

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225138**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409718**

(22) Data zgłoszenia: **06.10.2014**

(51) Int.Cl.

G01N 30/00 (2006.01)

G01N 30/08 (2006.01)

G01N 30/12 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

(54)

Mikrokoncentrator gazów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.04.2016 BUP 08/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2017 WUP 02/17

(73) Uprawniony z patentu:

MARSZAŁEK KONSTANTY, Kraków, PL
RYDOSZ ARTUR, Olszanica, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KONSTANTY MARSZAŁEK, Kraków, PL
ARTUR RYDOSZ, Olszanica, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Andrzej Stachowski

PL 225138 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mikrokoncentrator gazów, przeznaczony do stosowania w systemach pomiarowych służących do detekcji śladowych ilości gazów i związków lotnych w badanej próbce gazowej, wykonany w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (LTCC - Low Temperature Cofired Ceramic).

Rosnące potrzeby w zakresie monitorowania środowiska, bezpieczeństwa i diagnostyki medycznej coraz częściej wymagają pomiarów gazowych zanieczyszczeń i lotnych substancji szkodliwych na poziomie stężeń śladowych, rzędu ppt (cząsteczek na trylion US czyli bilion - tj. 10^{12}) czy ppb (cząsteczek na bilion US czyli miliard - tj. 10^9), gdyż nawet w takich stężeniach mogą one zagrażać zdrowiu ludzi.

Stosowane powszechnie czujniki gazów mają poziom detekcji rzędu ppm (cząsteczek na milion), który jest niewystarczający w stosunku do poziomu koncentracji gazów powstających na przykład w trakcie importu i przechowywania owoców i warzyw, w pakunkach wybuchowych zawierających śladowe ilości oparów materiałów niebezpiecznych, narkotyków czy w oddechu ludzkim. We wszystkich potencjalnie wymienionych zastosowaniach stężenie istotnych substancji jest na poziomie kilkuset cząsteczek na miliard (ppb) do kilku cząsteczek na bilion (ppt).

Stosowane obecnie do analiz zanieczyszczeń chromatografy gazowe, spektrometry masowe czy spektrometry podczerwieni z transformacją Fouriera mają czułość pozwalającą na wykrywanie substancji na poziomach stężeń ppm, a w niektórych przypadkach nawet ppt. Niemniej jednak są to aparaty drogie, duże i nie nadające się do łatwego przenoszenia oraz wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne.

Potrzeby w zakresie opracowania niedrogich, przenośnych urządzeń monitorujących śladowe ilości gazowych substancji szkodliwych udało się zaspokoić dzięki miniaturyzacji systemów analizy próbek, w których to systemach wykorzystuje się układy mikrokoncentratorów i mikrocujników wykonane w technologiach krzemowych układów cienkowarstwowych.

Układy mikrokoncentratorów nazywane są inaczej układami wstępnego zagęszczania próbki lub układami zateżnienia. Istota ich działania polega na uzyskiwaniu powtarzalnego współczynnika zateżnienia (ang. concentration factor). Przy znikomej zawartości badanego gazu w próbce, jest on zbierany (np. adsorbowany) w mikrokoncentratorze tak długo aż stężenie tego gazu przekroczy próg detekcji używanego czujnika, a następnie gwałtownie uwalniany. Dzięki temu możliwa jest detekcja gazu za pomocą takiego czujnika, którego próg detekcji nie pozwala zmierzyć stężenia gazu bezpośrednio w pierwotnej mieszance (np. w gazach kopalnianych, w wydychanym powietrzu, etc.).

Przykładowo, 2 opisu patentowego US 7147695 znany jest mikroukład mikrokoncentratora dla czujników i chromatografów gazowych, umożliwiający wstępne zagęszczenie (prekoncentrację) zanieczyszczeń z badanej próbki poprzez ich adsorpcję i okresową, powtarzalną impulsową desorpcję, powodującą że stężenie analitu (badanego czynnika gazowego) w „impulsie desorpcyjnym” jest wystarczająco wysokie dla współpracującego systemu czujników.

Według tego znanego rozwiązania, badana próbka przechodzi przez mikrokanal zawierający na ściankach cienki film sorbentu. Kanał jest okresowo, w powtarzalny sposób ogrzewany elektrycznie „in situ”, co uwalnia zaadsorbowany analit w formie „impulsu stężenia”, wtryskiwanego następnie do współpracującego z mikrokoncentratorem systemu detekcji.

