого сигнала, на выходе усилителя, В.

3. Предел детектирования или порог чувствительности детектора, $C_{\text{мин}}$, г/см³.

$$C_{\text{мин}} = \frac{2\Delta x' \cdot m}{\bar{A} \cdot F_c} \quad (16)$$

где m - масса водорода в дозе хроматографа, г; \bar{A} – среднее арифметическое значение площади пика водорода, В·с; F_c – расход газа-носителя на выходе колонки, см³/с.

4. Относительное среднеквадратичное отклонение (СКО), % для площади пика пропана $A_{\text{пр}}$, высоты пика $h_{\text{пр}}$, и времени удерживания $t_{\text{Rпр}}$ из выборки $n=10$ анализов ПГС пропана в воздухе.

$$S_g = \frac{1}{\bar{g}_{\text{пр}}} * 100 \sqrt{\frac{\sum_1^n (g_{\text{пр}} - \bar{g}_{\text{пр}})^2}{n-1}}, \quad (17)$$

где $g_{\text{пр}}$ – значение высоты, площади или времени удерживания пропана в выборке; $\bar{g}_{\text{пр}}$ – среднее арифметическое значение измеряемых величин.

Результаты эксперимента по определению динамических характеристик детекторов представлены в таблице 22.

Таблица 22. Сравнительные данные экспериментального исследования МТХД и его коммерческого аналога

Наименование детектора	Поверочная газовая смесь «водород в воздухе»			Поверочная газовая смесь «пропан в воздухе»		
	$\Delta x'$, В	$\Delta y'$, В/ч	$C_{\text{мин}}$, г/см ³	$S_{A\text{пр}}$, %	$S_{h\text{пр}}$, %	$S_{tR\text{пр}}$, %
<u>Известный</u> термохимический детектор ДТХ ЗАО СКБ «Хроматэк»	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	2.0	2.0	2.0
<u>МТХД</u>	$9.4 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	0.4	0.5	0.5

Как видно из приведенных в таблице 22 данных, МТХД имеет уровень флуктуационных шумов почти на два порядка меньше, чем известный детектор серийно выпускаемого газового хроматографа «Кристалл-5000», благодаря чему удалось увеличить

на два порядка чувствительность предлагаемого детектора. Прецизионность предлагаемого детектора улучшилась в среднем в 1.3 раз.

Одной из ключевых характеристик детектора является его инерционность. Сравнительная оценка по инерционности разработанного МТХД проводилась по отношению к МДТП [109] и практически безынерционному детектору по ионизации в пламени (ДИП) на газовом хроматографе «Hewlett-Packard» модели 5890. С использованием метода, заключающегося в оценке инерционности по величине степени разделения R_s для хроматографических пиков изо-бутана и нормального бутана по уравнению (5):

$$R_s = \frac{\Delta t}{w_{h1} + w_{h2}}, \quad (18)$$

Эксперимент проводили с использованием ГМС сечением 0.6×0.6 мм, длиной 1 м, заполненной адсорбентом Carborack В с зернением 100-120 МЕШ и газовой смесью углеводородов (пропан-бутановая фракция). Температура термостата колонок 60⁰С, температура термостата пленочного детектора по теплопроводности и микротермохимического детектора составляла 27⁰С, температура термостата детектора по ионизации в пламени составляла 150⁰С. Расход газа-носителя (воздух) во всех случаях составлял 5 см³/мин, объем вводимой пробы – 50 мкл.

На рисунке 36 представлена хроматограмма разделения пропана, изо-бутана и н-бутана с использованием трех различных детекторов.

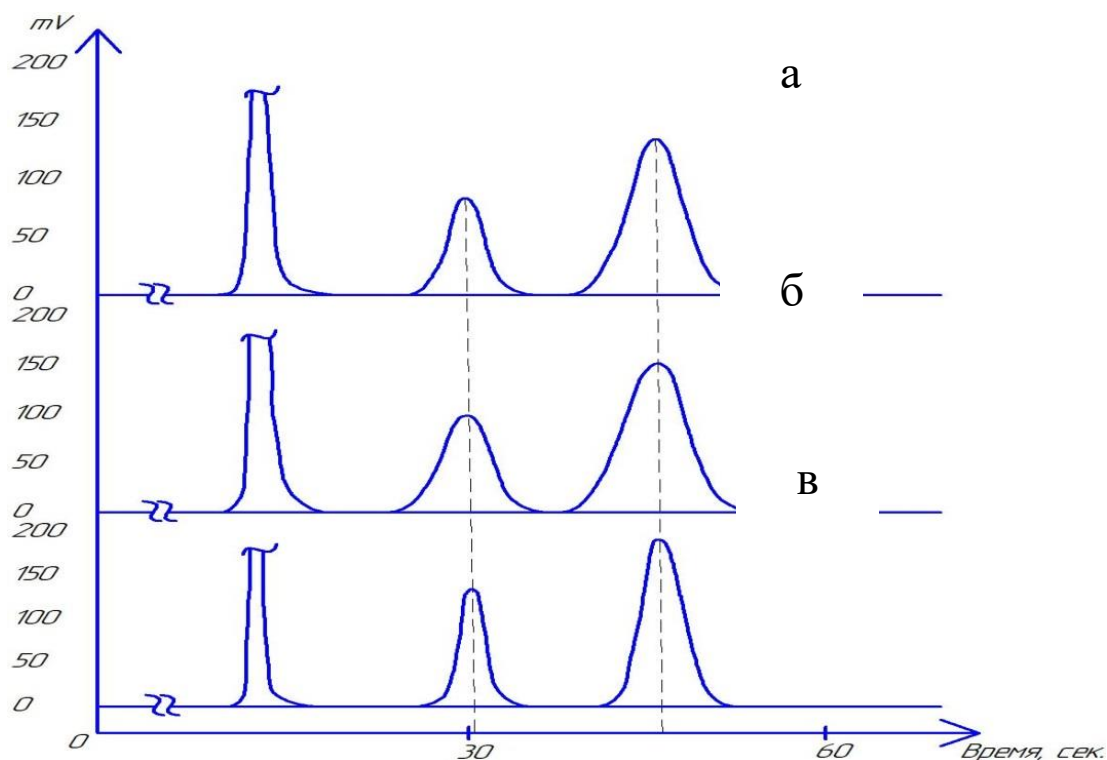


Рисунок 36. Хроматограммы разделения пропана, изо-бутана и н-бутана: а – МДТП, б – МТХД, в – ДИП

Результаты эксперимента по оценке инерционности детекторов представлены в таблице 23.

