



ГОРЮНОВ МАКСИМ ГЛЕБОВИЧ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МИКРОФЛЮИДНЫХ
СИСТЕМ

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Платонов Игорь Артемьевич

Официальные оппоненты: **Родинков Олег Васильевич**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», химический факультет, кафедра аналитической химии, профессор
Новиков Вячеслав Фёдорович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», институт теплоэнергетики, кафедра «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск

Защита диссертации состоится «13» марта 2019 года в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте: <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «18» января 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 возникающие при пробоотборе, транспортировке и пробоподготовке. Создание единичных мониторинговых постов, направленных на получение данных о качественном и количественном составе исследуемых объектов, не позволяет получать полную картину, а использование большого количества аналитических приборов различного типа, в конечном итоге, выливается в огромную стоимость, как самой системы, так и ее обслуживания. Еще одной важной проблемой 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 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 в условиях 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. 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. 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; повышенной экспрессностью анализа, уменьшенными энерго- и ресурсопотреблением; значительно сниженной стоимостью, и, как следствие, высокой доступностью оборудования, а так же возможностью эксплуатации в местах, где присутствие человека нежелательно и 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.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, списка используемой литературы (120 наименований).

Диссертационная работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 31 таблицу и 36 рисунков.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе проанализированы данные, касающиеся состояния дел в области анализа газовых сред различного происхождения. Показано, что одной из основных тенденций развития аналитического контроля газовых сред является стремление к портативности аналитических приборов и развитие внелабораторного анализа. В обзоре уделяется внимание использованию сенсоров и газоанализаторов, а так же применению микрофлюидных систем в анализе газовых сред.

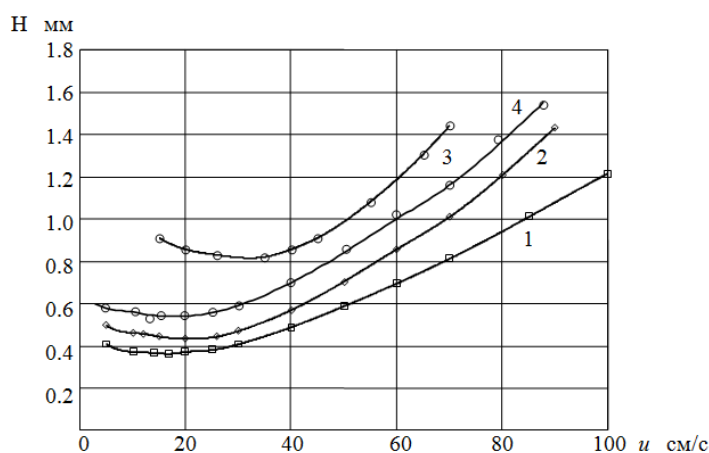
Во второй главе представлены результаты исследования аналитических возможностей газохроматографических микрофлюидных систем как нового типа хроматографических колонок.

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. Перечень и ключевые характеристики исследованных ГМС представлен в таблице 1. Экспериментальное исследование ГМС проводили на газовом хроматографе “Кристалл 5000.1”.

Как известно, аналитические и метрологические характеристики хроматографического анализа зависят от качества разделения анализируемой смеси в хроматографической колонке. Эффективность хроматографической колонки является сложной функцией, зависящей от большого числа структурных, диффузионных, кинетических и прочих параметров и ее можно оценить по кривым Ван-Деемтера. На рисунке 1 представлены кривые Ван-Деемтера для изготовленных ГМС № 1-3, характеристики которых представлены в таблице 1 (кривые 1–3 на рисунке 1 соответственно) и стандартной насадочной микрохроматографической колонки диаметром 0,75 мм, длиной 400 мм, заполненной сорбентом Carborpack В с диаметром частиц 120-150 мкм (кривая 4 на рисунке 1).

