



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.27

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11142

Оптимизация хроматографического анализа путем использования нового композиционного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля и полимерной матрицы в составе термостата газового микрохроматографа

**Игорь Артемьевич Платонов, Владимир Игоревич Платонов[✉],
Екатерина Анатольевна Новикова, Александр Алексеевич Иголкин,
Михаил Евгеньевич Ледяев**

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия, rovvv@yandex.ru[✉]

Аннотация. В статье представлена сравнительная оценка композиционного теплоизоляционного материала на основе вакуумированных стеклянных микросфер и полимерной силиконовой матрицы с распространёнными теплоизоляционными материалами, используемых в качестве теплоизоляционного слоя для микрофлюидных газохроматографических колонок в составе газового микрохроматографа. Показано, что разработанный теплоизоляционный материал характеризуется температурой эксплуатации до 350°C и коэффициентом теплопроводности 0.045 Вт/(м·К). Экспериментально установлено, что использование данного материала в составе термостата газового микрохроматографа позволяет сократить энергопотребление на 15-25%, увеличить разрешение хроматографических пиков на 5-10% и увеличить стабильность хроматографических параметров при контакте зон термостатирования различных узлов микрохроматографа в 2-3 раза по сравнению с традиционными теплоизоляционными материалами. Полученные результаты позволяют рекомендовать исследуемый материал для совершенствования микроприборов, используемых в газохроматографическом анализе.

Ключевые слова: газовая хроматография, микрофлюидные системы, термостат, термоизоляционные материалы.

Благодарности: работа выполнена в рамках реализации Программы развития Самарского университета на 2021-2030 годы в рамках программы «Приоритет-2030» при поддержке Правительства Самарской области

Для цитирования: Платонов И.А., Платонов В.И., Новикова Е.А., Иголкин А.А., Ледяев М.Е. Оптимизация хроматографического анализа путем использования нового композиционного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля и полимерной матрицы в составе термостата газового микрохроматографа // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 2. С. 182-188.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11142>

Original article

Optimization of chromatographic analysis by using a new composite heat insulation material based on aerogel and a polymer matrix as part of a thermostat of a gas microchromatograph

**Igor A. Platonov, Vladimir I. Platonov[✉], Ekaterina A. Novikova,
Alexander A. Igolkin, Mikhail E. Ledyayev**

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru[✉]

Abstract. The study presents a comparative assessment of a composite heat insulation material based on evacuated glass microspheres and a polymeric silicone matrix with common heat insulation materials used as a heat



insulating layer for microfluidic gas chromatographic columns as part of a gas microchromatograph. It was shown that the developed heat insulation material is characterized by an operating temperature of up to 350°C and a thermal conductivity coefficient of 0.045 W/(m·K). It has been experimentally established that the use of this material as part of a thermostat of a gas microchromatograph allows to reduce energy consumption by 15-25%, increase the resolution of chromatographic peaks by 5-10%, and increase the stability of chromatographic parameters during the contact of the temperature control zones of various units of the microchromatograph by 2-3 times compared with traditional heat insulation materials. The results obtained allow to recommend the studied material for the improvement of microdevices used in gas chromatographic analysis.

Keywords: gas chromatography, microfluidic systems, thermostat, heat insulation material.

Acknowledgments: the work was carried out as part of the Samara University Development Program for 2021-2030 as part of the Priority 2030 program with the support of the Government of the Samara Region.

For citation: Platonov I.A., Platonov V.I., Novikova E.A., Igolkin A.A., Ledyayev M.E. Optimization of chromatographic analysis by using a new composite heat insulation material based on aerogel and a polymer matrix as part of a thermostat of a gas microchromatograph. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(2): 182-188. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11142>

Введение

Ярко выраженной тенденцией развития современного приборостроения является миниатюризация аналитической аппаратуры. Микроприборы обладают малыми габаритами, весом и энергопотреблением. Кроме того, переход к использованию микроприборов обеспечивает проведение анализа «на месте», что позволяет получать результаты в режиме реального времени, при этом существенно уменьшается вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке, экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов. Создание микрофлюидных систем различного типа способствуют миниатюризации инструментального обеспечения химического анализа [1].

