



УДК 543.07

Применение микротермодесорбера для концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе

© 2021 Платонов И.А.¹, Платонов Вл.И.¹, Ледяев М.Е.¹, Ворон С.В.²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара
²ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Самарской области, Самара

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3825

Точное и экспрессное определение следовых количеств летучих органических соединений (ЛОС) остается одной из наиболее актуальных задач аналитической химии, что обусловлено большой востребованностью анализ таких газовых сред при проведении экологического мониторинга и экспертиз различного типа. В настоящее время стремительное развитие приборостроения приводит к увеличению мобильности аналитических приборов, в том числе в результате снижения их габаритов. В данной работе описана конструкция МЭМС преконцентратора – микротермодесорбера (МТД) на основе микрофлюидных систем, а также представлены результаты апробации данного устройства при проведении концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе

Устройство включает планарную колонку, наполненную модифицированным силикагелем (60С), к которой присоединены два газовых штуцера для входа и выхода анализируемого газа. Роль охлаждающего и нагревающего элемента выполняет элемент Пельтье. Для обеспечения требуемых температурных режимов в составе МТД реализован ПИД-регулятор на программируемом микроконтроллере и электронной плате, который позволяет автоматизировать работу МТД и обеспечить поддержание температуры в пределах $\pm 0.3^\circ\text{C}$ на этапе сорбции и $\pm 1.0^\circ\text{C}$ на этапе десорбции.

В результате исследования был разработан микротермодесорбер. На примере определения пентана и изо-пентана в воздухе установлено, что использование данного устройства в сочетании с портативным газовым хроматографом ПИА позволяет экспрессно проводить определение микропримесей ЛОС в воздухе: время одного цикла анализа с учетом проведения стадии концентрирования составляет около 20 минут. Высокая чувствительность анализа с использованием микротермодесорбера обеспечивается за счет концентрирования ЛОС в 40-50 раз при анализе смесей изо-пентана (0.25-2.5 ppm) и пентана (0.22-2.2 ppm) в воздухе. Разработана управляющая программа для микротермодесорбера позволяет эффективно проводить очистку сорбента, на котором осуществляется процесс сорбции, для последующего цикла анализа. Малые габариты и высокая производительность микротермодесорбера позволяют использовать его как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Ключевые слова: газовая хроматография, микрофлюидные системы, микротермодесорбер, концентрирование, летучие углеводороды.

Введение

Точное и экспрессное определение следовых количеств летучих органических соединений (ЛОС) остается одной из наиболее актуальных задач аналитической химии, что обусловлено большой востребованностью анализ таких газовых сред при проведении экологического мониторинга и экспертиз различного типа.

В настоящее время стремительное развитие приборостроения приводит к увеличению мобильности аналитических приборов, в том числе в результате снижения их габаритов. Это позволяет проводить анализ во внелабораторных условиях, что способствует уменьшению погрешности анализа, связанной с отбором и транспортировкой пробы в лабораторию, а также

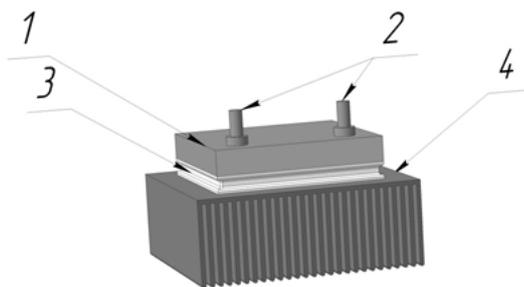


Рис. 1. Схематичное изображение МТД: 1 – планарная колонка с сорбентом, 2 – газовые штуцеры, 3 – элемент Пельтье, 4 – радиатор.

Fig. 1. Schematic representation of MTD: 1 – planar column with sorbent, 2 – gas valves, 3 – Peltier element, 4 – radiator.

существенно снижает временные затраты. Задачу увеличения чувствительности определения можно решить путем концентрирования анализата непосредственно перед проведением анализом [1, 2]. С развитием технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) были разработаны микроконцентраторы, которые по сравнению с обычными преконцентраторами позволяют намного быстрее изменять температуру при более низкой мощности, при этом обеспечивается более высокий коэффициент концентрирования [3, 4]. Помимо этого, МЭМС преконцентраторы могут быть с большим успехом интегрированы в портативные аналитические приборы [5-12].