Таблица 1. 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	60/80 mesh 120-150 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	80/100 mesh
6	0,6×0,6	1,0	молекулярные сита CaA 5A	80/100 mesh
7	0,6×0,6	0,6	10% Нитрилотрипропионитр ил на цветохроме 3К	0,14-0,25 мм
8	0,4×0,4	1,0	N-Octane ResSil-C	80/100 mesh
9	0,3×0,3	3,0	Аэросил -175	50 нм (plot-колонка)



1- ГМС № 1

2- ГМС № 2

3- ГМС № 3

4- Насадочная колонка, диаметр-
0,75 мм, длина-400 мм

Рисунок 1. Кривые Ван-Деемтера для исследуемых ГМС и насадочной микрохроматографической колонки.

Как видно из приведенных графиков, эффективность колонки возрастает с уменьшением ее внутреннего сечения, и переход от сечения 1×1 мм к сечению 0,4×0,4 мм приводит к снижению значения N_{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 0,4×0,4 мм приводит к увеличению эффективности примерно на 50%, а числа разделения на 35%, что говорит о преимуществе колонок малого внутреннего сечения.

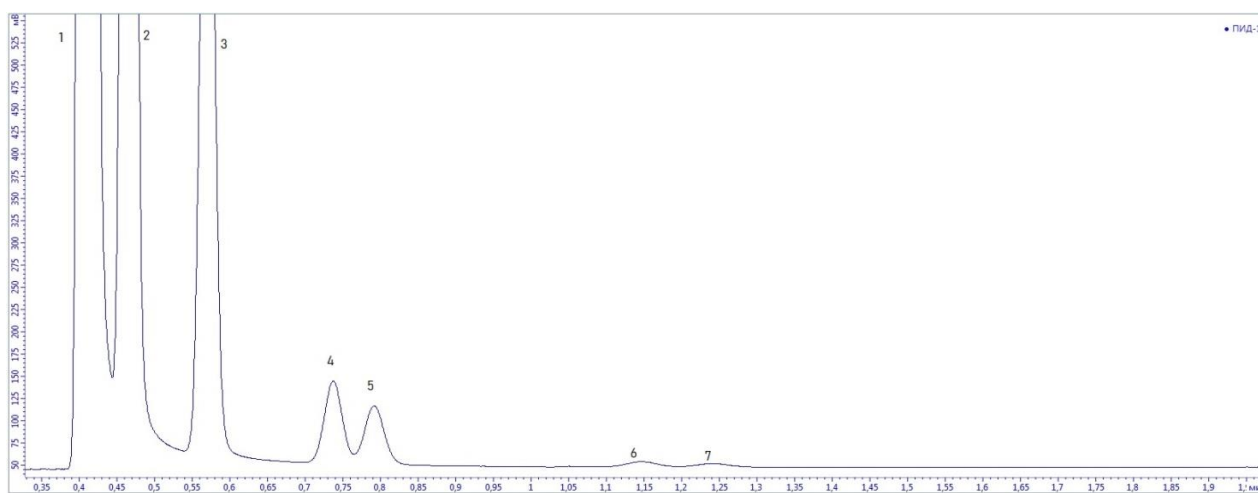
Максимальные значения по эффективности исследуемых колонок сечением 0,6×0,6 мм и 0,4×0,4мм проявили в диапазоне линейной скорости газа-носителя в диапазоне 4-10 см/сек.

В таблице 2 приведена оценка эффективности разделения бутана и *изо*-бутана при $R_s = 1$. 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 0,4×0,4 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 1,0×1,0 мм несущественно влияет на результаты измерения.

Таблица 2. 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

С использованием полученных ГМС определены оптимальные условия разделения ряда модельных смесей, пример разделения смеси предельных углеводородов с использованием ГМС № 8 представлен на рисунке 2.



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

По результатам эксперимента рассчитаны эффективность ГМС и степень разделения анализируемых компонентов (таблица 3).