В области газовой хроматографии технологии микрофлюидных и микроэлектромеханических систем позволяют создавать большое количество разнообразных конструктивных узлов микрохроматографа (хроматографические колонки, дозаторы, термодесорберы и т.д.) [2-5]. Безусловно, при реализации метода газовой хроматографии в микроисполнении необходимо обеспечивать эффективное термостатирование всех узлов и блоков прибора. Эффективность поддержания заданной температуры оказывает существенное влияние на характеристики хроматографического разделения компонентов пробы и газохроматографического анализа в целом. Таким образом,

особое внимание при создании газовых микрохроматографов необходимо уделять термоизоляции, которая должна соответствовать следующим требованиям: диапазон рабочих температур от 0 до 300°C, коэффициент теплопроводности не более 0.1 Вт/(м·К), механическая прочность, низкая плотность, отсутствие летучих компонентов в составе материала.

Целью данной работы являлась сравнительная оценка композиционного материала на основе аэрогеля, вакуумированных стеклянных микросфер и полимерной силиконовой матрицы с распространёнными теплоизоляционными материалами, используемых в качестве теплоизоляционного слоя для микрофлюидных газохроматографических колонок.

Экспериментальная часть

Синтез аэрогеля для изготовления термоизоляционного материала включал следующие этапы: получение золя путем гидролиза тетраэтилортосилана, подкисленной водой в присутствии изопропанола в качестве растворителя, образование геля путем добавления основания и последующее старение геля, замещение растворителя в порах геля, сушка полученного геля.

Методика получения композиционного теплоизоляционного материала включала следующие этапы: смешивание навески силиконового связующего (однокомпонентный высокотемпературный

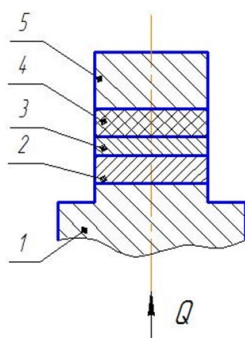


Рис. 1. Тепловая схема измерения теплопроводности
Fig. 1. Thermal scheme for measuring thermal conductivity

силиконовый компаунд) и растворителя (н-гексана), механическое перемешивание смеси до достижения однородности; постепенное добавление наполнителя (вакуумированных микросфер марки «К15» производитель ЗМ (Япония)) и пиролизного аэрогеля при постоянном перемешивании, формование образцов заданной геометрии, сушка образцов при программировании температуры от 40 до 250°C со скоростью нагрева 10°C/мин, термостатирование при 250°C в течение 1 часа для удаления растворителя.

В качестве материалов для сравнения эффективности термоизоляции использовалась минеральная вата и пенополиуретан.

В основе определения теплопроводности лежит метод динамического калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. Для данной цели использовался измеритель теплопроводности ИТ-λ-400 (рисунок 1). Образец из испытуемого материала 4 помещается между опорным стержнем 5 и медной контактной пластиной 3, обладающей высокой теплопроводностью, монотонно разогревается за счёт непрерывного, поступающего через тепломер теплового потока. Тепловой поток, проходящий через среднее сечение пластины 2, частично поглощается ею и далее идёт на разогрев пластины 3, образца 4 и стержня 5. Размеры системы выбраны таким образом, чтобы



Рис. 2. Фотография планарной газохроматографической колонки с термоизоляцией
Fig. 2. Photograph of a planar gas chromatographic column with heat insulation

потоки, аккумулируемые образцом и пластиной, были по крайней мере в 5-10 раз меньше поглощаемых стержнем 5.

Газохроматографический эксперимент проводился на хроматографе «ПИА» с планарной газохроматографической колонкой (материал алюминий, длина канала 1 м, сечение канала 0.8×0.8 мм, адсорбент – молекулярные сита типа NaX) и детектором по теплопроводности. Для создания термостата планарной газохроматографической колонки использовались пластины описанных выше термоизоляционных материалов толщиной 5 мм (рисунок 2).

Исследование хроматографических свойств проводили в двух вариантах. Первый вариант предусматривал размещение планарной хроматографической колонки в термостате без включения в состав газового микрохроматографа микротермодесорбера [5]. Второй вариант предусматривал включение в состав газового микрохроматографа микротермодесорбера, причем термостат микротермодесорбера включал тот же материал, что и планарная хроматографическая колонка. Конструкция газового микрохроматографа предполагает непосредственный контакт зон термостатирования планарной хроматографической колонки и микротермодесорбера, температура микротермодесорбера в ходе газохроматографического эксперимента составляла 150°C.