Целью представленной работы являлось создание и исследование сорбционных свойств МЭМС преконцентратора – микротермодесорбера (МТД) на основе микрофлюидных систем для проведения концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе.

Экспериментальная часть

Схема разработанного МТД схематично представлена на рисунке 1. Устройство включает планарную колонку, наполненную модифицированным силикагелем (60С) (рис. 1, позиция 1), к которой присоединены два газовых штуцера для входа и выхода анализируемого газа (рис. 1, позиция 2). Роль охлаждающего и нагревающего элемента выполняет элемент Пельтье (рис. 1, позиция 3).

Также данный микротермодесорбер снабжен радиатором для отвода тепла (рис. 1, позиция 4).

Для обеспечения требуемых температурных режимов в составе МТД реализован ПИД-регулятор на программируемом микроконтроллере и электронной плате, который позволяет автоматизировать работу МТД и обеспечить поддержание температуры в пределах $\pm 0.3^\circ\text{C}$ на этапе сорбции и $\pm 1.0^\circ\text{C}$ на этапе десорбции.

Эксперимент по исследованию МТД проводился на переносном малогабаритном газовом хроматографе ПИА с микротермохимическим детектором (номер в Государственном реестре средств измерения № 60785-15), обеспечивающим чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ г/см³. Для исследования работы МТД использовались стандартные газовые смеси «изо-пентана и пентана – воздух».

Процесс концентрирования с использованием МТД проводили следующим образом. На первом этапе с помощью элемента Пельтье проводили охлаждение планарной колонки до температуры сорбции, которая составляла -10°C . Время выхода на режим составляло 4 минуты. Затем осуществляли стабилизацию температуры в течение 1 минуты для равномерного охлаждения планарной колонки.

На втором этапе к газовому штуцеру подключался поток анализируемого газа, который пропускали через планарную колонку в течение 5 минут, объем пропускаемого газа составлял $V_{\text{сорб}}=300$ см³.

На третьем этапе с помощью элемента Пельтье проводили нагрев планарной колонки до температуры десорбции, которая составляла $+85^{\circ}\text{C}$. Время выхода на режим составляло 5 минуты. Затем осуществляли стабилизацию температуры в течение 1 минуты для равномерного нагрева планарной колонки.

На четвертом этапе через планарную колонку пропускали газ-носитель (воздух) в обратном направлении, выходящий поток газа с десорбированными примесями направляли в газовый хроматограф ПИА. Единичный объем пробы при десорбции составлял $V_{\text{дес}}=5 \text{ см}^3$.

Для оценки эффективности функционирования МТД определяли следующие величины:

– коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{дес}}}{C_{\text{исх}}},$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация компонента в исходной газовой смеси до проведения сорбции, ppm, $C_{\text{дес}}$ – концентрация компонента в газовой смеси после десорбции, ppm.

– степень извлечения

$$R = \frac{m_{\text{дес}}}{m_{\text{исх}}} \times 100$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса компонента, сорбированного при проведении сорбции, мкг; $m_{\text{дес}}$ –

масса компонента, десорбированного при проведении десорбции, мкг.

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлены хроматограммы стандартной газовой смеси, содержащей 2.5 ppm изо-пентана и 2.2 ppm пентана в воздухе, а также газовой смеси, получаемой при проведении десорбции. Визуально наблюдается многократное увеличение концентрации аналитов по сравнению с исходной смесью. Количественная оценка эффективности работы МТД представлена в таблицах 1-3.