Таблица 23. Результаты оценки инерционности

Детектор	Δt , с	w_{h1}	w_{h2}	R_s
МДТП	19.10	4.10	8.30	1.54
	19.90	4.10	8.20	1.62
	20.10	4.20	7.60	1.70
	Среднее			1.62
МТХД	17.30	3.90	6.00	1.75
	17.20	3.80	5.90	1.77
	17.20	3.80	6.00	1.76
	Среднее			1.76
ДИП	23.40	4.92	7.62	1.87
	24.00	4.92	7.62	1.91
	24.00	4.86	7.62	1.92
	Среднее			1.90

Как видно из таблицы 23 , использование разработанного МТХД для газовой хроматографии позволяет повысить инерционность по сравнению с МДТП на 11 % и приблизится по инерционности к практически безынерционному ДИП.

В рамках работы установлено, что прецизионность анализа с использованием предлагаемого МТХД увеличивается в среднем на 30%, предел детектирования снижается в 100 раз, при этом значительно улучшается инерционность детектора, что обеспечивает возможность его использования при проведении высокоскоростных измерений в составе АК на основе ГМС.

4.2.2 Оценка аналитических и метрологических характеристик АК на основе ГМС для определения предельных, непредельных и ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах

Определение предельных, непредельных и ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах регламентируется методиками ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 [118] и ПНД Ф 13.1:2:3.23-98 [119], которые предполагают использование газовой хроматографии как основного метода анализа.

Значения основных аналитических и метрологических характеристик представлены в таблице 24.

Таблица 24. Значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости для методик.

	ПНД Ф 13.1:2:3.25-99	ПНД Ф 13.1:2:3.23-98
Диапазон измерений, мг/м ³	0,2-1000	1-1500
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	4	4
Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	10,5	10,5
Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\delta_c$, %	9	9
Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\delta$, %	23	23

Для определения предельных, непредельных и ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах с использованием АК на основе ГМС в качестве хроматографических микроколонок были использованы ГМС № 4 и ГМС № 7, а также два МТХД. В конфигурации АК добавлены ПМТД для проведения концентрирования аналитов.

Ключевыми характеристиками при проведении анализа атмосферного воздуха и промышленных выбросов являются чувствительность, точность и экспрессность анализа.

Возможность определения широкого круга загрязнителей обеспечивается использованием такого высокоселективного метода анализа, как газовая хроматография.

Поскольку основной метрологической характеристикой хроматографического анализа является достоверность, отражающая как наличие или отсутствие погрешностей качественного анализа, так и степень близости к нулю погрешностей количественного анализа, что на законодательном уровне регламентируется принципами обеспечения единства измерений, которые в области хроматографических измерений закреплены в ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6) 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», то при разработке рекомендаций для применения микрофлюидных систем для реализации конкретных методик измерения необходимо осуществлять метрологическую оценку измерений. Все измерения проводятся строго в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 в условиях повторяемости или сходимости, когда результаты измерения получают одним и тем же методом в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени, и условиях воспроизводимости, при которой результаты измерений получают одним и тем же методом в разных лабораториях, разными операторами с использованием различного оборудования в пределах большого промежутка времени. Условия сходимости при реализации метрологических испытаний разработанной методики обеспечивались выполнением измерений одним оператором на одном приборе, условия повторяемости обеспечивались разными операторами на разных приборах.

Для обеспечения вышеозначенных параметров точность анализа оценивается по величинам относительного СКО результата измерения (прецизионность анализа) и относительного отклонения измеренной концентрации от заданной (правильность измерения). В качестве заданных (эталонных) величин необходимо использовать стандартные газовые смеси.

Экспрессность анализа оценивается как время, затраченное на пробоотбор, транспортировку пробы (в случае лабораторных хроматографов), ввод пробы (включая промывку петли-дозатора при необходимости), анализ от ввода пробы до получения результата измерения. Время, затраченное на построение градуировочной зависимости, не учитывается.

Для оценки прецизионности рекомендуется осуществлять описанные выше процедуры при числе параллельных измерений $n=5$. Оценка точности определения выбранных компонентов проводилась в рамках реализации стандартизованных методик выполнения измерений с использованием рекомендованных коммерчески выпускаемых аналитических приборов и с использованием АК на основе ГМС. Использовали ПГС с

концентрацией 50 мг/м^3 предельных и непредельных углеводородов (метан, этан, этилен, пропан, пропилен) в азоте и ПГС с концентрацией 10 мг/м^3 ароматических соединений (бензола, толуола, о-ксилола) в воздухе. Модельные смеси с меньшими значениями концентраций аналитов готовили путем разбавления тедларовых пакетах.

Отбор пробы имитировали с использованием тедларовых пакетов, время от отбора пробы до непосредственного анализа составляла 30 мин при условии использования «Кристалл 5000» и не более 5 мин при условии использования АК на основе ГМС. В первом случае учтено время доставки пробы от точки отбора к месту анализа, во втором подразумевается анализ на месте on site.

В таблицах 25-27 представлены результаты оценки метрологических характеристик определение углеводородов с использованием модельных смесей методом «введено-найденно».