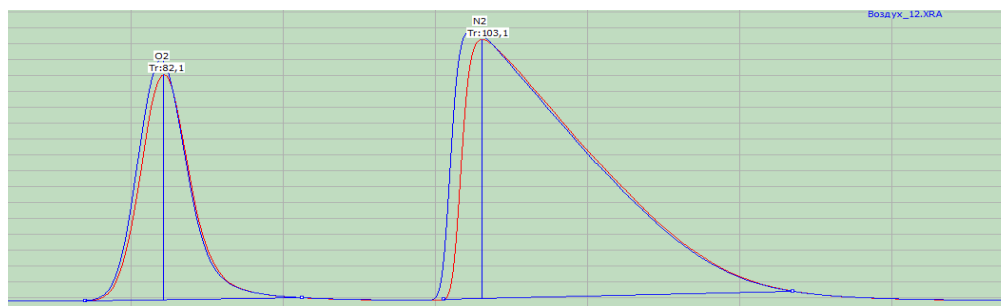


Рис. 3. Хроматограммы разделения кислорода и азота при использовании планарной хроматографической колонки с разработанным композиционным термоизоляционным материалом и пенополиуретаном (температура колонки 60°C, газ-носитель – гелий, расход газа-носителя – 12 см³/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл)

Fig. 3. Chromatograms of the separation of oxygen and nitrogen using a planar chromatographic column with the developed composite heat insulation material and polyurethane foam (column temperature is 60°C, carrier gas is helium, carrier gas flow rate is 12 ml/min, injected sample volume is 100 µl)

Таблица 1. Результаты теплофизических исследований термоизоляционных материалов
 Table 1. Results of thermal physical studies of heat insulation materials

Исследуемый материал	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Среднее энергопотребление, Вт, при различных температурах планарной хроматографической колонки		
		50-100°C	110-150°C	160-200°C
Разработанный термоизоляционный материал	0.045	0.12	0.14	0.15
Пенополиуретан	0.045	0.14	0.17	0.21
Минеральная Вата	0.02	0.21	0.27	0.35

Для сравнительной оценки эффективности работы рассматриваемых термоизоляционных материалов определяли разрешение пиков R_s по формуле:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\tau_{1/2(1)} + \tau_{1/2(2)}}, \quad (1)$$

где $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ – ширина пиков на половине высоты для сорбатов с меньшим и большим временем удерживания соответственно, мин; t_{R1} и t_{R2} – времена удерживания сорбатов, мин.

Обсуждение результатов

На рисунке 3 представлены примеры хроматограммы разделения кислорода и азота при использовании описанной выше планарной хроматографической колонки различными материалами в составе термостата. Визуально наблюда-

ется повышение эффективности хроматографической колонки при использовании разработанного композиционного термоизоляционного материала, что связано с её более равномерным нагревом.

В таблице 1 представлены результаты теплофизических исследований термоизоляционных материалов. Как видно из представленных в таблице 1 данных минимальное энергопотребление наблюдается для разработанного материала, что обусловлено тем, что он, в отличие от пенополиуретана и минеральной ваты, не деформируется при размещении колонки в корпус микрохроматографа и позволяет избежать потерь тепла при утоньшении и деформации слоя термоизоляции при механических воздействиях, сопровождающих сборку прибора.

Таблица 2. Результаты хроматографических исследований с использованием различных термоизоляционных материалов в составе термостата газового микрохроматографа (без включения в состав газового микрохроматографа микротермодесорбера)

Table 2. Results of chromatographic studies using various heat insulation materials as part of a thermostat of a gas microchromatograph (without including a microthermal desorber in the gas microchromatograph)

Исследуемый материал	Степень разделения пиков азота и кислорода при различных температурах планарной хроматографической колонки $R_s \pm \Delta$ (при $n=5$, $P=0.95$)		
	60°C	80°C	100°C
Разработанный термоизоляционный материал	1.91±0.02	1.89±0.02	1.85±0.02
Пенополиуретан	1.83±0.05	1.78±0.03	1.74±0.03
Минеральная Вата	1.62±0.05	1.51±0.04	1.47±0.04

Таблица 3. Результаты хроматографических исследований с использованием различных термоизоляционных материалов в составе термостата газового микрохроматографа (с включением в состав газового микрохроматографа микротермодесорбера)

Table 3. Results of chromatographic studies using various heat insulation materials as part of a thermostat of a gas microchromatograph (with the inclusion of a microthermal desorber in the gas microchromatograph)