Таблица 3. Результаты сравнительной оценки хроматографических характеристик исследуемых ГМС № 2 и № 8 (таблица 1) и коммерческой хроматографической колонки GS-GasPro

Колонка	ГМС № 2			ГМС № 8			GS-GasPro 0,32 мм×30м		
	$t_{R, \text{мин}}$	H, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	H, мм	R_S	$t_{R, \text{мин}}$	H, 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

Установлено, что ГМС в качестве хроматографических колонок обладают более высокой удельной эффективностью, что позволяет проводить хроматографический анализа с удовлетворительным разделением хроматографических пиков при выбранной длине колонки. Это приводит к тому, что при использовании ГМС наблюдается значительное снижение времени анализа по сравнению с коммерческими хроматографическими колонками. Аналогичные результаты по оценке эффективности, степени разделения и экспрессности хроматографического анализа получены при использовании ГМС № 4 для разделения предельных и непредельных углеводородов C_1 - C_4 , ГМС № 5 для разделения воздуха, метана, оксида углерода (IV) и этана, ГМС № 6 для разделения азота и кислорода, ГМС № 7 для разделения смеси предельных и ароматических углеводородов C_6 - C_{10} , ГМС № 9 (таблица 1) для разделения предельных углеводородов C_5 - C_{10} .

В третьей главе представлены результаты исследования возможности использования газохроматографических микрофлюидных систем для проведения пробоподготовки и градуировки при определении микропримесей в газовых средах.

Для проведения концентрирования летучих органических соединений из воздушных сред предложено использование ГМС, представляющей собой алюминиевую пластину с двумя сорбционными трубками с элементами Пельтье

для охлаждения при адсорбции примесей и нагревания при их десорбции. Трубки заполнены соответствующим сорбентом для адсорбционного концентрирования летучих примесей 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 алюминиевых пластинах методом микрофрезерования с возможностью поочерёдного подключения к хроматографической колонке. Для реализации непрерывного процесса анализа использовалась система из четырех электропневмораспределителей. Исследование полученных ГМС проводили на примере концентрирования *n*-пентана (таблица 4).

Таблица 4. Результаты концентрирования *n*-пентана с использованием ГМС

Сорбент	Исходная концентрация <i>n</i> – пентана $C_{исх}$, мг/м ³	Концентрация <i>n</i> -пентана после концентрирования $C_{дес} \pm \Delta$, мг/м ³	Коэффициент концентрирования $K_{конц} \pm \Delta$
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 ГМС для концентрирования являются системы, заполненные Al₂O₃ и N-Octane ResSil-C, которые позволяют осуществить концентрирование в 41 и 46 раз соответственно.

При использовании ГМС для концентрирования *n*-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, так как 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 был проведен эксперимент по определению количества циклов работы ГМС с использованием двух выбранных видов адсорбентов. Для каждого из сорбентов было проведено 300 циклов. При этом установлено, что использование химически модифицированного неполярными группами силикагеля является наиболее удачным решением и не приводит к изменению концентрации во времени (относительное СКО не превышает 3% из 300 циклов измерений). Значительное изменение концентрационных зависимостей от количества циклов для ГМС на основе Al_2O_3 связано, вероятно, с его химическим модифицированием за счет адсорбции воды на его поверхности сорбента.

Исследуемый ГМС на основе N-Octane ResSil-C был использован для проведения градуировки газового хроматографа в условиях, идентичных пробоподготовке. В рамках работы были реализованы 2 способа построения градуировочной зависимости и последующего проведения анализа. Способ № 1 заключался в использовании поверочной газовой смеси «*n*-пентан в воздухе» для определения коэффициентов градуировочной зависимости. Способ № 2 заключался в построении градуировочной зависимости в условиях, идентичных пробоподготовке, для чего стандартные газовые смеси «*n*-пентан в воздухе» с концентрациями 0,1, 1 и 10 мг/м³ пропускали через ГМС для концентрирования на основе N-Octane ResSil-C и качестве аналитического сигнала выступала площадь пика *n*-пентана, полученная при проведении десорбции.