W przykładzie wykonania, mikrokoncentrator jest wytworzony na podłożu kwarcowym i zawiera co najmniej jeden mikrokanal wytrawiony w krzemowej płytce. Kanał ten pokryty jest wewnątrz warstwą przewodzącą prąd elektryczny, pełniącą funkcję grzałki dla ogrzewania „in situ”. Preferowane jest utworzenie wspomnianej warstwy przewodzącej z żelaza, miedzi, glinu, chromu, złota, srebra, platyny, stopów tych metali, kompozytów organicznych polimerów przewodzących prąd i metali. Najkorzystniej jest jednak stosować stop glinu, miedzi i krzemu o zawartości 99% glinu.

Na wspomnianą warstwę przewodzącą prąd elektryczny naniesiona jest cienka polimerowa warstwa sorbentu. Tak uformowany w płytce krzemowej mikrokanal jest zamknięty warstwą uszczelniającą nałożoną na płytkę krzemową. Warstwę uszczelniającą może stanowić płytkę ze szkła, kwarcu, krzemu lub innego odpowiedniego materiału. Szybkie ogrzanie mikrokanalu „in situ” przez warstwę przewodzącą prąd generuje „impuls desorpcji”, który może być wstrzykiwany do detektora lub czujnika zanieczyszczeń, przy czym dla zapewnienia ciągłości pracy i powtarzalności cykli adsorpcja - desorpcja, znany mikrokoncentrator oziębia się zewnętrznie przez umieszczenie go nad warstwą lodu.

Kanał znanego mikrokoncentratora może, zależnie od zastosowania, mieć dowolny przekrój poprzeczny i wielkość. Zazwyczaj jednak stosuje się kanały o szerokości 50–456 μm , głębokości 35–350 μm i długości 6–19 cm. Kanał może być uformowany w dowolny kształt, przykładowo regularnego meandra, jak ujawniono to na fig. 5 opisu.

W korzystnym przykładzie wykonania, znany mikrokoncentrator jest zintegrowany na płycie krzemowej z mikropompą oraz czujnikiem lub szeregiem czujników, a w innym korzystnym przykładzie jest zintegrowany na płycie krzemowej z mikropompą, separatorem chromatografu gazowego i czujnikiem lub szeregiem czujników.

W najbardziej korzystnym przykładzie wykorzystania mikrokoncentrator składa się z górnej płytki krzemowej i dolnej płytki krzemowej, w których uformowane są mikrokanaliki będące swym lustrzanym odbiciem, przez co po szczelnym połączeniu obu płytek tworzą mikrokanal o zamkniętym przekroju poprzecznym. Mikrokoncentrator zawiera element grzejny (grzałkę) złożony z przewodzących prąd warstw oporowych, usytuowanych po przeciwnych stronach mikrokanalu wyznaczonego przez dwa mikrokanaliki. Mikrokanal jest pokryty wewnątrz filmem warstwy adsorbcyjnej. W tej postaci wykonania, mikrokoncentrator może też mieć jedną lub więcej niż jedną warstwę oporową i/lub jedną lub więcej niż jedną warstwę adsorbującą. Ten przykład wykonania stosuje się korzystnie do pomiaru zanieczyszczeń w powietrzu.

Obecnie brakuje na rynku układów mikrokoncentratorów wykonywanych z warstw ceramicznej folii organicznej w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (LTCC), która to technologia jest znacznie dogodniejsza do kształtowania wewnętrznej struktury mikrokoncentratorów niż krzemowe układy cienkowarstwowe.

Celem wynalazku jest opracowanie, nie wymagającego dodatkowego chłodzenia, mikrokoncentratora z warstw ceramicznej folii organicznej w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (LTCC), pozwalającego na uzyskanie współczynnika załężania na poziomie 5000, co da możliwość jego współpracy z komercyjnie dostępnymi czujnikami i skonstruowanie mikrosystemu umożliwiającego detekcję i analizę wybranych związków lotnych.

Zgodnie z wynalazkiem, mikrokoncentrator gazów o korpusie zawierającym nieliniowy mikrokanal z wlotem i wylotem otwartymi na zewnątrz korpusu, adsorbent prekoncentrowanej substancji, elektryczne grzałki usytuowane przynajmniej po jednej stronie kanału, charakteryzuje się tym, że wewnątrz korpusu ma spiralny mikrokanal, który jest wypełniony adsorbentem, zaś po przeciwnych stronach mikrokanalu ma kanały chłodzące, otwarte na zewnątrz korpusu.

