



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 30/56 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018126034, 13.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.07.2018

Дата регистрации:
17.06.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.07.2018

(45) Опубликовано: 17.06.2019 Бюл. № 17

Адрес для переписки:

443086, г. Самара, Московское ш., 34,
Самарский университет, управление
обеспечения инновационной деятельности

(72) Автор(ы):

Платонов Игорь Артемьевич (RU),
Арутюнов Юрий Иванович (RU),
Платонов Владимир Игоревич (RU),
Платонов Валерий Игоревич (RU),
Чечет Иван Викторович (RU),
Матвеев Сергей Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева" (RU)

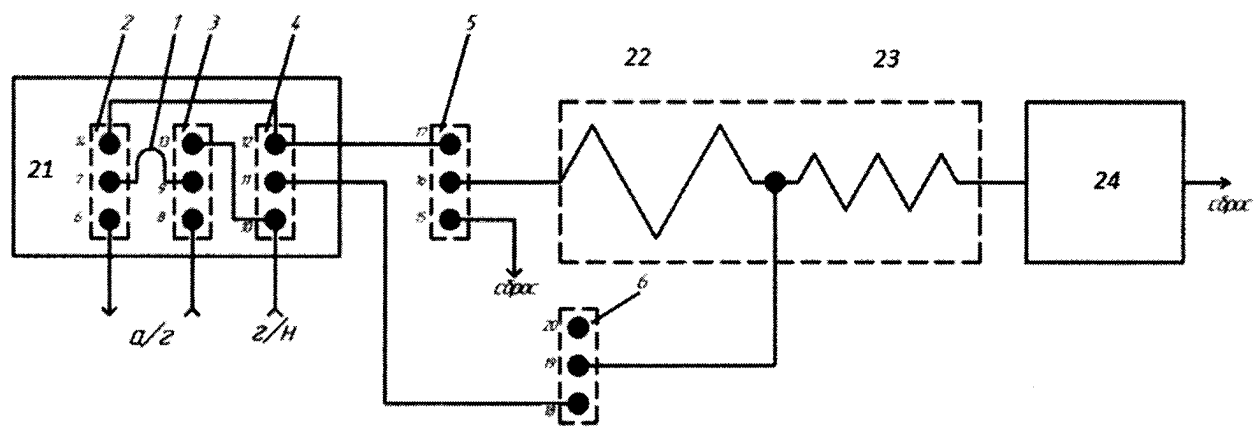
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2615053 C1, 03.04.2017. "High-
performance MEMS-based gas
chromatography column with integrated micro
heater" Chia-Yen Lee, Chan-Chiung Liu, Shih-
Chuan Chen, Che-Ming Chiang, Yu-Hao Su,
Wen-Cheng Kuo, Microsystem Technologies,
v. 17, issue 4, pp 523-531, 04.2011. RU 2571451
C1, 20.12.2015. RU 2337354 C1, 27.10.2008.

(54) Микрохроматограф с бинарными колонками на плоскости

(57) Реферат:

Изобретение относится к газовой хроматографии и может быть использовано для эффективного экспресс-анализа сложных смесей веществ природного и техногенного происхождения. Микрохроматограф содержит сменные независимо управляемые аналитические модули для анализа компонентов сложных смесей, каждый из которых содержит термостатируемую микрохроматографическую колонку, выполненную на плоских пластинах с каналами для сорбента, изготовленными методом микрофрезерования, термостатируемый планарный микродозатор исследуемой пробы и

термостатируемую детектирующую систему, отличающийся тем, что термостатируемая микрохроматографическая колонка является составной и включает в себя две микрохроматографические колонки на плоскости, при этом аналитический модуль дополнительно снабжен, по крайней мере, одним малогабаритным электропневмораспределителем для управления составными колонками. Техническим результатом является повышение чувствительности, увеличении разделительной способности и уменьшении времени анализа. 2 з.п. ф-лы, 5 ил.