Для оценки качества построенных градуировочных зависимостей использовался метод «введено-найдено». Полученные градуировочные характеристики были использованы для анализа стандартных газовых смесей с концентрациями *n*-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. Результаты оценки правильности и прецизионности анализа с использованием данных способов построения град градуировочных зависимости представлены в таблице 5.

При анализе представленных, в таблице данных видно, что величина случайной погрешности не зависит от способа построения градуировочной зависимости, однако при использовании 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.

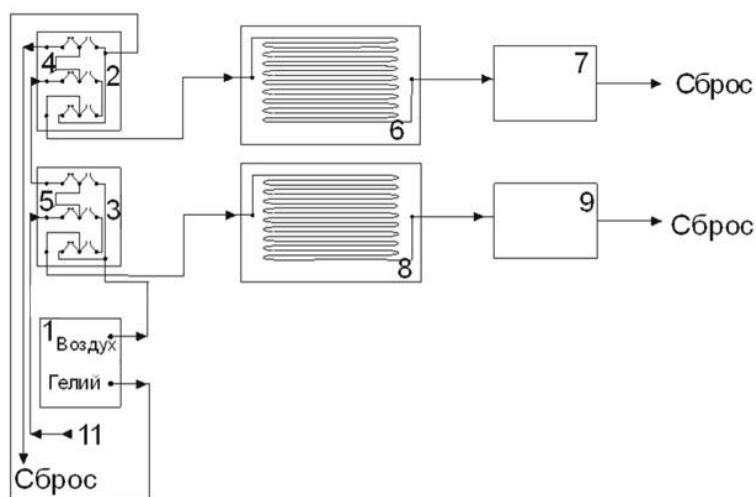
Таблица 5. Сравнительная оценка двух способов анализа н-пентана в воздухе

	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

В четвертой главе представлены результаты оценки аналитических и метрологических характеристик аналитического комплекса на основе газохроматографических микрофлюидных систем

В данной работе на основе исследованных ГМС предложена конструкция аналитического комплекса (АК) (рисунок 3).

АК на основе ГМС для анализа газовых сред содержит источник газ-носителей 1: (гелий в случае использования малоинерционного детектор по теплопроводности (МДТП) по патенту РФ №2266534 от 20 декабря 2005 г. и воздух в случае использования микротермохимического детектора (МТХД), 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.



1 – источник газа-носителя; 2,3 – микродозатор; 4,5 – доза; 6,8 – хроматографическая колонка; 7,9 – детектор; 10 – устройство забора пробы

Рисунок 3. Схема АК на основе ГМС для анализа газовых сред

Тип колонок и детекторов варьируется в зависимости от решаемой аналитической задачи. Для определения предельных, неопредельных 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 МДТХ. Также для проведения пробоподготовки в конфигурации АК добавлены ГМС для концентрирования на основе N-Octane ResSil-C.

Сравнительная оценка чувствительности, точности и экспрессности анализа модельных газовых сред, имитирующих атмосферный воздух, представлены в таблице 6.

Таблица 6. 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
Предельные и непредельные 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 ГМС

- 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, за счет исключения стадий пробоотбора и транспортировки пробы, а так же за счет сокращения времени на непосредственный хроматографический анализ.

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 7 и 8 представлены результаты оценки метрологических характеристик определения углеводородов с использованием модельных смесей методом «введено-найдено»

Таблица 7. Результаты оценки характеристик определения компонентов природного газа согласно ГОСТ 31371.7-2008

Аналит	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}, \% \text{ мол.}$	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta, \% \text{ мол.}$	Относительная погрешность измерения $\Theta, \%$	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 8. Результаты оценки характеристик определения компонентов природного газа с использованием АК на основе ГМС

Аналит	Концентрация в стандартной газовой смеси $C_{ист}, \% \text{ мол.}$	Экспериментально определенная концентрация $C_{изм} \pm \Delta, \% \text{ мол.}$	Относительная погрешность измерения $\Theta, \%$	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	0,48 ± 0,019	5,0	
бутан	0,5	0,46 ± 0,018	7,4	
изопентан	0,07	0,06 ± 0,005	11	
пентан	0,07	0,06 ± 0,005	13	

Показано, что при сопоставимых относительных погрешностях анализа, при использовании АК на основе ГМС наблюдается значительное повышение экспрессности анализа как за счет сокращения времени на непосредственный хроматографический анализ, так и за счет исключения стадий пробоотбора и транспортировки пробы.