Kanały chłodzące są usytuowane naprzeciw siebie tak, że pomiędzy nimi ulokowany jest zarówno przynajmniej fragment jednego mikrokanalu jak i przynajmniej fragment jednej grzałki.

Korzystnie, grzałki elektryczne są usytuowane parami w przeciwległych ścianach mikrokanalu poza jego wewnętrznym obrysem (poza światłem kanału).

Korzystnie, mikrokanal ma długość od wlotu do wylotu wynoszącą od 3 do 5 cm i czworoboczny przekrój o długości boków od 100 do 500 μm , przy czym najkorzystniej jest, gdy przekrój mikrokanalu jest kwadratem o boku długości 370 μm .

Korzystnie, adsorbent ma postać, uformowanych z molekularnych sit węglowych, nanogranul (ziaren) o średnicach kanałów 150 do 350 μm , przy czym najlepiej gdy nanogranule adsorbentu mają średnice rzędu 180 μm .

Nanogranule wypełniają mikrokanal w usystematyzowany sposób, tworząc wewnątrz kanału pojedynczy szereg, zwłaszcza dzięki temu, że średnica nanogranul wypełniających mikrokanal jest nie mniejsza niż 70%, a przy tym najlepiej nie większa niż 80% poprzecznego wymiaru mikrokanalu.

Dzięki zastosowaniu kanałów chłodzących wyeliminowano niedogodności związane z chłodzeniem znanych mikrokoncentratorów lodem. Ponadto takie skonfigurowanie kanałów chłodzących, że kanał jak i grzałki są ulokowane między nimi pozwala na to aby grzałki ogrzewały tylko obszar mikrokanalu bez zbędnego nagrzewania pozostałych części korpusu mikrokoncentratora.

Przedmiot wynalazku umożliwia uzyskanie współczynnika załężania analitu na poziomie pozwalającym na użycie do jego detekcji komercyjnie dostępnych czujników i skonstruowanie mikrosystemu umożliwiającego detekcję i analizę wybranych związków.

Zaletą wynalazku jest przy tym możliwość uzyskania współmiernych współczynników wzbogacania (załężania) w porównaniu z konwencjonalnymi prekoncentratorami na bazie prostych rurek szklanych lub metalowych, oraz przy niższym zużyciu energii potrzebnej do ogrzania mikrokanalu w trakcie procesu uwalniania zaadsorbowanych cząsteczek (proces desorpcji termicznej) w porównaniu do komercyjnie stosowanych układów.

Poza tym istnieje możliwość zintegrowania mikroprekondensatora według wynalazku z układem detekcji wykonanym zarówno w technologii ceramicznej (LTCC) jak i krzemowej (CMOS). Ta ostatnia zaleta jest istotnie znacząca, ze względu na coraz większą popularność tzw. układów laboratoryjnych w jednym chipie (ang. Laboratory on Chip - LoC, System on Chip - SoC).

Możliwość zintegrowania skomplikowanego układu pomiarowego, z limitem detekcji na poziomie setek ppb, otwiera drogę do produkcji na skalę przemysłową układów analitycznych, które obecnie zarezerwowane były jedynie dla certyfikowanych laboratoriów. Tym samym możliwe będzie szersze zastosowanie analizy składników śladowych próbek gazowych, zwiększenie bezpieczeństwa oraz zwiększenie wykrywalności chorób cywilizacyjnych jak na przykład nowotwory czy cukrzyca.

Wśród potencjalnych zastosowań przedmiotu wynalazku można wymienić przemysł spożywczy związany z detekcją etanu. Jego obecność wykrywana jest w przechowalniach owoców i warzyw. Koncentracja etanu związana jest z procesem dojrzewania i przechowywania owoców (warzyw). W zależności od poziomu koncentracji tego gazu można określić stopień dojrzewania przechowywanych plonów i odpowiednio modyfikować parametry fizyczne tj. nasłonecznienie, wilgotność, temperaturę. Kontrola ww. parametrów przekłada się na jakość zebranych plonów. Ma to istotne znaczenie w przypadku importowanych owoców i warzyw, gdzie transport trwa do kilkunastu tygodni.