Таблица 25. Результаты оценки метрологических характеристик определение углеводородов согласно ПНД Ф 13.1:2:3.25-99

	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{\text{ист}}, \text{ мг/м}^3$	Экспериментально определенная концентрация $C_{\text{изм}} \pm \Delta, \text{ мг/м}^3$	Относительная погрешность измерения $\Theta, \%$
Бензол	0,1	0,047 \pm 0,005	53
	1	0,59 \pm 0,07	41
	10	6,9 \pm 0,3	31
Толуол	0,1	0,045 \pm 0,005	55
	1	0,57 \pm 0,07	43
	10	6,72 \pm 0,31	33
о-Ксилол	0,1	0,048 \pm 0,006	52
	1	0,61 \pm 0,07	39
	10	7,2 \pm 0,3	28

Таблица 26. Результаты оценки метрологических характеристик определение углеводородов согласно ПНД Ф 13.1:2:3.23-98

	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}$, мг/м ³	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta$, мг/м ³	Относительная погрешность измерения Θ , %
Метан	0,1	0,088 ± 0,010	12
	5,0	4,4 ± 0,4	11
	50,0	47 ± 3	7
Этан	0,1	0,070 ± 0,008	30
	5,0	3,6 ± 0,3	28
	50,0	39,6 ± 2,7	21
Этилен	0,1	0,067 ± 0,007	33
	5,0	3,4 ± 0,3	32
	50,0	37,6 ± 2,5	25
Пропан	0,1	0,066 ± 0,007	34
	5,0	3,33 ± 0,27	33
	50,0	35,0 ± 2,3	30
Пропилен	0,1	0,063 ± 0,007	37
	5,0	3,19 ± 0,25	36
	50,0	33,6 ± 2,2	33

Таблица 27. Результаты оценки метрологических характеристик определение углеводородов с использованием АК на основе ГМС

Компонент	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}$, мг/м ³	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta$, мг/м ³	Относительная погрешность измерения Θ , %
Метан	0,1	0,090 ± 0,006	10
	5,0	4,5 ± 0,3	10
	50,0	46 ± 3	8
Этан	0,1	0,086 ± 0,006	14
	5,0	4,3 ± 0,3	15
	50,0	44 ± 3	13
Этилен	0,1	0,084 ± 0,006	16
	5,0	4,2 ± 0,3	16
	50,0	43 ± 3	15
Пропан	0,1	0,086 ± 0,006	14
	5,0	4,35 ± 0,25	13
	50,0	44 ± 3	12
Пропилен	0,1	0,082 ± 0,006	18
	5,0	4,13 ± 0,23	17

	50,0	42	±	3	17
Бензол	0,1	0,085	±	0,008	15
	1	0,89	±	0,05	11
	10	9,1	±	0,6	9
Толуол	0,1	0,083	±	0,008	17
	1	0,87	±	0,05	13
	10	8,9	±	0,5	11
о-Ксилол	0,1	0,082	±	0,008	18
	1	0,86	±	0,05	14
	10	8,8	±	0,5	12

Обобщение и сравнительная оценка чувствительности, точности и экспрессности анализа модельных газовых сред, имитирующих атмосферный воздух, представлены в таблице 28.

Таблица 28. Результаты сравнительной оценки аналитических и метрологических характеристик анализа атмосферного воздуха согласно ПНДФ 13.1:2:3.25-99 и ПНДФ 13.1:2:3.23-98 и с использованием АК на основе ГМС

Аналиты	Анализ согласно ПНДФ			Анализ с использованием АК на основе ГМС		
	Предел определения, мг/м ³	Относительная погрешность, %	Время анализа, мин	Предел определения, мг/м ³	Относительная погрешность, %	Время анализа, мин
Пределные и неопределяемые углеводороды	1	7-34	15 (+30*)	0,1	8-18	5
Ароматические углеводороды	0,2	28-55	15 (+30*)	0,1	9-18	5

*В случае реализации стандартизированных методик учтено время на отбор и транспортировку пробы в лабораторию

Как видно из представленных выше данных, использование АК на основе ГМС позволяет

- повысить чувствительность анализа за счет предварительного концентрирования с использованием ПМТД

- снизить погрешность определения в 2 - 3 раза (в среднем) за счет исключения стадий пробоотбора и транспортировки пробы, а также проведения градуировки и пробоподготовки прибора в идентичных условиях при определении компонентов в диапазоне концентраций 0,1-1 мг/м³

– повысить экспрессность анализа в 18 раз, во-первых, за счет исключения стадий пробоотбора и транспортировки пробы, во-вторых, за счет сокращения времени на непосредственный хроматографический анализ.

Таким образом, использование предлагаемых ГМС будет способствовать созданию метрологически обеспеченных методик выполнения хроматографических измерений для реализации конкретных (целевых) аналитических задач, включая экспрессные методы анализа различных технологических объектов и анализы во внелабораторных условиях.

4.2.3 Оценка возможности использования АК на основе ГМС для анализа природного газа

Определение компонентов природного газа регламентируется ГОСТ 31371.7-2008 [120], которые предполагают использование газовой хроматографии как основного метода анализа

Таблица 29. Основные компоненты и диапазоны молярной доли.

Название компонента	Диапазон молярной доли, %
кислород	0,005 - 2,0
азот	0,005 - 15
метан	40 - 99,97
оксид углерода (IV)	0,005 - 10,00
этан	0,001 - 15
пропан	0,001 - 6,0
изобутан	0,001 - 4,0
бутан	0,001 - 4,0
изопентан	0,001 - 2,0
пентан	0,001 - 2,0

Для определения компонентов природного газа с использованием АК на основе ГМС в качестве первой хроматографической колонки (элемент № 6 на рисунке 3) была использована ГМС № 4, в качестве второй хроматографической колонки (элемент № 8 на рисунке 3) была использована ГМС № 4, в качестве первого детектора (элемент № 7 на рисунке 3) был использован МДТП, в качестве второго детектора (элемент № 9 на рисунке 3) был использован МДТХ.

Ключевыми характеристиками при проведении анализа природного являются точность и экспрессность анализа. Для имитации природного газа использовался ПГС с компонентами природного газа.

В таблицах 30 и 31 представлены результаты оценки метрологических характеристик определение углеводородов с использованием модельных смесей методом «введено-найдено».