Исследуемый материал	Степень разделения пиков азота и кислорода при различных температурах планарной хроматографической колонки $R_s \pm \Delta$ (при $n=5$, $P=0.95$)		
	60°C	80°C	100°C
Разработанный термоизоляционный материал	1.91±0.05	1.88±0.05	1.85±0.03
Пенополиуретан	1.81±0.12	1.75±0.12	1.69±0.09
Минеральная Вата	1.60±0.15	1.51±0.14	1.40±0.14

В таблицах 2 и 3 представлены результаты степени разрешения пиков кислорода и азота с использованием различных термоизоляционных материалов в составе термостата планарной хроматографической колонки как без включения в состав газового микрохроматографа микротермодесорбера (таблица 2), так и при непосредственном контакте зон термостатирования планарной хроматографической колонки и микротермодесорбера (таблица 3).

В случае использования разрабатываемого термоизоляционного материала наблюдается наибольшее значение степени разрешения пиков. При этом наблюдается уменьшение стабильности разделения пиков при добавлении в состав га-

зового микрохроматографа микротермодесорбера, работающего при более высоких температурах, чем хроматографическая колонка, т.е. наблюдается влияние зон термостатирования двух узлов. В традиционных хроматографах данное влияние минимизировано за счет пространственного разделения зон термостатирования, но в составе микроприборов может привести к существенному ухудшению как качества разделения хроматографических пиков, так и к уменьшению точности хроматографического анализа в целом. Разработанный композиционный материал более эффективно обеспечивает поддержание заданной температуры в хроматографической колонке, его включение в состава газового микрохро-



матографа позволит улучшить как эксплуатационные, так и аналитические характеристики микроприборов.

Заключение

Для оптимизация хроматографического анализа с использованием хроматографа в микроисполнении предложен новый композиционный теплоизоляционный материала на основе аэрогеля и полимерной матрицы. Данный материал был использован для создания термостата газового микрохроматографа. Показано, что разработанный теплоизоляционный материал характеризуется температурой эксплуатации до 350°C и коэффициентом теплопроводности 0.045 Вт/(м·К). Экспериментально установлено, что использование данного материала в составе термостата газового микрохроматографа позволяет сократить энергопотребление

Список литературы/References

1. Mikroflyuidnyye sistemy dlya himicheskogo analiza / Pod red. Zolotova YU.A., Ku-rochkina V.E. M. FIZMATLIT. 2011. 528 p. (In Russ.)
2. Platonov I.A., Platonov V.I., Goryunov M.G. A gas chromatograph based on planar systems. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015; 70(9): 1158-1163.
3. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Pavlova L.V. A mobile diagnostics suite for the express quantitative determination of acetone in exhaled breath. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protssesy*. 2022; 22(4): 365-

на 15-25%, увеличить разрешение хроматографических пиков на 5-10% и увеличить стабильность хроматографических параметров при контакте зон термостатирования различных узлов микрохроматографа в 2-3 раза по сравнению с традиционными теплоизоляционными материалами. Полученные результаты позволяют рекомендовать исследуемый материал для совершенствования микроприборов, используемых в газохроматографическом анализе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

376. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10563>

4. Platonov V., Sharma P., Ledyayev M. etc. Realization of Microfluidic Preconcentrator for N-Pentane Traces Impurities from the Gaseous Media. *Materials*. 2022; 15(22) 80-90. <https://doi.org/10.3390/ma15228090>

5. Platonov I.A., Platonov V.I., Ledyayev M.E. The use of a microthermal desorber for the concentration of trace amounts of hydrocarbons in the air. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protssesy*. 2021; 21(6): 805-811 <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3825> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – профессор кафедры химии, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

В.И. Платонов – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Е.А. Новикова – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technics), department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: pia@ssau.ru

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: rovvv@yandex.ru

E.V. Novikova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Chemistry, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation, e-mail: novikova.ea@ssau.ru



А.А. Иголкин – профессор кафедры автоматических систем энергетических установок, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

М.Е. Ледяев – аспирант кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

A.A. Igolkin – prof., grand Ph.D (technics), department of Automatic Systems of Power Plants, Samara National Research University, Samara, Russian Federation

M.E. Ledyayev – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 19.01.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2023; принята к публикации 15.02.2023.

The article was submitted 19.01.2023; approved after reviewing 14.02.2023; accepted for publication 15.02.2023.