Innym zastosowaniem jest detekcja śladowych ilości materiałów wybuchowych, środków bojowych i środków odurzających, w tym narkotyków. Zastosowanie mikrokoncentratorów w przenośnych analizatorach materiałów wybuchowych i środków bojowych pozwoli zwiększyć bezpieczeństwo publiczne podczas imprez masowych oraz w miejscach użyteczności publicznej jak dworce, lotniska, szkoły, etc. Przez wykrywanie przy zastosowaniu przedmiotu wzoru nawet minimalnych substancji narkotykowych poprawia się bezpieczeństwo publiczne i zwiększa wykrywalność osób uzależnionych.

Jeszcze innym zastosowaniem jest użycie wynalazku w diagnostyce medycznej do wykrywania śladowych ilości lotnych związków organicznych występujących w oddechu, które świadczyć mogą o rozwijającej się chorobie, m.in. cukrzyca, astmie czy nowotworze płuc, oskrzeli, żołądka, chorobach układu moczowego, nerek etc.

Przedmiot wynalazku uwidoczono na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia mikro-kondensator w pierwszym przykładzie w widoku ze schematycznie zaznaczonym przebiegiem wewnątrz struktury spiralnego mikrokanalu, fig. 2 – przekrój A-A na fig. 1, fig. 3 – mikrokoncentrator w drugim przykładzie w widoku ze schematycznie zaznaczonym przebiegiem wewnątrz struktury spiralnego mikrokanalu, fig. 4 – mikrokoncentrator w trzecim przykładzie w widoku ze schematycznie zaznaczonym przebiegiem wewnątrz struktury spiralnego mikrokanalu, fig. 5 – przekrój B-B na fig. 4, a fig. 6 – przekrój C-C na fig. 4.

W prezentowanych przykładach wykonania, mikrokoncentrator ma korpus 1, wykonany z płytki ceramicznej w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (LTCC), składającej się z sześciu warstw ceramicznej folii organicznej o różnych wysokościach zespolonych ze sobą. W dwóch środkowych foliach uformowany jest, przez obróbkę laserową, spiralny mikrokanal 2, o wymiarach i krzywiźnie dostosowanej do rozmiaru stosowanych w mikrokoncentratorze cząsteczek substancji adsorbującej, na końcach którego znajdują się otwory wlotowy i wylotowy.

W pierwszym przykładzie (fig. 1 i 2) otwory wlotowy i wylotowy mikrokanalu znajdują się naprzeciw siebie w centralnej części korpusu 1, natomiast w drugim przykładzie (fig. 3) znajdują się one w pobliżu krawędzi korpusu 1.

Mikrokanal 2 wypełniony jest substancją adsorbującą, korzystnie w postaci nanogranul 3, których średnica jest nie mniejsza niż 70%, a lepiej niż 80% poprzecznego wymiaru mikrokanalu 2, dzięki czemu nanogranule 3 wypełniają mikrokanal 2 w usystematyzowany sposób, tworząc wewnątrz kanału pojedynczy szereg.

W prezentowanych przykładach, płytka ceramiczna stanowiąca korpus 1 wyposażona jest w usytuowane wewnątrz struktury elektryczne grzałki 4, umownie zwane: górna i dolna. Grzałki 4 są usytuowane naprzeciw siebie po przeciwległych stronach spiralnego mikrokanalu 2, poza jego wewnętrznym obrysem, w wybraniach uformowanych w foliach tworzących umownie górną i dolną ścianę mikrokanalu 2.

W pierwszym przykładzie, wewnątrz korpusu 1 są po przeciwległych stronach mikrokanalu 2, umownie zwanych bocznymi, kanały chłodzące 5, otwarte na zewnątrz korpusu 1. Kanały chłodzące 5 wykonane są w środkowych warstwach struktury korpusu 1 pomiędzy kolejnymi zwojami mikrokanalu 2, z zachowaniem odstępu pomiędzy mikrokanalem 2 i kanałami 5.

Kanały chłodzące 5 są tak usytuowane naprzeciw siebie, że mikrokanal 2 oraz grzałki 4 są ułożone między nimi. W tym przykładzie wykonania, a także w drugim przykładzie, kanały chłodzące 5 biegną wzdłuż spiralnego mikrokanalu 2.