Экспериментально установлено (таблица 1), что с уменьшением концентрации компонента в исходной газовой смеси закономерно увеличивается коэффициент концентрирования, что обусловлено увеличением эффективности извлечения сорбированных примесей при единичном акте термодесорбции при $V_{\text{дес}}=5 \text{ см}^3$. Таким образом, при концентрировании аналитов из газовых смесей содержащих 2.5 ppm изо-пентана и 2.2 ppm пентана в воздухе и 0.25 ppm изо-пентана и 0.22 ppm пентана в воздухе, коэффициенты концентрирования сопоставимы. При концентрировании аналитов из газовой смеси содержащей 25 ppm изо-пентана и 22 ppm пентана в воздухе, при первом акте термодесорбции извлекается

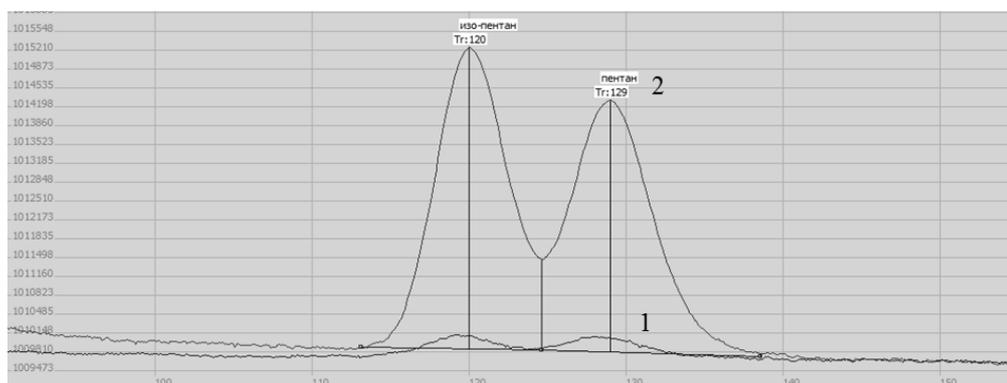


Рис. 2. Хроматограммы исходной анализируемой газовой смеси, содержащего 2.5 ppm изо-пентана и 2,2 ppm пентана в воздухе (график 1) и газовой смеси после концентрирования (график 2) при одинаковом масштабе.

Fig. 2. Chromatograms of the initial analysed gas mixture containing 2.5 ppm isopentane and 2.2 ppm pentane in air (graph 1) and the gas mixture after concentration (graph 2) at the same scale.

Таблица 1. Результаты оценки коэффициента концентрирования, достигаемого при однократной десорбции ($V_{\text{дес}}=5 \text{ см}^3$)

Table 1. The results of evaluation of the concentration coefficient achieved with a single desorption ($V_{\text{des}}=5 \text{ cm}^3$)

Компонент	Исходная концентрация компонента $C_{\text{исх}}$, ppm	Концентрация компонента после концентрирования $C_{\text{дес}}$, ppm	Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$
изо-Пентан	25	142	5.7
	2.5	117	47
	0.25	13.8	55
Пентан	22	119	5.4
	2.2	96	44
	0.22	11.2	51

Таблица 2. Результаты оценки степени извлечения изо-пентана, достигаемого при многократной десорбции

Table 2. The results of evaluation of the degree of isopentane recovery achieved with multiple desorption

Единичный объем десорбции, мл	Концентрация компонента в единичном объеме десорбции, ppm	Масса компонента в единичном объеме десорбции, мкг	Суммарный объем десорбции, мл	Масса компонента в суммарном объеме десорбции, мкг	Степень извлечения R, %
$C_{\text{исх}}=25 \text{ ppm}$					
5	142	710	5	710	9
5	138	690	10	1400	19
5	149	745	15	2145	29
$C_{\text{исх}}=2.5 \text{ ppm}$					
5	117	585	5	585	78
5	12	60	10	645	86
5	2.9	14.5	15	660	88
$C_{\text{исх}}=0.25 \text{ ppm}$					
5	12.5	62.5	5	62.5	83
5	2.1	10.5	10	73	97
5	менее предела детектирования	0	15	73	97

около 9% сорбированных примесей (таблицы 2-3). Повторная десорбция позволяет более полно провести извлечение примесей со слоя сорбента, что в случае исходных смесей с более низкими концентрациями приводит к практически полному извлечению примесей (степень извлечения составляет 90-100%). Однако, для исходной газовой смеси с самым высоким содержанием аналита максимально достижимая при аналогичных

условиях степень извлечения не превышает 30%. Стоит отметить, что для достижения максимально возможного коэффициента концентрирования необходимо увеличивать объем пропускаемой анализируемой газовой смеси и уменьшать объем газа, используемого для десорбции. При выбранных условиях сорбции и десорбции при концентрациях аналита, не превышающих 2 ppm, достигим коэффициент концентрирования 44-47, для более низких концентраций – до 55.

