



УДК 543.27

Пилларные МЭМС колонки для газовой хроматографии

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И., Рошчупкина И.Ю.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/506>

В работе рассмотрены сорбционные и хроматографические свойства МЭМС колонок для газовой хроматографии пилларного и капиллярного типа, наполненных оксидом алюминия. Показано, что применение пилларных МЭМС колонок на плоскости позволяет на 30 % увеличить их эффективность хроматографического разделения по сравнению с колонками капиллярного типа аналогичной формы и сечения.

Ключевые слова: газовая хроматография, микрофлюидные системы, пилларные колонки, микроэлектромеханические системы

Pillar MEMS columns for gas chromatography

Platonov I.A., Platonov Vl.I., Platonov Val.I., Roshchupkina I.Yu.

Samara National Research University, Samara

One of the promising directions in the field of analytical instrumentation is the development of microfluidic devices, which are systems of thin channels on the surface of various materials such as glass [1], silicon [2], various polymeric materials [3]. The use of gas chromatographic columns on the plane in the design of modern analytical devices leads not only to a reduction in the size of the devices, but also to a significant reduction in one cycle of analysis [4-7]. One of the ways to minimize the time of chromatographic analysis is the creation of columns (pillars) inside the channel, which can significantly increase the specific efficiency of such columns. The aim of this work was to develop, manufacture and study the chromatographic properties of MEMS columns of pillar type.

Comparison of MEMS columns of pillar and capillary types with the same channel topology showed that the efficiency of chromatographic separation for pillar-type columns is 30% higher than the efficiency of the capillary-type columns. This effect is achieved by decreasing the pressure drop and the contribution of the vortex diffusion in comparison with the MEMS columns of the capillary type. The presence of an ordered structure in the form of columns inside the capillary of the pillared MEMS columns results in a significant increase in the column efficiency compared to the microfluidic columns of the capillary type by reducing the contribution of longitudinal diffusion and mass transfer. As the carrier flow through the section containing the pillars, the mass transfer is reduced due to transverse diffusion, which leads to a decrease in the smearing of the chromatographic band. As the gas flow passes through the section where the columns are absent, there is a slight blurring of the chromatographic strip, which is substantially smaller than in the parabolic flow profile of the open capillary column. Thus, the smearing of the chromatographic strip in the semi-packed column is less than in the capillary column, which leads to an increase in the column efficiency.

Due to the increased efficiency, the time of one cycle of analysis of natural gas components on these columns is reduced by more than half and amounts to 1.7 min.

Keywords: gas chromatography, microfluidic systems, pillar columns, microelectromechanical systems

Введение

Одним из перспективных направлений в области аналитического приборостроения является разработка микрофлюидных устройств, представляющих собой системы тонких каналов на поверхности различных материалов, таких как стекло [1], кремний [2], различные полимерные материалы [3]. Применение газохроматографических колонок на плоскости в конструкции современных аналитических приборов приводит не только к уменьшению габаритов приборов, но и к значительному снижению одного цикла анализа [4-7]. Одним из способов минимизации времени хроматографического анализа является создание внутри канала столбиков (пилларов), которые позволяют значительно увеличить удельную эффективность таких колонок. Целью данной работы являлось разработка, изготовление и исследование хроматографических свойств пилларных МЭМС колонок на плоскости. Также в данной работе представлено сравнительное исследование хроматографических свойств пилларных и капиллярных микронасадочных МЭМС колонок.

Эксперимент

Для проведения эксперимента методом микрофрезерования были изготовлены газохроматографические МЭМС колонки пилларного и капиллярного типа на плоскости металлических пластин (рис. 1). Данные колонки характеризуются одинаковыми размерами канала: ширина – 1500 мкм, глубина – 500 мкм, длина – 0.5 м. Отличительной особенностью МЭМС колонок пилларного типа является наличие внутри канала упорядоченной структуры в виде микростолбиков одинакового размера 500×500×500 мкм. Фотография каналов полученных МЭМС колонок пилларного типа представлены на рисунке 2.