W trzecim przykładzie wykonania (fig. 4, 5 i 6), przez korpus 1 mikrokoncentratora przebiega szereg prostych kanałów chłodzących 5, usytuowanych prostopadle do płaszczyzny, w której biegnie spiralny mikrokanal 2, co ułatwia uzyskanie dynamiczniejszego chłodzenia mikrokoncentratora niż w przypadkach opisanych w przykładach pierwszym i drugim,

W trzecim przykładzie kanały chłodzące 5 są tak usytuowane naprzeciw siebie, że pomiędzy nimi ułożone są po dwa odcinki dwóch mikrokanalów 2 oraz grzałek 4. Zrozumiałym jest dla znawcy, że w dalszych przykładach wykonania, mikrokoncentrator może zawierać większą liczbę kanałów chłodzących 5, niż przedstawiono w trzecim przykładzie, jak również i to, że kanały 5 mogą być rozmieszczone gęściej, tak aby pomiędzy każdymi dwoma kanałami chłodzącymi 5 ułożony był odcinek jednego mikrokanalu 1.

Kanały chłodzące 5 zastosowanie w wynalazku rozwiązują w prosty sposób problem chłodzenia mikrokanalu 2 podczas pracy mikrokoncentratora oraz służą zmniejszeniu pojemności cieplnej całego mikrosystemu, przez co obniżają wartość pobieranej mocy w trakcie działania mikrokoncentratora.

Przykładowe praktyczne wykonanie przedmiotu wynalazku może przebiegać następująco. Mikrokanal 2 mikrokoncentratora wykonanego w technologii LTCC uzyskuje się poprzez wypalanie laserm kształtu mikrokanalu 2 w ceramicznej folii organicznej a następnie zespolenie warstw folii z wyciętymi w nich elementami struktury i współwypalanie ceramiki w temperaturze ok. 850°C aby otrzymać monolityczny korpus 1. Na rysunku przedstawiono przykładowy schemat przebiegu mikrokanalu 2 na bazie spirali w mikrokoncentratorze wykonanym w tej technologii.

Mikrokanal 2, wypełniony substancją absorbującą określone składniki lotne z mieszaniny substancji (np. z powietrza) przepływającego przez mikrokanal, jest najważniejszym elementem mikrokoncentratora. Wzór mikrokanalu 2 uwarunkowany jest rodzajem zastosowanej substancji absorbującej. Od pojemności mikrokanalu 2 zależy stopień zagęszczania mikrokoncentratora. Ze względu na koszty technologiczne (czas trwania procesów technologicznych, stopień skomplikowania oraz koszt materiałów) nie jest możliwe tworzenie mikrokanalów 2 o nieskończonej pojemności. Ponadto w praktyce, zawsze stosuje się mikrokoncentratory o dedykowanym przeznaczeniu, gdzie zakłada się z góry określony współczynnik załężania. Od poziomu powtarzalności uzyskanego współczynnika załężania zależy możliwość praktycznego wykorzystania mikrokoncentratora. Dlatego też istotne są wymiary oraz kształt zastosowanego mikrokanalu 2 w mikrokoncentratorze.

W niniejszym rozwiązaniu zastosowano mikrokanal 2 na bazie spirali, który zapewnia wysoki współczynnik wzbogacania (współczynnik załężania) oraz zminimalizowane zużycie materiałów w trakcie procesów fabrykacji. Należy mieć przy tym na uwadze, że w mikrokanalach 2 na bazie spirali istotna jest krzywizna toru. Zbyt wielka krzywizna uniemożliwi całkowite napełnienie mikrokanalu 2 substancją absorbującą i tym samym zmniejszy możliwy do uzyskania współczynnik załężania. Zbyt mała krzywizna zwiększy jego wymiary i uniemożliwi zastosowania w układach w skali mikro.

Zaproponowany mikrokanal 2 spiralnego kształtu, przeznaczony jest do wypełnienia adsorbentem z grupy molekularnych sit węglowych (ang. carbon molecular sieve -CMS), o ziarnach, które mają średnice w granicach od 150 μm do 350 μm .

W celu uniknięcia przypadkowego "zaklinowania" granul (ziaren) 3 adsorbentu wewnątrz mikrokanalu 2, konieczne jest też wytworzenie mikrokanalu 2 o wymiarach, które umożliwią napełnienie go tylko jedną granułą 3 na danej długości. Przykładowo, jeżeli chce się użyć adsorbentu o rozmiarze granuli 250 μm , to kanal może być o rozmiarze pomiędzy 300 μm a 350 μm .