Таблица 3. Результаты оценки степени извлечения пентана, достигаемого при многократной десорбции

Table 3. The results of evaluation of the degree of recovery of pentane, achieved with multiple desorption

Едини- чный объем де- сорбции, мл	Концентрация компонента в единичном объеме де- сорбции, ppm	Масса ком- понента в единичном объеме де- сорбции, мкг	Суммарный объем десорб- ции, мл	Масса компо- нента в сум- марном объ- еме десорб- ции, мкг	Степень извлече- ния R, %
$C_{исх}=22 \text{ ppm}$					
5	119	595	5	595	9
5	129	645	10	1240	19
5	115	575	15	1815	28
$C_{исх}=2.2 \text{ ppm}$					
5	96	480	5	480	73
5	11	55	10	535	81
5	2.5	12.5	15	548	83
$C_{исх}=0.22 \text{ ppm}$					
5	9.5	47.5	5	47.5	79
5	1.9	9.5	10	57	95
5	менее предела детектирова- ния	0	15	57	95

Для работы МТД разработана управляющая программа которая позволяет проводить очистку сорбента, на котором осуществляется процесс сорбции, для последующего цикла анализа путем автоматического пропуска чистого газа-носителя параллельно с проведением анализа газовой смеси с десорбированными из МТД примесями. Для оценки возможности многократного использования МТД проводили 10 циклов «сорбция – десорбция», между которыми проводили про-

дукту планарной колонки в течение 5 минут чистым газом-носителем (время продувки совпадало со временем проведения хроматографического анализа полученной при десорбции газовой смеси на портативном газовом хроматографе ПИА). Установлено, что относительное среднеквадратическое отклонение площадей пиков аналитов не превышает 2.5%, при этом наблюдается как завышение, так и занижение единичной концентрации относительно среднего значения (рисунок 3). Это говорит о том, что при выбранном

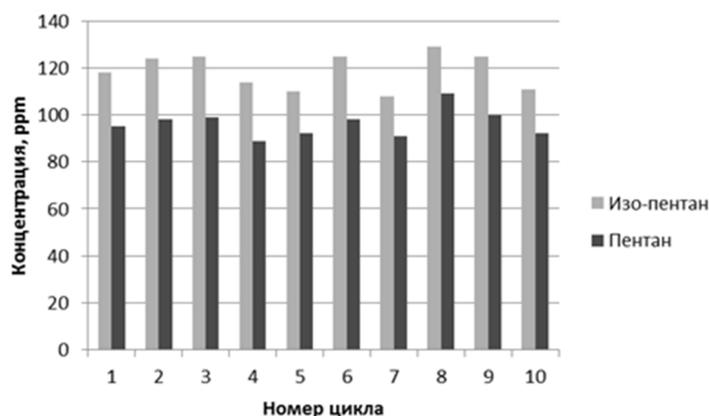


Рис. 3. Оценка стабильности работы МТД
Fig. 3. Evaluation of the stability of MTD

режиме работы не происходит значимого накопления определяемого компонента в слое сорбента и, следовательно, МТД можно использовать для проведения анализа в автоматическом режиме без дополнительных этапов кондиционирования.

Заключение

В результате исследования был разработан микротермодесорбер. На примере определения пентана и изо-пентана в воздухе установлено, что использование данного устройства в сочетании с портативным газовым хроматографом ПИА позволяет экспрессно проводить определение микропримесей ЛОС в воздухе: время одного цикла анализа с учетом про-

ведения стадии концентрирования составляет около 20 минут. Высокая чувствительность анализа с использованием микротермодесорбера обеспечивается за счет концентрирования ЛОС в 40-50 при анализе смесей изо-пентана (0.25-2.5 ppm) и пентана (0.22-2.2 ppm) в воздухе. Разработана управляющая программа для микротермодесорбера позволяет эффективно проводить очистку сорбента, на котором осуществляется процесс сорбции, для последующего цикла анализа. Малые габариты и высокая производительность микротермодесорбера позволяют использовать его как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Список литературы/References