Фиг. 3



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 30/56 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018126034, 13.07.2018**

(24) Effective date for property rights:
13.07.2018

Registration date:
17.06.2019

Priority:

(22) Date of filing: **13.07.2018**

(45) Date of publication: **17.06.2019 Bull. № 17**

Mail address:

**443086, g. Samara, Moskovskoe sh., 34, Samarskij
universitet, upravlenie obespecheniya
innovatsionnoj deyatel'nosti**

(72) Inventor(s):

**Platonov Igor Artemevich (RU),
Arutyunov Yuriy Ivanovich (RU),
Platonov Vladimir Igorevich (RU),
Platonov Valerij Igorevich (RU),
Chechet Ivan Viktorovich (RU),
Matveev Sergej Gennadevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Samarskij natsionalnyj
issledovatel'skij universitet imeni akademika S.P.
Koroleva" (RU)**

(54) **MICROCHROMOGRAPH WITH BINARY COLUMNS ON PLANE**

(57) Abstract:

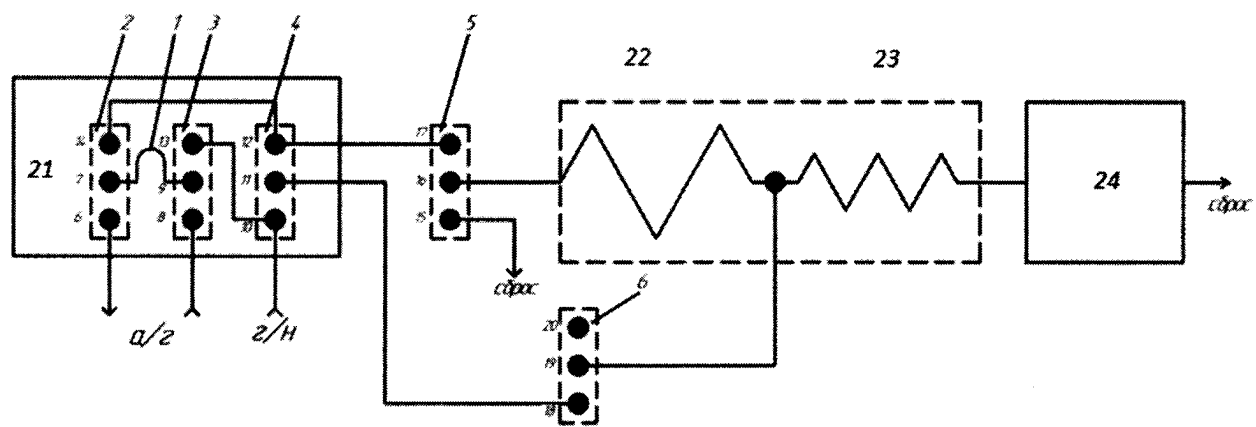
FIELD: instrument engineering.

SUBSTANCE: invention relates to gas chromatography and can be used for efficient rapid analysis of complex mixtures of substances of natural and technogenic origin. Microchromatograph comprises replaceable independently controlled analytical modules for analysis of components of complex mixtures, each of which contains a temperature-controlled microchromatographic column, made on flat plates with channels for sorbent, made by micro milling, thermostated planar microdispenser of the analyzed

sample and the thermostated detection system, characterized in that the thermostatically controlled microchromatographic column is composite and includes two microchromatographic columns on the plane, wherein the analytical module is additionally equipped with at least one small-size electric pneumatic distributor for control of composite columns.

EFFECT: high sensitivity, higher separation capacity and shorter analysis time.

3 cl, 5 dwg



Фиг. 3

Изобретение относится к газовой хроматографии и может быть использовано для эффективного экспресс-анализа сложных смесей веществ природного и техногенного происхождения в различных отраслях промышленности: химической, нефтяной, газовой, нефтехимической, металлургии, медицине, экологии и др.

Известны микрохроматографические колонки на кремниевых пластинах, изготавливаемые с использованием современных микроэлектронных и микромеханических МЭМС-технологий, при которых каналы для микрохроматографической колонки на кремниевой пластине получают методами фотолитографии и химического травления с последующей герметизацией каналов путем электростатического (анодного) сращивания со стеклом Пирекс (см: Terry S.C, Jerman G.H., Angell J.B. A gas chromatographic air analyzes fabricated on a silicon wafez // Electron Devices, IEEE Transactions on, 1979. V. 26. Pp. 1880-1886; см. также: Патент РФ №2540067 от 05.09.2013 // Бюл. изобр., 27.01.2015, №3). Недостатками известных микрохроматографических колонок являются ограниченный объем вводимой пробы, низкий расход газа-носителя и сложность реализации технологии их изготовления.