Zastrzeżenia patentowe

1. Mikrokoncentrator gazów o korpusie zawierającym nieliniowy mikrokanal z wlotem i wylotem otwartymi na zewnątrz korpusu, adsorbent prekoncentrowanej substancji, elektryczne grzałki usytuowane przynajmniej po jednej stronie kanału, **znamienny tym**, że ma wewnątrz korpusu (1) spiralny mikrokanal (2) wypełniony adsorbentem oraz ma kanały chłodzące (5), otwarte na zewnątrz korpusu (1), przy czym kanały chłodzące (5) są usytuowane naprzeciw siebie tak, że pomiędzy nimi ułożony jest zarówno przynajmniej fragment jednego mikrokanalu (2) jak i przynajmniej fragment jednej grzałki (4).

2. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektryczne grzałki (4) są usytuowane parami w przeciwległych ścianach mikrokanalu (2) poza jego wewnętrznym obrysem.

3. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikrokanal (2) ma długość od wlotu do wylotu wynoszącą od 3 do 5 cm.

4. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikrokanal ma czworoboczny przekrój o długości boków od 100 do 500 μm .

5. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 5, **znamienny tym**, że, przekrój mikrokanalu jest kwadratem o boku długości 370 μm .

6. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że adsorbent ma postać nanogranul (3), uformowanych z molekularnych sit węglowych, o średnicach 150 do 350 μm , przy czym korzystnie nanogranule (3) mają średnice rzędu 180 μm .

7. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanogranule (3) wypełniają mikrokanal (2) w usystematyzowany sposób, tworząc wewnątrz mikrokanalu (2) pojedynczy szereg.

8. Mikrokoncentrator gazów według zastrz. 5 albo 8, **znamienny tym**, że średnica nanogranul (3) wypełniających mikrokanal (2) jest nie mniejsza niż 70% i korzystnie nie większa niż 80% poprzecznego wymiaru mikrokanalu (2).