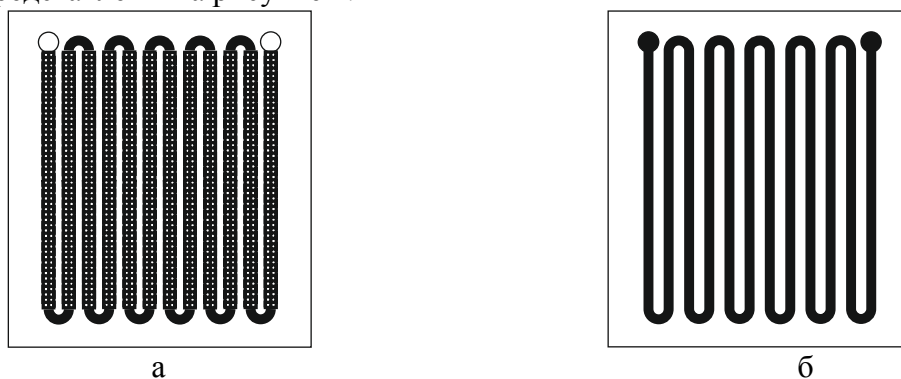


Рис. 1. Схемы каналов МЭМС колонок пилларного (А) и капиллярного (Б) типов

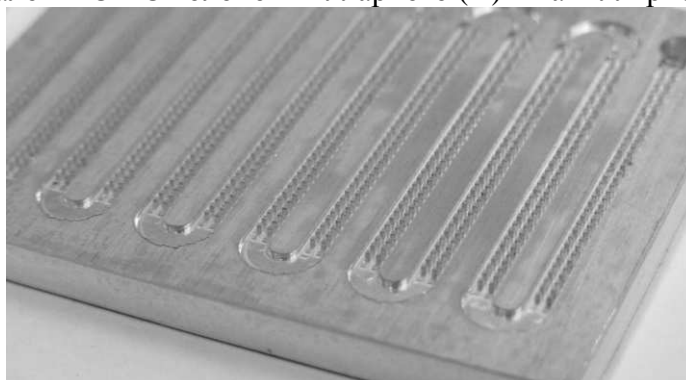


Рис. 2. Фотография каналов МЭМС колонок пилларного типа на плоскости алюминия

Процесс создания МЭМС колонок состоял из следующих основных этапов (рис.3). На первом этапе (рис. 3 А) происходит формирование каналов на плоскости алюминиевой пластины (АМГ6) методом микрофрезерования. На втором этапе (рис. 3 Б) полученную алюминиевую пластину на плоскости с сформированными микроканалами соединяют с аналогичной алюминиевой пластиной с помощью термопластичного химически инертного полимера [8]. На третьем этапе (рис. 3 В) осуществляется термическая герметизация пластин путем нагревания при температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2.5 часов.

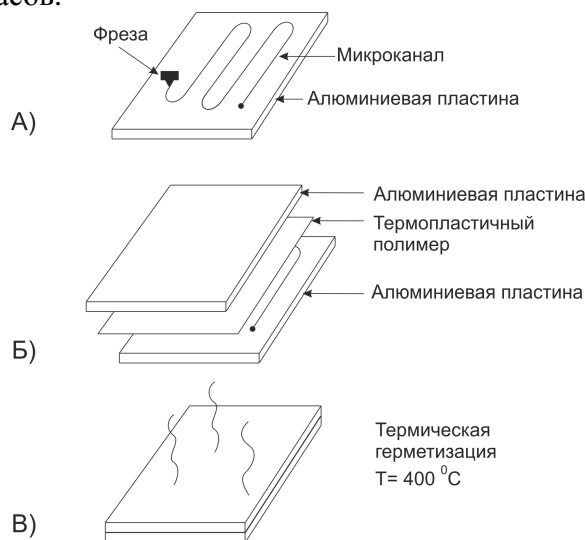


Рис. 3. Процесс создания МЭМС колонок

Сформированные каналы заполнялись суспензионным методом оксидом алюминия (диаметр частиц 50 мкм). После заполнения полученные колонки кондиционировались в течении 8-ми часов при температуре 200°C в потоке гелия со скоростью $12\text{ см}^3/\text{мин}$.

Газохроматографический эксперимент проводился на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно ионизационным детектором, газ-носитель – гелий.

В качестве фактора, оценивающего эффективность изготовленных МЭМС колонок, использовали параметр высоты, эквивалентной теоретической тарелке H , мм, который рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{L}{5,545 \times \left(\frac{\tau_{1/2}}{t_R} \right)^2}, \quad (1)$$

где $\tau_{1/2}$ – ширина хроматографического пика на половине его высоты, мин; t_R – время удерживания хроматографического пика, мин, L – длина колонки, мм.

В качестве тестовой смеси использовали стандартную газовую смесь, содержащую метан (67% об.); этан (12% об.); пропан (6.7% об.); изо-бутан (2.3% об.); н-бутан (2.5 % об.); нео-пентан (0.004 % об.); изо-пентан (0.5% об.); н-пентан (0.6% об.). Объем вводимой пробы составлял 150 мкл. Условия проведения хроматографического анализа: температура колонки -100°C , расход газа-носителя (гелия) – от 3.5 до $35\text{ см}^3/\text{мин}$.

Обсуждение результатов

На рис. 4 представлены кривые Ван-Деемтера для изготовленных МЭМС колонок на плоскости пилларного (рис. 1б) и капиллярного (рис. 1а) типа.

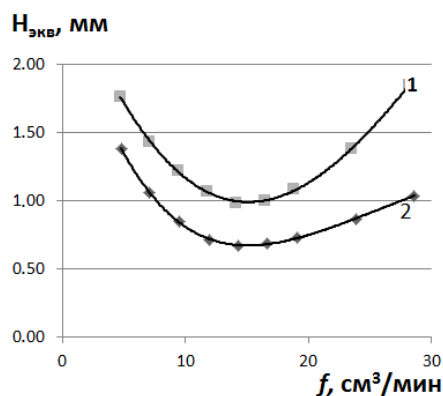


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя для МЭМС колонки пилларного (2) и капиллярного (1) типов (температура колонок 100°C , газ-носитель – гелий, сорбат – пропан)

Экспериментально установлено, что для МЭМС колонки пилларного типа минимальная ВЭТТ составляет 0.67 мм при расходе 14.3 $\text{см}^3/\text{мин}$, что соответствует 736 теоретическим тарелкам, в то время как для МЭМС колонки капиллярного типа минимальная ВЭТТ составляет 0.98 мм при расходе 14.1 $\text{см}^3/\text{мин}$ (число теоретических тарелок = 510).