Таблица 30. Результаты оценки характеристик определения компонентов природного газа согласно ГОСТ 31371.7-2008

Аналит	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}$, % мол.	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta$, % мол.	Относительная погрешность измерения Θ , %	Время анализа, мин
кислород + азот	3	3,04 ± 0,19	1,20	5 (+ 30)
метан	85,16	85,0 ± 0,8	0,22	
оксид углерода (IV)	0,5	0,48 ± 0,01	3,2	
этан	8	7,86 ± 0,19	1,8	
пропан	2,2	2,15 ± 0,04	2,4	30 (+30)
изобутан	0,5	0,468 ± 0,018	6,4	
бутан	0,5	0,459 ± 0,018	8,2	
изопентан	0,07	0,062 ± 0,005	11	
пентан	0,07	0,061 ± 0,005	13	

Таблица 31. Результаты оценки характеристик определения компонентов природного газа с использованием АК на основе ГМС

Аналит	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}$, % мол.	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta$, % мол.	Относительная погрешность измерения Θ , %	Время анализа, мин
кислород + азот	3	2,98 ± 0,19	0,83	1,5
метан	85,16	85,4 ± 0,8	0,28	
оксид углерода (IV)	0,5	0,49 ± 0,01	1,2	
этан	8	7,85 ± 0,19	1,9	
пропан	2,2	2,15 ± 0,04	2,5	1,5
изобутан	0,5	0,475 ± 0,019	5,0	
бутан	0,5	0,463 ± 0,018	7,4	
изопентан	0,07	0,062 ± 0,005	11	
пентан	0,07	0,061 ± 0,005	13	

Как видно из представленных выше данных, использование АК на основе ГМС для анализа природного газа повысить экспрессность анализа в 18 раз, во-первых, за счет

исключения стадий пробоотбора и транспортировки пробы, во-вторых, за счет сокращения времени на непосредственный хроматографический анализ.

Таким образом, использование предлагаемых ГМС будет способствовать созданию метрологически обеспеченных методик выполнения хроматографических измерений для реализации конкретных (целевых) аналитических задач, включая экспрессные методы анализа различных технологических объектов и анализы во внелабораторных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Предложен подход для создания нового типа хроматографических колонок и устройств для концентрирования в условиях газохроматографического анализа, заключающийся в формировании каналов на плоскости с использованием технологий микрофлюидных систем. Данный подход обеспечивает существенное снижение размеров аналитических приборов на их основе, а, следовательно, увеличение их портативности и доступности.

2. Установлено, что использование газохроматографических микрофлюидных систем в качестве нового типа хроматографических колонок позволяет повысить эффективность, селективность и экспрессность хроматографического разделения по сравнению с коммерческими аналогами.

3. Экспериментально доказано, что использование газохроматографических микрофлюидных систем на основе N-Octane ResSil-C для концентрирования летучих органических соединений из газовых сред, позволяет снизить предел определения за счет концентрирования в 40-50 раз. Применение данных систем как для пробоподготовки, так и для градуировки газохроматографических приборов позволяет учесть погрешности, вносимые погрешности, вносимые на стадии отбора и концентрирования пробы и уменьшить погрешность анализа с 53 до 12 %.

4. Проведено исследование аналитических и метрологических характеристик комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем, при анализе атмосферного воздуха и природного газа. Показано, что использование данных ГМС при создании портативных аналитических приборов позволяет улучшить основные аналитические и метрологические характеристик анализа, повысить чувствительность определения, снизить погрешность определения в 2 - 3 раза и повысить экспрессность анализа в 18 раз. При этом портативность получаемых аналитических приборов позволит использовать их как в лабораторных, так и во внелабораторных условиях

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Баскин З.Л. Промышленный газохроматографический эколого-аналитический контроль [текст] / Баскин З.Л. // РЖХО им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. 56. – №4. – С. 93 – 99.
- 2 Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия [текст] / Другов Ю.С. – М.: Изд-во «Анатолия», 2000. – 432 с.
- 3 Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды [текст] / Другов Ю.С., Родин А.А. – СПб.: Наука, 2004. – 808 с.
- 4 4. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [электрон. ресурс]: документы / - URL: [http:// www.rospotrebnadzor.ru](http://www.rospotrebnadzor.ru) (дата обращения 12.12.2014).
- 5 ГН 2.1.6.1339-03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [электрон. ресурс]: документы / - URL: [http:// www.rospotrebnadzor.ru](http://www.rospotrebnadzor.ru) (дата обращения 12.12.2014).
- 6 ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [электрон. ресурс]: документы / - URL: [http:// www.rospotrebnadzor.ru](http://www.rospotrebnadzor.ru) (дата обращения 12.12.2014).
- 7 Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе [текст] / Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. – М.: Изд-во Лаб-Пресс, 2005. – 756 с.
- 8 Каюткина Н.И. Пробоподготовка в количественном газохроматографическом анализе токсикантов воздушных сред газов [текст] / Каюткина Н.И., Платонов И.А., Буланова А.В. // Зав.лаб. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – №2. – С. 3–6.
- 9 Государственные доклады «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» [электрон. ресурс]: государственные доклады / - URL: <http://www.mnr.gov.ru> (дата обращения 12.12.2014).
- 10 Баскин З.Л. Новый системный подход к решению задач промышленного эколого-аналитического контроля газов [текст] / Баскин З.Л. // Журн. экол. химии. – 1996. – Т. 5. – №4. – С. 270 – 274.
- 11 Баскин З.Л. Обеспечение качества эколого-аналитического контроля воздуха рабочих зон, жилых зон и выбросных технологических газов [текст] / Баскин З.Л. // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2002. – №2. – Т. 68. – С. 45 – 54.
- 12 ГОСТ 8.578-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах [текст] – Введ. 01.11.2002. – Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 17 с.