МЭМС-технологии позволяют реализовать возможность для увеличения загрузочных характеристик микрохроматографических колонок на плоскости, например, поликапиллярные и полунасадочные (пилларные) микрохроматографические колонки. (См.: В.Н. Сидельников, О.А. Николаева, И.А. Платонов. В.Н. Пармон. Газовая хроматография будущего: колонки, время которых пришло // Успехи химии, 2016, V. 85, P. 1033)

Поликапиллярные колонки представляют собой несколько узких капилляров, работающих одновременно внутри одной колонки на плоскости. Анализируемая проба одновременно вводится во все капилляры примерно в одинаковых количествах с помощью специального делителя потока.

Полунасадочные (пилларные) колонки позволяют реализовать новый подход для увеличения загрузочных возможностей колонок. Этот подход заключается в создании внутри канала колонки столбцов по высоте равных глубине капилляра. Наличие столбиков внутри капилляра создает особые условия, которые выделяют эти колонки от колонок других типов:

1. Пилларные колонки позволяют значительно увеличить внутреннюю площадь поверхности и тем самым повысить загрузочные свойства по сравнению с монокапиллярными МЭМС колонками.

2. Упорядоченное расположение столбиков внутри пилларной колонки приводит к низкому перепаду давления и уменьшению вклада вихревой диффузии по сравнению с насадочными колонками.

3. Присутствие столбиков внутри колонки обеспечивает малый путь диффузии массопереноса из газовой (подвижной) фазы к неподвижной, а конфигурация колонки (чередование участков капилляра со столбиками и без них) приводит к уменьшению продольной диффузии и выравниванию профиля скорости потока, что позволяет повысить эффективность колонки.

Известен также микрохроматограф для анализа органических и неорганических веществ, содержащий микрохроматографическую колонку изготовленную на плоской алюминиевой пластине методом лазерной абляции, (см.: Патент РФ №2571451 МПК G01N 30102, опубл.: 20 декабря 2015 г.).

Микрохроматограф имеет два независимых канала измерения. Каждый канал содержит планарный микродозатор анализируемой пробы, микрохроматографическую колонку и микродетектор (в одном канале МДТП - детектор по теплопроводности, в

другом - ТХД - термохимический детектор).

Недостатком известного микрохроматографа является отсутствие возможности работать в режиме обратной продувки колонки для уменьшения возможности ее загрязнения необратимо сорбируемыми компонентами пробы и для сокращения времени анализа.

Наиболее близким к изобретению по совокупности существенных признаков является многоцелевой планарный микрохроматограф, содержащий сменные независимо управляемые аналитические модули. Каждый модуль содержит одну термостатированную микрохроматографическую колонку, изготовленную методом микрофрезерования на плоской пластине. Термостатируемый микродозатор, выполненные в виде шестипортового или восьмипортового устройства с функцией обратной продувки и термостатируемую детектирующую систему, выполненную в виде пленочного микродетектора по теплопроводности (МДТП) или микротермохимического детектора (МДТХ) (см.: Патент РФ №2615053 от 20.06.2016 г. // Бюл. изобр. №30 от 23.10.2017).

Недостатками известного многоцелевого планарного микрохроматографа являются отсутствие возможности:

1. Использовать для анализа сложных смесей составных микрохроматографических колонок на плоскости.
2. Определять примеси и микропримеси с увеличенным объемом исследуемой пробы.
3. Проводить высокоэффективное разделение изомеров и других близких по свойствам веществ.

Задачей изобретения является повышение чувствительности и разделительной способности при анализе органических и неорганических компонентов сложных смесей.