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.

Основные результаты и 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 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

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Горюнов М.Г. Газовый хроматограф на основе планарных систем / Платонов И.А., Платонов В.И., Колесниченко И.Н., Горюнов М.Г. // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 9. – С. 1003-1008.

2. Горюнов М.Г. Микрофлюидные системы в газовом анализе (обзор) / Платонов И.А., Платонов В.И., Колесниченко И.Н., Горюнов М.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2015. — № Т. 15, № 6. — С. 754-768.

3. Горюнов М.Г. Динамические характеристики микротермохимического детектора для газовой хроматографии / Платонов И.А., Платонов Вл. И., Платонов Вал. И., Горюнов М.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2018. Т. 18 № 3. – С. 916-922.

4. Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г. Газовый микрохроматограф для анализа органических и неорганических веществ. Патент 2571451 РФ; опубл. 20.12.2015.

5. Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г. Термохимический детектор для газовой хроматографии. Патент 2571454 РФ; опубл. 20.12.2015.

6. Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Новикова Е.А., Муханова И.М., Платонов В.И., Колесниченко И.Н., Горюнов М.Г. Планарный микротермодесорбер непрерывного действия для газовой хроматографии. Патент 161513 РФ; опубл. 20.04.2016.

7. Арутюнов Ю.И., Павельев В.С., Платонов И.А., Новикова Е.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г. Минитермостат для планарных микрохроматографических колонок. Патент 2634095 РФ; опубл. 23.10.2017.

8. Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Платонов В.И., Горюнов М.Г., Новикова Е.А., Никитченко Н.В.. Многоцелевой планарный хроматограф. Патент 2615053 РФ; опубл. 03.04.2015.

9. Горюнов М.Г. Исследование сорбционных свойств газо-адсорбционных колонок на плоскости в зависимости от их геометрии и длины / Платонов И.А., Горюнов М.Г., Платонов В.И., Якуненков Р.Е. // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» Памяти профессора М.С. Вигдергауза. Тезисы докладов. г. Самара, 2015 г., С. 191.

10. Горюнов М.Г. Микронасадочные капиллярные газохроматографические колонки на плоскости для экспрессного разделения летучих органических и неорганических соединений / Платонов И.А., Горюнов М.Г., Платонов В.И., Платонов Вл.И. // Конференции Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием. Тезисы докладов. г. Воронеж, 2014 г., С. 254.

11. Горюнов М.Г. Микрохроматографические колонки на плоскости для анализа алифатических спиртов в биологических жидкостях / Платонов И.А., Горюнов М.Г.. // XIII Королёвские чтения. Международная молодёжная научная конференция. Сборник трудов. Самара, 2015 г., С. 42.

12. Горюнов М.Г. Применение планарных систем для газового анализа / Платонов И.А., Горюнов М.Г., Платонов В.И. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 212.

13. Горюнов М.Г. Создание портативных аналитических приборов с использованием микрофлюидных технологий / III Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Тезисы докладов. г. Краснодар, 2017 г.

14. Maxim Goryunov. Planar micro-chromatographic systems for the rapid analysis of gas mixtures / Igor Platonov, Maxim Goryunov, Vladimir Platonov, Ekaterina Novikova // 30 International Symposium in Chromatography- Salzburg, Austria, from September 14-18, 2014 г.

Работы № 1-3 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации содержания диссертации.