- 13 Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа [текст] / Дворкин В.И. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
- 14 Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: [текст] практическое руководство / Другов Ю.С., Родин А.А. – 2-е изд., доп. И перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 893с.
- 15 Золотов Ю.А. Еще раз об аналитическом контроле объектов окружающей среды [текст] / Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 2012. Т.67. № 7. С. 675-676.
- 16 Золотов Ю.А. О некоторых тенденциях развития аналитической химии [текст] Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория. 2012. Т.78. № 9. С. 5-7.
- 17 Zenkevich I.G. Quantitative chromatographic analysis under changes in the composition of samples in the course of sample preparation: A modification of the double internal standard method [текст] / Zenkevich I. G., Makarov E. D., Makarova I. Yu. // Journal of analytical chemistry. 2007. V.62. N.8.
- 18 Baram G.I. Gas chromatographic methods for the determination of trace organic pollutants in environmental samples [текст] / Baram G.I., Zenkevich I.G. // Journal of analytical chemistry. 2013. V.68. N.10. p.367-374.
- 19 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов (1-6) [текст] - Введен - 01.11.02 М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 31 с.
- 20 Золотов, Ю.А. Внелабораторный анализ – потребности, возможности, области использования [Текст] / Ю.А. Золотов // Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ. – М.: Наука, 2010. – С. 9-46.
- 21 Москвин, А.Л. Подвижные лаборатории [Текст] / А.Л. Москвин, С.Н. Хромов-Борисов // Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ. – М.: Наука, 2010. – С. 47-72.
- 22 Marczin, N. Disease Markers in Exhaled Breath. Basic Mechanisms and Clinical Applications [Текст] / N. Marczin, M.H. Yacoub (Eds). – Amsterdam: IOS Press, 2002. – Vol. 346. – 418 p.
- 23 Надеев, А.Д. Активные формы кислорода в клетках сердечно-сосудистой системы [Текст] / А.Д. Надеев, Н.В. Гончаров // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. – 2014. – №4. – С. 80-94.
- 24 Marczin, N. Disease Markers in Exhaled Breath. Basic Mechanisms and Clinical Applications [Текст] / N. Marczin, M.H. Yacoub (Eds). –Amsterdam: IOS Press, 2002. – Vol. 346. – 418 p.

- 25 Копылов, Ф.Ю. Перспективы диагностики различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха [Текст] / Ф.Ю. Копылов, А.Л. Сыркин, П.Ш. Чомахидзе [и др.] // Клиническая медицина. – 2013. – №10. – С.16-21.
- 26 Horvath, I. Exhaled nitric oxide comes of age [Текст] / I. Horvath, R. Dweik, P.J. Barnes // J. Breath Res. – 2012. – Vol. 6. – P.1.
- 27 Lourenco, C. Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications [Текст] / C. Lourenco, C. Turner // Metabolites. – 2014. – Vol. 4. – P. 465-498.
- 28 Подгаецкая, О.Ю. О природе уремического запаха при хронической почечной недостаточности. Перспективы определения аммиака в выдыхаемом воздухе [Текст] / О.Ю. Подгаецкая, В.П. Валухов, Б.Г. Лукичев [и др.] // Нефрология. – 2007. – Т. 11, №2. – С. 26-30.
- 29 Cikach, F.S. Cardiovascular Biomarkers In Exhaled Breath [Текст] / F.S. Cikach, R.A. Dweik // Prog Cardiovasc Dis. – 2012. – Vol. 55, N 1. – P. 34–43.
- 30 Лукаш, С.И. Проблемы диагностики некоторых заболеваний по выдыхаемому воздуху [Текст] / С.И. Лукаш // Комп'ютерні засоби, мережі та системи. – 2010. – № 9. – С. 62-71.
- 31 Cikach, F.S. Cardiovascular Biomarkers In Exhaled Breath [Текст] / F.S. Cikach, R.A. Dweik // Prog Cardiovasc Dis. – 2012. – Vol. 55, N 1. – P. 34–43.
- 32 Lourenco, C. Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications [Текст] / C. Lourenco, C. Turner // Metabolites. – 2014. – Vol. 4. – P. 465-498.
- 33 Hyspler, R. Determination of isoprene in human expired breath using solidphase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry [Текст] / R. Hyspler // Journal of Chromatography B. – 2000. – Vol. 739. – P. 183–190.
- 34 Phillips, M. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans [Текст] / M. Phillips // Journal of Chromatography B. – 1999. – Vol. 729. – P. 75–88.
- 35 Kim, I.-D. Exhaled Breath Sensors [Текст] / I.-D. Kim, S.-J. Choi, S.-J. Kim [et al] // Smart Sensors for Health and Environment Monitoring. – 2015. – N 6. – P. 19-49.
- 36 Natale, C.D. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review [Текст] / C.D. Natale, R. Paolesse, E. Martinelli [et al] // Analytica Chimica Acta. – 2014. – Vol. 824. – P. 1-17.
- 37 Dent, A.G. Exhaled breath analysis for lung cancer [Текст] / A.G. Dent, T.G. Sutedja, P.V. Zimmerman // Journal of Thoracic Disease. – 2013. – Vol. 5. – P. 540-550.
- 38 Gordon, S.M. Volatile Organic Compounds in Exhaled Air from Patients with Lung Cancer [Текст] / S.M. Gordon // Clinical Chemistry. – 1985. – Vol. 31, N 8. – P. 1278-1282.

- 39 Pabst, F. Monitoring of oxidative and metabolic stress during cardiac surgery by means of breath biomarkers: an observational study [Текст] / F. Pabst // *Journal of Cardiothoracic Surgery*. – 2007. – Vol. 2, N 37. – P. 8.
- 40 Зайцев, Н.К. Портативные аналитические приборы [Текст] / Н.К. Зайцев // *Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ*. – М.: Наука, 2010. – С.73-113.
- 41 Васильев, А.А. Газовые сенсоры [Текст] / А.А. Васильев, А.В. Соколов // *Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ*. – М.: Наука, 2010. – С. 195-216.
- 42 Гамарц Е.М., Дернягин А.И., Зверев О.Г. // *Петербургский журнал электроники*, 1999. № 1. С. 3.
- 43 Гамарц Е.М., Крылов В.А. // *Петербургский журнал электроники*, 2003. № 1. С. 4.
- 44 Santaev N.N., Vasiliev A.A., Podlepetski B.I. et al. // *Euroensors XX, Goeteborg, Sweden, Sept. 17-20, 2006: Proceedings. Goeteborg, 2006. Vol. 2. P. 302-303.*
- 45 Lundstrom I., Sundgren H., Winqvist F. et al. // *Sensors and Actuators B*. 2007. Vol. 121. P. 247-262.
- 46 Le, H. P. Progress and trends in ink-jet printing technology [Текст]/ H. P. Le // *J. Imaging Sci. Technol.* -1998. –V. 42, -P. 49-62.
- 47 Terry, S. C. Gas-chromatographic air analyzer fabricated on a silicon-wafer[Текст]/S. C. Terry, J. H. Jerman, J. B. Angell// *IEEE Trans. Electron Devices*. -1979, –V. 26, -P. 1880-1886.
- 48 Manz, A. Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology[Текст]/A. Manz, Y. Miyahara, J. Miura, Y. Watanabe, H. Miyagi, K. Sato// *Sens.Actuators B Chem.* -1990, –V. 1. -P. 249-255.
- 49 Shoji, S. Prototype miniature blood-gas analyzer fabricated on a silicon-wafer[Текст]/ S. Shoji, M. Esashi, T. Matsuo // *Sens. Actuators*. -1988. –V. 14. -P. 101-107.
- 50 Van Lintel, H. T. G. A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon[Текст]/H. T. G. Van Lintel, F. C. M. Vandepol, S. Bouwstra // *Sens. Actuators*. -1988. –V. 15. -P. 153-167.
- 51 Van der Schoot, B. An ISFET-based microlitre titrator: integration of a chemical sensor-actuator system [Текст] / B. Van der Schoot, P. Bergveld // *Sensors and Actuators B*. – 1985. – V.8, № 1. – P. 11–22.