1. Timmer B.H., Van Delft K.M., Olthuis W., Bergveld P., *Sens. Actuators, B Chem.*, 2003, Vol. 91, pp. 342-346.
2. Zhang Y., Kato S., Anazawa T., *Sensors and Actuators B*, 2008, Vol. 129, pp. 481-486.
3. Wootton R.C.R., deMello, *Chem. Commun.*, 2004, pp. 266-267.
4. Zhang Y., Sun J., Zhu X., Liu J. et al., *Sensor Review*, 2017, Vol. 37, pp. 137-141.
5. Michael M., Mark C., Kevin W., McGill R.A. et al., *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2007, Vol. 126, pp. 447-452.
6. Alfeeli B., Agah M., *IEEE Sensors Journal*, 2011, Vol. 11, pp. 2756-2762.
7. Takada S., *IEEE Journal of Tansations on sensors and micromachines*, 2010, Vol. 130, pp. 207-211.
8. Ali S., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T., Agah M., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, Vol. 141, pp. 309-315.
9. Haudebourg R., Vial J., Thiebaut D., Danaie K. et al., *Analytical Chemistry*, 2012, Vol. 85, pp. 114-120.
10. Sun J.H., Cui D.F., Chen X., Zhang L.L. et al., *Journal of Chromatography A*, 2013, Vol. 1291, pp. 122-128.
11. Shakeel H., Wang D., Heflin J.R., Agah M., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, Vol. 216, pp. 349-357.
12. Platonov I.A., Platonov V.I., Kolesnichenko I.N., Gorynov M.G., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2015, Vol. 6, pp. 754-768.

The use of a microthermal desorber for the concentration of trace amounts of hydrocarbons in the air

© 2021 Platonov I.A.¹, Platonov V.I.¹, Ledyayev M.E.¹, Voron S.V.²

¹Korolev Samara National Research University, Samara

²Federal State Budgetary Institution "Forensic expert institution of the federal fire service", Test fire laboratory in the Samara region, Samara

The accurate and rapid determination of trace amounts of volatile organic compounds (VOC) remains one of the most urgent problems in analytical chemistry, due to the high demand for the analysis of such gaseous media during environmental monitoring and various types of expertise. Now, the rapid development of instrumentation leads to an increase in the mobility of analytical instruments, as a result of a decrease in their

dimensions. In this study the design of a MEMS preconcentrator-microthermal desorber (MTD) based on microfluidic systems is described, and the results of testing this device when concentrating trace amounts of hydrocarbons in air are presented.

The device includes a planar column filled with modified silica gel (60C), to which two gas valves for the inlet and outlet of the analysed gas are connected. The Peltier element acts as a cooling and heating element. To ensure the required temperature conditions in the MTD, a PID controller is implemented on a programmable microcontroller and an electronic board, which makes it possible to automate the MTD operation and ensure that the temperature is maintained within $\pm 0.3^\circ\text{C}$ during the sorption stage and $\pm 1.0^\circ\text{C}$ during the desorption stage.

As a result of the research, a microthermal desorber was developed. Based on the example of the determination of pentane and isopentane in the air, it was found that the use of this device in combination with a portable gas chromatograph PIA allows the rapid determination of VOC trace impurities in the air: the time of one analysis cycle, taking into account the concentration stage, was about 20 min. The high sensitivity of analysis using a microthermal desorber was ensured by concentrating VOC by 40-50 times when analysing mixtures of isopentane (0.25-2.5 ppm) and pentane (0.22-2.2 ppm) in the air. A control program for the microthermal desorber has been developed. This program allowed effectively purify the sorbent on which the sorption process was carried out for the subsequent analysis cycle. The small dimensions and high performance of the microthermal desorber allow using it both in laboratories and under field conditions.

Keywords: gas chromatography, microfluidic systems, microthermal desorber, concentration, volatile hydrocarbons.

Платонов Игорь Артемьевич – заведующий кафедрой химии, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

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

Ледяев Михаил Евгеньевич – аспирант кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Ворон Сергей Владимирович – эксперт, ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Самарской области, Самара

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

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

Ledyayev Mihail E. – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: sillmarlion@mail.ru

Voron Sergey V. – expert, Federal State Budgetary Institution "Forensic Expert Institution of the Federal Fire Service" Test Fire Laboratory "in the Samara Region", Samara