При решении поставленной задачи создается технический результат, который заключается в следующем:

1. Повышение чувствительности за счет увеличения объема исследуемой пробы, дозируемой в первую составную колонку, выполненную в виде микрополикапиллярной или пилларной колонки.
2. Увеличение разделительной способности за счет детального анализа на второй составной микрохроматографической колонке узких фракций, выделяемых из первой колонки.
3. Уменьшение времени анализа за счет использования функции полуобратной продувки на составных колонках.

Технический результат достигается за счет того, что в микрохроматографе, содержащем сменные независимо управляемые аналитические модули для анализа компонентов сложных смесей, каждый из которых содержит термостатируемую микрохроматографическую колонку, выполненную на плоских пластинах с каналами для сорбента, изготовленными методом микрофрезерования, термостатируемый планарный микродозатор исследуемой пробы и термостатируемую детектирующую систему, термостатируемая микрохроматографическая колонка является составной и включает в себя две микрохроматографические колонки на плоскости, при этом аналитический модуль дополнительно снабжен, по крайней мере, одним микропереключающим устройством для управления составными колонками.

Кроме того, дополнительная микрохроматографическая колонка является полунасадочной (пилларной).

Кроме того, дополнительная микрохроматографическая колонка является поликапиллярной.

Изобретение поясняется следующими чертежами.

На фиг. 1 представлена схема полунасадочной колонки.

На фиг. 2 представлена схема поликапиллярной колонки.

На фиг. 3 представлена схема аналитического модуля 1.

5 На фиг. 4 представлена схема аналитического модуля 2.

На фиг. 5 представлена схема аналитического модуля 3.

На фиг. 1 и 2 представлены чертежи общего вида и сечения каналов полунасадочной или пилларной колонки (ПЛ) и микрополикапиллярной колонки (ПК), которые используются в аналитических модулях в качестве первой колонки, соединенной с
10 микродозатором на плоскости (МД). В качестве второй составной колонки используется микрохроматографическая колонка на плоских пластинах (МХ) (см.: Патент РФ №2540231 от 10.02.2015 г. // Бюл. изобр. №4 от 10.02.15).

На фиг. 3-5 схематично изображены газовые схемы аналитических модулей №1-3.

Аналитический модуль №1 (фиг. 3) содержит термостатируемый планарный
15 микродозатор (21), составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23), и термостатируемую детектирующую систему с термохимическим детектором (24). (См.: Патент РФ №2571454 от 20.12.2015 г. // Бюл. изобр. №35 от 20.12.15).

Планарный микродозатор (21) содержит дозирующую петлю 1 объемом около 500
20 мкл, выполненную в виде канала на плоской пластине.

Для переключения газовых потоков используют малогабаритные электропневмораспределители (ЭПР) 2-4. При подаче напряжения на ЭПР 2, 3 и 4 соединяются выходы 6 и 7, 8 и 9 и 10 и 11 и реализуется операция «Отбор пробы», при котором дозирующая петля 1 заполняется анализируемым газом. Составная
25 микрохроматографическая колонка, состоящая из двух колонок (22) и (23), продувается газом-носителем при включенных переключающих устройствах ЭПР 5 и 6 через соединительные выходы 15, 16 и 18, 19. При отсутствии питания на ЭПР 2-6 соединяются выходы 11 и 12, 9 и 13, 7 и 14, 16, 17 и 19, 20, реализуется операция «Анализ». При этом газ-носитель через выходы 13, 9, 7, 14 омывает дозирующую петлю 1 и поступает через
30 выходы 14, 12, 16 и 17 в микрохроматографическую составную колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23).

Работу аналитического модуля 1 рассмотрим на примере анализа примесей предельных углеводородов C₁-C₅ и непредельных углеводородов C₂-C₅ в атмосферном воздухе в соответствии с ПНДФ 13.1:2:3.23-98.

35 Анализируемый газ дозируется в составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23). Колонка (22) обладает большой емкостью, поэтому объем дозы увеличен до 500 мкл. В прототипе объем дозы составляет 50 мкл.

Колонка (22) заполнена сорбентом Карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм).