52 Беленький, Б. Г. От классического жидкостного хроматографа к высокопроизводительным микрофлюидным аналитическим системам (МАС-Ф) [Текст] / Б. Г. Беленький, Т. М. Зимина // Научное приборостроение. – 1999. – Т. 9, № 3. – С. 77-92.

53 Ericson, C. Electroosmosis- and pressure-driven chromatography in chips using continuous beds[Текст]/ C. Ericson, J. Holm, T. Ericson, S. Hjertén // Anal. Chem. -2000. –V. 72. -P. 81-87.

54 Malsche, W. Pressure-driven reverse-phase liquid chromatography separations in ordered nonporous pillar array columns[Текст]/W. Malsche, H. Eghbali, D. Clicq, J. Vangelooen, H. Gardeniers, G. Desmet // Anal. Chem. -2007. –V. 79. -P. 5915-5926.

55 Ocvirk, G. High-performance liquid-chromatography partially integrated onto a silicon chip[Текст]/G. Ocvirk, E. Verpoorte, A. Manz, M. Grasserbauer, H.M. Widmer// Anal. Methods Instrum. -1995. –V. 2. -P. 74-82.

56 Wilm, M. Analytical properties of the nanoelectrospray ion source[Текст]/M. Wilm, M. Mann// Analytical Chemistry. -1996. –V. 68. -P. 1-8.

57 Wang, X. Valveless gated injection for microfluidic chip-based liquid chromatography system with polymer monolithic column [Текст]/X. Wang, Y. Zhu, Q. Fang // Journal of Chromatography A. -2012. –V. 1246. -P. 123-128.

58 Luo, Q. Hydrophilic interaction 10 μm I.D. porous layer open tubular columns for ultratrace glycan analysis by liquid chromatography–mass spectrometry [Текст]/ Q. Luo, T. Rejtar, S. Wu, B. L. Karger // Journal of Chromatography A. - 2009. –V. 1216. -P. 1223-1231.

59 Nyholm, L. M. Column preparation for reversed-phase high-temperature open tubular column liquid chromatography [Текст]/L. M. Nyholm, K. E. Markides // Journal of Chromatography A, -1998. –V. 813. -P. 11-20.

60 Thurmann, S. High-performance liquid chromatography on glass chips using precisely defined porous polymer monoliths as particle retaining elements [Текст]/S. Thurmann, L. Mauritz, C. Heck, D. Belder // Journal of Chromatography A. -2014. –V. 1370. -P. 33-39.

61 Zhang, H. A novel bisulfite-microfluidic temperature gradient capillary electrophoresis platform for highly sensitive detection of gene promoter methylation[Текст]/H. Zhang, L. Shan, X. Wang, Q. Ma, J. Fang // Biosensors and Bioelectronics. - 2013. –V. 42. -P. 503-511.

62 Kler, P. A. Column coupling isotachopheresis–capillary electrophoresis with mass spectrometric detection: Characterization and optimization of microfluidic interfaces [Текст]/P. A. Kler, T. N. Posch, M. Pattky, R. M. Tiggelaar, C. Huhna // Journal of Chromatography A. - 2013. –V. 1297. -P. 204-212.

63 Kim, M. Fabrication of microchip electrophoresis devices and effects of channel surface properties on separation efficiency[Текст]/M. Kim, S. I. Cho, K. Lee, Y. Kim // Sensors and Actuators B. - 2005. – V. 107. - P. 818-824.

64 Li, S. A fast-response microfluidic gas concentrating device for environmental sensing[Текст]/S. Li, J.C. Day, J. J. Park, C. P. Cadoub, R. Ghodssia // Sensors and Actuators A. - 2007. – V. 136. - P. 69-79.

65 Tian, W.C. Multiple-stage microfabricated preconcentrator–focuser for micro gas chromatography system[Текст]/W.C. Tian, H.K.L. Chan, S.W. Chia, E.T. Zellers // IEEE Journal of Microelectromechanical Systems. - 2005. – V. 14. - P. 498-507.

66 Casalnuovo, S.A. Gas Phase Chemical Detection With An Integrated Chemical Analysis System Frye-Mason G.C. [Текст]/ S.A. Casalnuovo, R.J. Kottenstette, E.J. Heller, C.M. Matzke, P.R. Lewis, R.P. Manginell, S.L. Hietaiia, W.K. Schubert, V.M. Hietala, D.Y. Sasaki, J.L. Reno // Eur. Frequency Time Forum 1999 IEEE Int. Frequency Control Symp. Proc. 1999 Joint Meeting, Besanc, on, France. - 1999. - P. 991–996.

67 Ueno, Y. Microfluidic device for airborne BTEX detection[Текст]/Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, O. Niwa // Analytical Chemistry. - 2001. –V. 73. - P. 4688-4693.

68 Bianchi, F. Cavitands as superior sorbents for BTX detection at trace level[Текст]/ F. Bianchi, R. Pinalli, F. Ugozzoli, S. Spera, M. Careri, E. Dalcanale // New Journal of Chemistry. - 2003. – V. 27. - P. 502-509.

69 Kim, M. // A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography[Текст]/M. Kim, S. Mitra // Journal of Chromatography A.- 2003. – V. 996. - P. 1-11.