Таким образом, отличительной особенностью нового типа газохроматографических колонок – МЭМС колонок пилларного типа – является возможность значительного повышения загрузочных свойств, а также уменьшения перепада давления и вклада вихревой диффузии по сравнению с микронасадочными МЭМС колонками капиллярного типа сечением 0.2 - 0.6 мм.

Наличие упорядоченной структуры в виде столбиков внутри капилляра пилларных МЭМС колонок приводит к существенному увеличению эффективности колонок по сравнению микронасадочными колонками капиллярного типа за счет уменьшения вклада продольной диффузии и массопередачи.

Благодаря увеличению эффективности применение пилларных МЭМС колонок позволяет сократить время анализа углеводородов C_1 - C_5 с 3.5 минут до 1.7 минуты при удовлетворительном разрешении всех компонентов смеси (рис. 5).

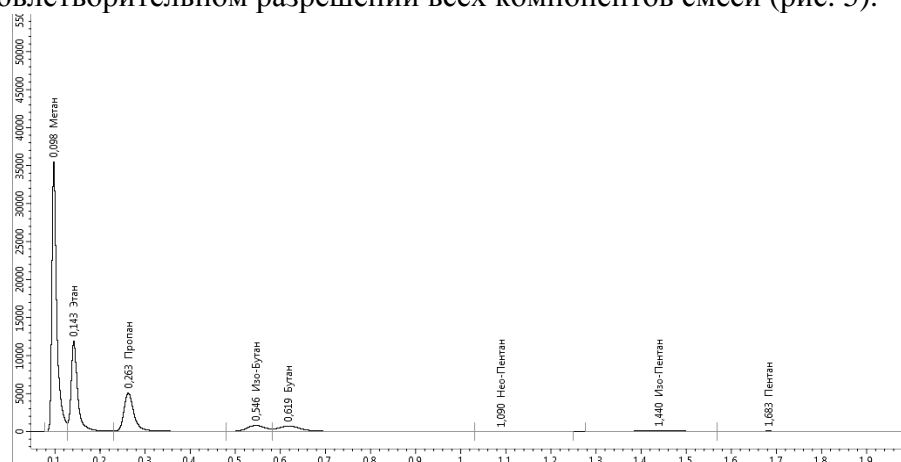


Рис. 5. Хроматограмма разделения стандартной газовой смеси с использованием пилларной МЭМС колонки (адсорбент – Al_2O_3 , температура колонки – 100°C , давление газа-носителя (гелия) – 170 кПа, расход газа-носителя (гелия) 12 $\text{см}^3/\text{мин}$)

Заключение

Сопоставление МЭМС колонок пилларного и капиллярного типов показало, что эффективность колонок пилларного типа на 30 % выше, чем эффективность колонок капиллярного типа. Благодаря увеличению эффективности время одного цикла анализа компонентов природного газа на данных колонках сокращается более чем в два раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630873).*

Список литературы/ References

1. Jia Z.J., Fang Q., Fang Z.L., *Anal. Chem.* 2004, Vol. 76, pp. 5597-5602.
2. Sun J., Cui D., Li Y., Zhang L. et al., *Sensors and Actuators B.*, 2009, Vol. 141, pp. 431-435.
3. Tsai Y.C., Jen H.P., Lin K.W., Hsieh Y.Z., *Journal of Chromatography A*, 2006, Vol. 111, pp. 267-271.
4. Platonov I.A., Platonov V.I., Goryunov M.G. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015, Vol. 70, No 9, pp. 1158-11635.
5. Tranchida P. Q., Mondello L., *Journal of Chromatography A*, 2012, Vol. 1261, pp. 23-36.
6. Sidelnikov V.N., Nikolaeva O.A, Platonov I.A., Parmon V.N., *Russ. Chem. Rev.*, 2016, No 85 (10), pp.1033-1055.
7. Platonov I.A., Platonov V.I., Kolesnichenko I.N., Goriunov M.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol 15, No 6, pp. 280-293.

Платонов Игорь Артемьевич - д.т.н., профессор, самарский университет, Самара

Платонов Владимир Игоревич - к.х.н., доцент, самарский университет, Самара

Платонов Валерий Игоревич - аспирант, самарский университет, Самара

Рошчупкина Ирина Юрьевна - к.х.н., доцент, самарский университет, Самара

Platonov Igor A. - doctor of technical Sciences, Professor, Samara University, Samara

Platonov Vladimir I. - Ph.D., Associate Professor, Samara University, Samara

Platonov Valery I. - post-graduate student, Samara University, Samara

Roshchupkina Irina Yu. -PhD, associate Professor, Samara University, Samara