40 Колонка (23) заполнена сорбентом модифицированная окись алюминия (10% вазелинового масла). Диаметр частиц 0,1-0,12 мм. Длина канала 40 см, ширина и глубина канала 0,04*0,04 см. Температура составной колонки и детектора (22) 70°C. Температура микродозатора (18) 60°C. Газ-носитель воздух.

Анализируемая проба при отключенных ЭПР 2-6 дозируется в колонку (22). После того как фракция углеводородов C₁-C₅ перейдет по времени в колонку (23) для
45 детального анализа включают питание на ЭПР 2-6 и происходит операция полуобратной продувки колонки (22) от более тяжелых компонентов пробы через соединенные выходы 15 и 16 (5) и 18 и 19 (6). Одновременно углеводороды C₁-C₅ элюируются из колонки (23) и измеряются детектором (24) по теплоте сгорания. В аналитическом модуле 1 при

анализе неорганических компонентов вместо детектора (24) применяют пленочный микродетектор по теплопроводности (МДТП). (См.: Патент РФ №2266534 от 02.02.2004 // Бюл. изобр. №35 от 20.12.2005).

Аналитический модуль 2 (фиг. 4) содержит термостатируемый планарный микродозатор (21), составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23), термостатируемую детектирующую систему с термохимическим детектором (24) для анализа углеводородных компонентов пробы или микродетектором по теплопроводности (МДТП) для анализа неуглеводородных компонентов пробы. Планарный микродозатор (21) содержит дозирующую петлю 1 объемом около 500 мкл. Переключение газовых потоков осуществляется в микродозаторе (21) с помощью ЭПР (2-4). Переключение составной микрохроматографической колонки, состоящую из двух колонок (22) и (23), осуществляется ЭПР 5 и 6.

Работу аналитического модуля 2 рассмотрим на примере анализа примесей ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол) и углеводородов C₁-C₅ в атмосферном воздухе в соответствии с ПНДФ 13.1:2:3.25-99.

Колонка (22) заполнена сорбентом 1,2,3-Трис (β-цианэтокси) - пропан 15% масс. на хроматоне (диаметр частиц 0,1-0,12 мм).

Колонка (23) заполнена сорбентом Карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Длина колонки 40 см, ширина и глубина канала 0,04-0,04 см. Температура составной колонки и детектора (24) 80°C. Температура микродозатора (21) 70°C. Газ-носитель воздух.

Анализируемая проба при отключенных ЭПР 2-6 дозируется в колонку (22). После того как фракция углеводородов C₁-C₁₀ перейдет по времени в колонку (23) для детального анализа включают питание на ЭПР 2-6 и происходит отключение колонки (22) от газа-носителя. Углеводороды C₁-C₁₀ задерживаются в колонке (22) и происходит анализ более тяжелых или более сорбируемых компонентов. В нашем случае - ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол), которые регистрируются детектором (МДТХ) при включенных ЭПР 2-6 через соединенные выходы 10, 11, 15, 16, 19 и 20. После завершения анализа ароматических углеводородов отключают ЭПР 2-6 и происходит анализ углеводородов C₁-C₁₀ на колонке (МХ) через соединенные выходы 12, 16, 17, 19 и 20.

Аналитический модуль 3 (фиг. 5) содержит термостатируемый планарный микродозатор (21), составную микрохроматографическую колонку, состоящую из двух колонок (22) и (23), термостатируемую детектирующую систему с термохимическим детектором (24) для анализа углеводородных компонентов пробы. Объем дозы 1-500 мкл.

Переключение газовых потоков в микродозаторе (21) осуществляется с помощью ЭПР 2-4. Переключение составной колонки, состоящую из двух колонок (22) и (23), осуществляется с помощью ЭПР 5.

Работу аналитического модуля 3 рассмотрим на примере анализа природного газа в соответствии с «ГОСТ 31371.7-2008. Природный газ. Определение методом газовой хроматографии. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов».

Определение компонентов: бензол, толуол и детальный анализ компонентов фракции C₆H₁₄, C₇H₁₆ и C₈H₁₈ с целью расширения возможностей метода А. Колонка (22) заполнена сорбентом ПЭГ-20М, 20% масс, на хроматоне (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Колонка (23) заполнена сорбентом карбопак В (диаметр частиц 0,1-0,12 мм). Длина колонки 40 см, ширина и глубина канала 0,04*0,04 см. Температура составной колонки и детектор (24) 70° градусов. Температура микродозатора (21) 60° градусов. Газ-носитель воздух.