70 Tian, W.C. Multiple-stage microfabricated preconcentrator–focuser for micro gas chromatography system[Текст]/W. C. Tian, H.K.L.Chan, S.W. Chia-Jung Lu Pang, E.T. Zellers // IEEE Journal of Microelectromechanical Systems. - 2005. – V. 14. - P. 498-507.

71 Blanco, F. Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based pre-concentrators for benzene vapors[Текст]/F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, A. Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J.L. Ramírez, X. Correig// Sensors and Actuators B. - 2008. – V. 132. - P. 90-98.

72 Lewis, A. C. Microfabricated planar glass gas chromatography with photoionization detection[Текст]/ A. C. Lewis, J. F. Hamilton, C. N. Rhodes, J. Halliday, K. D. Bartle, P. Homewood, R. J.P. Grenfell, B. Goody, A. M. Harling, G. Vargha, M. J.T. Milton // Journal of Chromatography A. - 2010. – V. 1217. - P. 768-774.

- 73 Shakeela, H. Semipacked columns with atomic layer-deposited alumina as a stationary phase[Текст]/H. Shakeela, G. W. Riceb, M. Agaha // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2014 – V. 203. - P. 641-646
- 74 Moos, R. Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications [Текст]/R. Moos, R. Müller, C. Plog, A.R. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.-J. Marquard, K. Binder // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2002. – V. 83. - P. 181–189.
- 75 Zhu, L. Integrated microfluidic gas sensor for detection of volatile organic compounds in water[Текст]/L. Zhu, D. Meier, Z. Boger, C. Montgomery, S. Semancik, D.L. DeVoe // Sensors and Actuators B: Chemical, - 2007. – V. 121. - P. 679- 688.
- 76 Stankova, M. Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ micro-hotplate gas sensors[Текст]/M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, J. Brezmes, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2006. –V. 113. - P. 241-248.
- 77 Marquis, B.T. A Semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃ [Текст]/B.T. Marquis, J.F. Vetelino // Sensors and Actuators B: Chemical, - 2001. – V. 77. - P. 100-110.
- 78 Martinia, V. Microfluidic gas sensor with integrated pumping system [Текст]/V. Martinia, S. Bernardini, M. Bendahan, K. Aguir, P. Perrier, I. Graurb // Sensors and Actuators B. - 2012. – V. 170. - P. 45–50.
- 79 Ueno, Y. Microfluidic device for airborne BTEX detection [Текст]/Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, O.Niwa // Anal. Chem., - 2001. –V. 73. - P. 4688-4693.
- 80 Azad, Md.A.K. Single column trapping/separation and chemiluminescence detection for on-site measurement of methyl mercaptan and dimethyl sulfide[Текст]/ Md.A.K. Azad, S. Ohira, K. Toda // Anal. Chem. - 2006. – V. 78. - P. 6252- 6259.
- 81 Ohira, S. Can breath isoprene be measured by ozone chemiluminescence[Текст]/ S. Ohira, J. Li, W.A. Lonneman, P.K. Dasgupta, K. Toda // Anal. Chem. - 2007. – V. 79. - P 2641-2649.
- 82 Zhong, Q. Rapid determination of ETS markers with a prototype field-portable GC employing a microsensor array detector [Текст]/ Q. Zhong, R.A. Veeneman, W.H. Steinecker, J C. Ia, S.A. Batterman, E.T. Zellers // J. Environ. Monit. - 2007. – V. 9. - P. 440-448.
- 83 Voiculescu, I. Micropreconcentrator for enhanced trace detection of explosives and chemical agents/ [Текст]/ Voiculescu, R.A. McGill, M.E. Zaghoul, D. Mott // IEEE Sens. J. - 2006. – V. 6. -P. 1094-1104.

- 84 Tian, W. Microfabricated Preconcentrator/Focuser for a Micro-Scale Gas Chromatograph[Текст]/ W. Tian, S.W. Pang, C. Lu, E.T. Zellers, // *Microelectromech. Syst.* - 2003. – V. 12. - P. 264-272.
- 85 Agah, M. High-Speed MEMS-Based Gas Chromatography[Текст]/ M. Agah, G.R. Lambertus, R. Sacks, K. Wise // *J. Microelectromech. Syst.* - 2006. – V. 15. - P. 1371-1378.
- 86 Reidy, S. Highperformance temperature-programmed microfabricated gas chromatography columns [Текст]/ S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece, R. Sacks // *Anal. Chem.* - 2006. – V. 78. - P. 2623-2630.
- 87 Lewis, P.R. Frye-Mason GC. Recent advances in the gas-phase microchemlab[Текст]/ P.R. Lewis, R.P. Manginell, D.R. Adkins, R.J. Kottenstette, D.R. Wheeler, S.S. Sokolowski // *IEEE Sens. J.* – 2006. – V. 6. -P. 784-792.
- 88 Bessoth, F.G. Towards an on-chip gas chromatograph: the development of a gas injector and a dc plasma emission detector [Текст]/ Bessoth F.G., Naji O.P., Eijkel J.C.T., Manz A. // *J. Anal. At.Spectrom.* - 2002. – V. 17. - P 794-799.
- 89 Lambertus, G.R. Siliconmicrofabricated column with microfabricated differential mobility spectrometer for GC analysis of volatile organic compounds [Текст]/ Lambertus G.R., Fix C.S., Reidy S.M., Miller R.A., Wheeler D., Nazarov E., Sacks R. // *Anal. Chem.*, - 2005. – V. 77. - P. 7563-7571.
- 90 Hereijgers, J. Strategies to integrate porous layers in microfluidic devices [электронный ресурс]/ J. Hereijgers, G. Desmet, T. Breugelmans, W. Malsche // *Microelectronic Engineering* - URL: <http://http://anet.uantwerpen.be/docman/irua/2fe5ae/8365.pdf> (дата обращения 12.12.2014).
- 91 Baeza-Baeza, J.J. A theoretical plate model accounting for slow kinetics in chromatographic elution [Текст]/ J.J. Baeza-Baeza, M.C. García-Álvarez-Coque // *Journal of Chromatography A.* - 2011. – V. 1218. -P. 5166-5174
- 92 Буляница, А. Л. Математическое моделирование в микрофлюидике: Основные положения [Текст]/ Буляница, А. Л. // *Научное приборостроение*, - 2005. – Т. 15. – № 2. - С. 51-66.
- 93 Ali, S. MEMS-based semi-packed gas chromatography columns[Текст]/S. Ali, M. A. Khorassani, T L. T aylor, M. Agah // *Sensors and Actuators B.* - 2009. – V. 141. - P. 309-315.
- 94 Sun, J. A high resolution MEMS based gas chromatography column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures[Текст]/ J. Sun, D. Cui, Y. Li, L. Zhang, J. Chen, H. Li, X. Chen // *Sensors and Actuators B.* - 2009. – V. 141. - P. 431-435.