Анализируемая проба при отключенных ЭПР 2-4 дозируется в колонку (22). После того, как фракция С6Н14 перейдет в колонку (23), включают ЭПР 5 и происходит детальное хроматографирование фракции С6Н14 на колонке (22). При этом определяют изомеры гексана и гексан, регистрируемые детектором (24). После выхода гексана отключают ЭПР 5 и из колонки (22) поступает фракция С7Н16 в колонку (23) для детального анализа. Затем включают ЭПР 5 и происходит разделение фракции на изомеры в колонке (23). После выхода гептана отключают ЭПР 5 и из колонки (22) поступает фракция С8Н18 в колонку (23) для анализа компонентов. После выхода октана отключают ЭПР 5 и из колонки (22) поступает в колонку (23) бензол и толуол.

При включенном ЭПР 5 колонка (22) не продувается газом-носителем и происходит элюирование компонентов исследуемых фракций только на колонке (23).

Использование предлагаемого микрохроматографа с бинарными колонками на плоскости обеспечивает:

1. Анализ примесей и микропримесей углеводородных и неуглеводородных компонентов с функцией полуобратной продувки.

2. Функцию двумерной хроматографии на поликапиллярных или полунасадочных колонках, когда кратковременно микрохроматографическая колонка не продувается газом-носителем.

3. Функцию двумерной хроматографии для детального анализа компонентов фракций сложных углеводородных и неуглеводородных смесей, когда кратковременно не продувается газом-носителем поликапиллярная или пилларная колонка.

4. Создание метрологически-обеспеченных методик выполнения измерений методом газовой хроматографии для реализации конкретных (целевых) аналитических задач, включая экспрессные методы анализа с короткими микрохроматографическими колонками на плоских пластинах, на различных технологических объектах и анализы в полевых условиях.

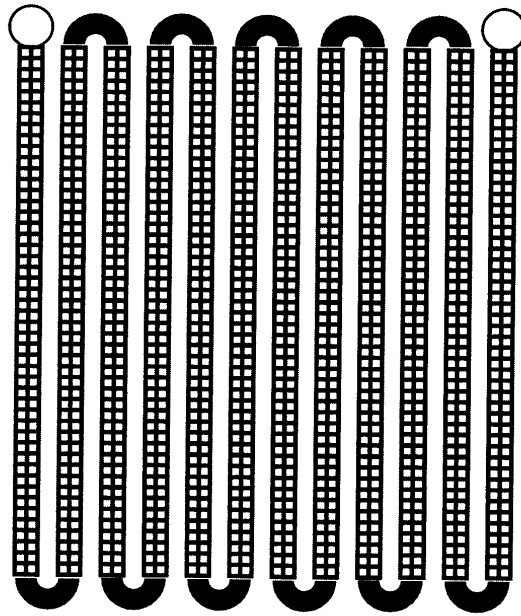
(57) Формула изобретения

1. Микрохроматограф, содержащий сменные независимо управляемые аналитические модули для анализа компонентов сложных смесей, каждый из которых содержит термостатируемую микрохроматографическую колонку, выполненную на плоских пластинах с каналами для сорбента, изготовленными методом микрофрезерования, термостатируемый планарный микродозатор исследуемой пробы и термостатируемую детектирующую систему, отличающийся тем, что термостатируемая микрохроматографическая колонка является составной и включает в себя две микрохроматографические колонки на плоскости, при этом аналитический модуль дополнительно снабжен, по крайней мере, одним малогабаритным электропневмораспределителем для управления составными колонками.

2. Микрохроматограф по п. 1, отличающийся тем, что дополнительная микрохроматографическая колонка является полунасадочной (пилларной).

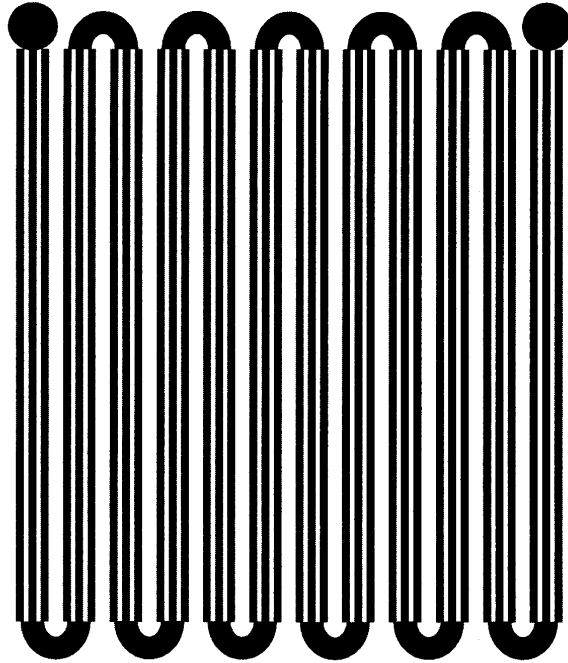
3. Микрохроматограф по п. 1, отличающийся тем, что дополнительная микрохроматографическая колонка является поликапиллярной.

1

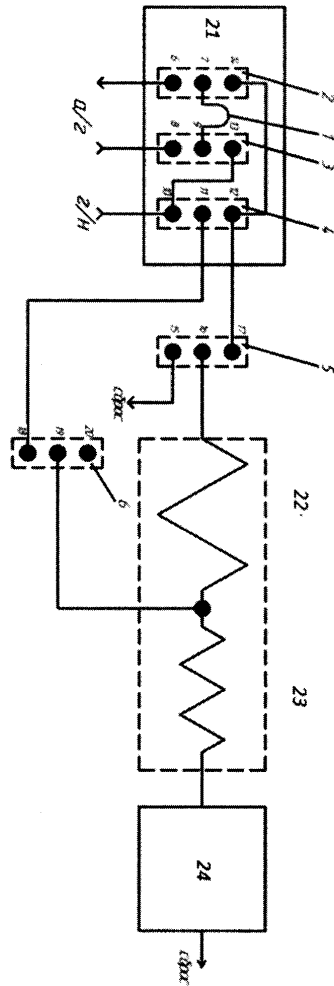


Фиг. 1

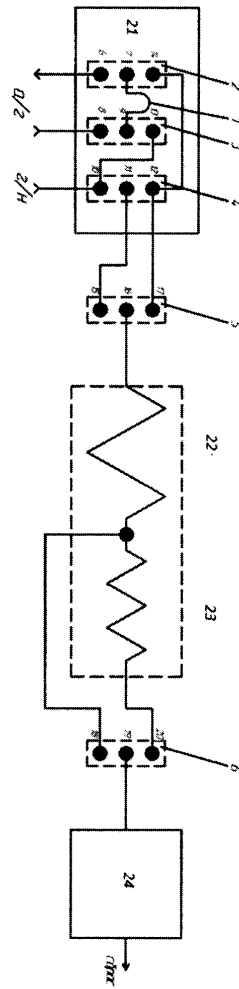
2



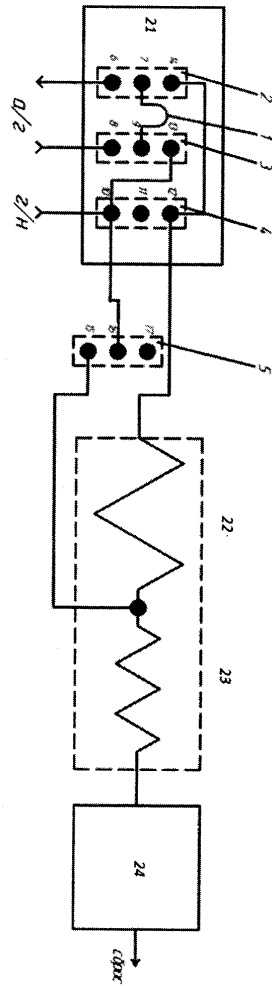
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5