- 95 Jim, S.R. Ultrathin-layer chromatography nanostructures modified by atomic layer deposition [Текст]/S.R. Jim, A. Foroughi-Abari, K.M. Krause, P. Li, M. Kupsta, M.T. Taschuk, K.C. Cadien, M.J. Brett // Journal of Chromatography A. – 2013. – V. 1299. - P 118.
- 96 Jia, Z.J. Bonding of Glass Microfluidic Chips at Room Temperatures[Текст]/Z.J. Jia, Q. Fang, Z.L. Fang // Anal. Chem. - 2004. – V. 76. - P. 5597-5602.
- 97 Tsai, Y.C. Fabrication of microfluidic devices using dry film photoresist for microchip capillary electrophoresis[Текст]/ Y.C. Tsai, H.P. Jen, K.W. Lin, Y.Z. Hsieh // Journal of Chromatography A. - 2006. – V. 111. - P. 267-271.
- 98 Tranchida, P. Q. Current-day employment of the micro-bore open-tubular capillary column in the gas chromatography field [Текст] / P. Q. Tranchida, L. Mondello // Journal of Chromatography A, 2012. – V. 126. – P. 23– 36.
- 99 Schutjes, C.P.M. Increased speed of analysis in isothermal and temperature-programmed capillary gas chromatography by reduction of the column inner diameter [Текст] / C.P.M. Schutjes, E.A. Vermeer, J.A. Rijks, C.A. Cramers // Journal of Chromatography A, 1982. – V. 253. – P. 1-16.
- 100 David, F. Instrumentation and applications of fast high-resolution capillary gas chromatography [Текст] / F. David, D.R Gere, F. Scanlan, P. Sandra // Journal of Chromatography A, 1999. – V. 842, I. 1–2. – P. 309-319.
- 101 72 Sun, J. A high resolution MEMS based gas chromatography column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures[Текст]/ J. Sun, D. Cui, Y. Li, L. Zhang, J. Chen, H. Li, X. Chen // Sensors and Actuators B. - 2009. – V. 141. - P. 431-435
- 102 Agah, M. High-speed MEMS-based gas chromatography [Текст] / M. Agah, G.R. Lambertus, R. Sacks, K.Wise // Journal of Microelectromechanical systems, 2006. – V.15.(5). - P. 1371-1378
- 103 Korytar, P. Present Trends in Analysis of Mixtures of Organic Compounds by Fast Gas Chromatography [Текст] / P. Korytar, Y.-G. Janssen, E. Matisova, U.A. Brinkman // TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2002. - V.21.(9-10) - P.558-572.
- 104 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.
- 105 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.

106 Namieśnik, J. Green Sample Preparation Techniques for Chromatographic Determination of Small Organic Compounds [Текст] / J. Namieśnik, A. Spietelun, L. Marcinkowski // International Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2015. – Vol. 6, N 3. – P. 215-219.

107 Phillips, M. Detection of volatile organic compounds in breath [Текст] / M. Phillips // Disease markers in exhaled breath. – New York: IOS Press, 2002. – P. 219-231.

108 Каюткина Н.И. Газохроматографическое определение следовых количеств полициклических ароматических углеводородов, нитробензола и других органических примесей в воздухе и в водных растворах [Текст] / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 2004. – С. 10

109 Патент № 2266534 РФ. Детектор по теплопроводности для газовой хроматографии / Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Устюгов В.С., Милочкин Д.А., Давыденко С.В., Авдеев С.В., Тройников В.А. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет» - № G01N 30/36; опубл. 20.12.2005. – 8 с.

110 Золотов Ю.А. // Успехи химии. 2006. № 75 (4). С. 299-301.

111 Платонов И.А., Арутюнов Ю.И. // Вестник СамГУ. 2006. № 6/1. С. 280-291.

112 Платонов И.А., Ланге П.К., Колесниченко И.Н., Платонов В.И. // Измерительная техника. 2015. № 5. С. 72-74.

113 Van Deursen M.M., Beens J., Janseen H.-G. et al. // J. Chromatog. 2000. Vol. 878. pp. 205- 208.

114 Sidelnikov V.N., Nikolaeva O.A, Platonov I.A., Parmon V.N. // Russ. Chem. Rev. 2016. № 85 (10). pp.1033-1055.

115 Жуховицкий А.Н., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М. Гостоптехиздат. 1962. 442 с.

116 Карпов А.В., Карпов Е.Ф., Кавченко В.С., Михайлов В.Н. и др. Способ изготовления чувствительных элементов. Авт. Свид. СССР № 293499 от 03.11.1970 г. по заявке института горного дела им. Скочинского №1318109 от 10.01.1969 г.

117 Арутюнов Ю.И. Хроматографическое измерение состава нефтяных газов. М. Недра. 1987. С. 196-198.

118 ПНД Ф 13.1:2:3.25-99. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций предельных углеводородов С(1)-С(10) (суммарно, в пересчете на углерод), непредельных углеводородов С(2)-С(5) (суммарно, в пересчете на углерод) и ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, стирола) при их совместном присутствии в

атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии (с Изменениями) [текст] – Введ. 24.03.1999. – Москва: ФГУ «ФЦАО», 2005. – 27 с.

119 ПНД Ф 13.1:2:3.23-99. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций предельных углеводородов С(1)-С(5) и непредельных углеводородов (этена, пропена, бутенов) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии [текст] – Введ. 11.11.1999. – Москва: ФГУ «ФЦАО», 2005. – 19 с.

120 ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности [текст] – Введ. 01.01.2010. – Москва: ФГУП «Стандартинформ», 2009. – 21 с.