Rysunki

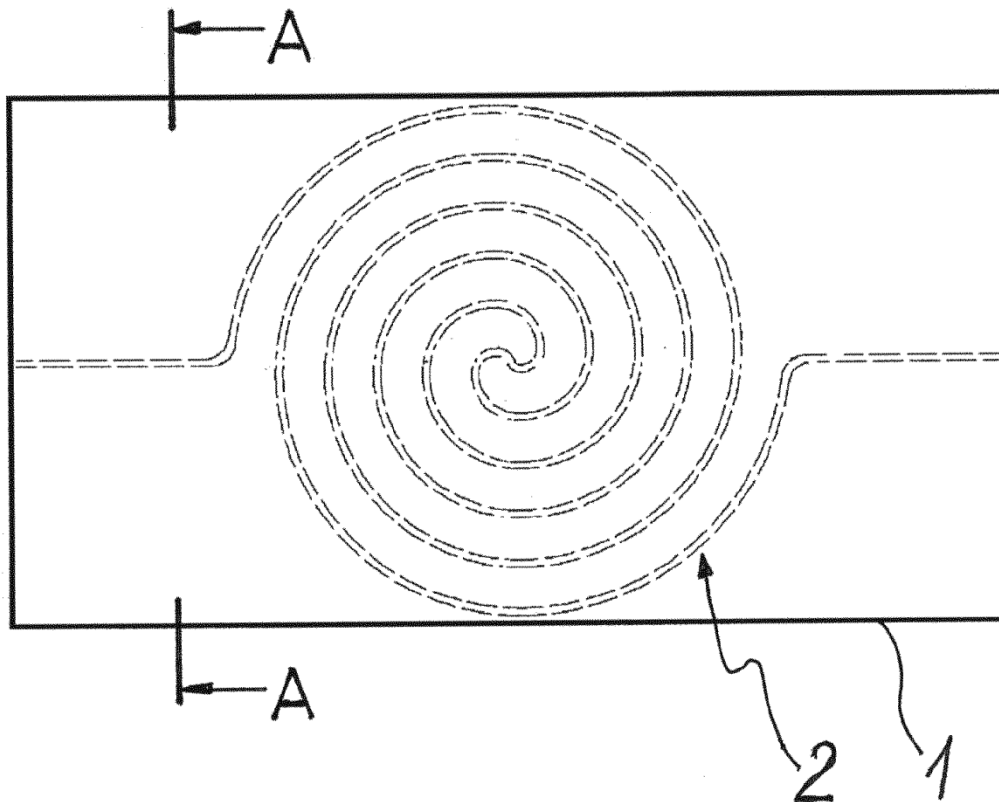


Fig.1

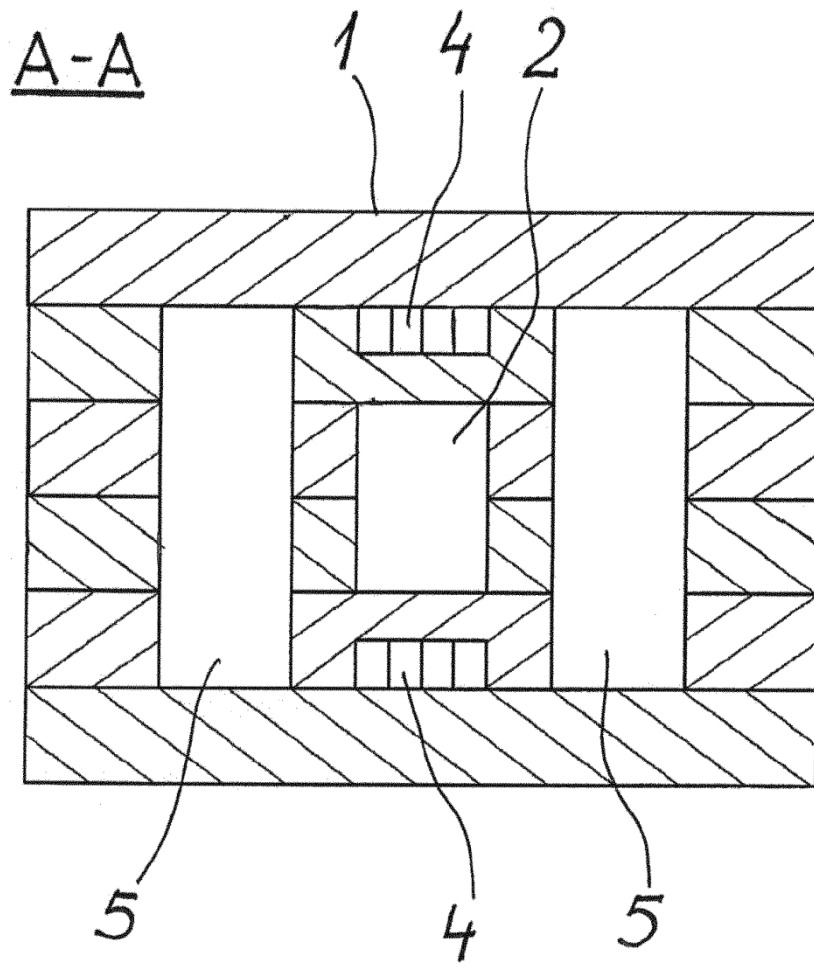


Fig.2

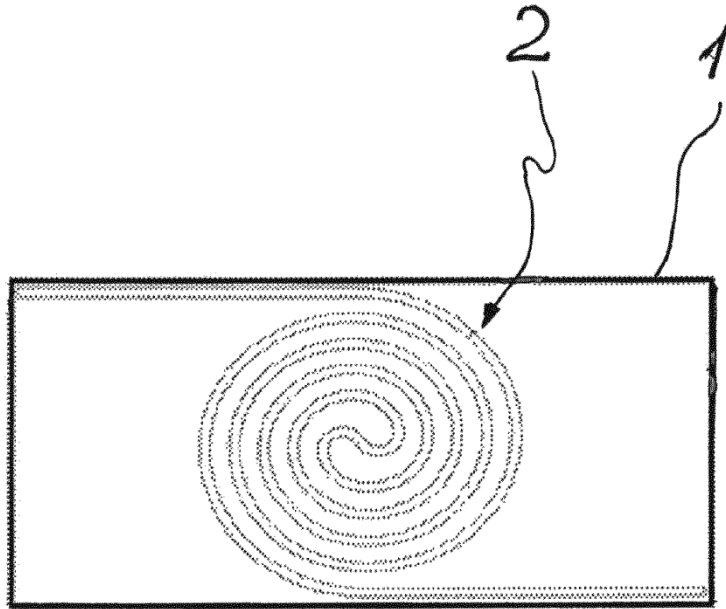


Fig.3

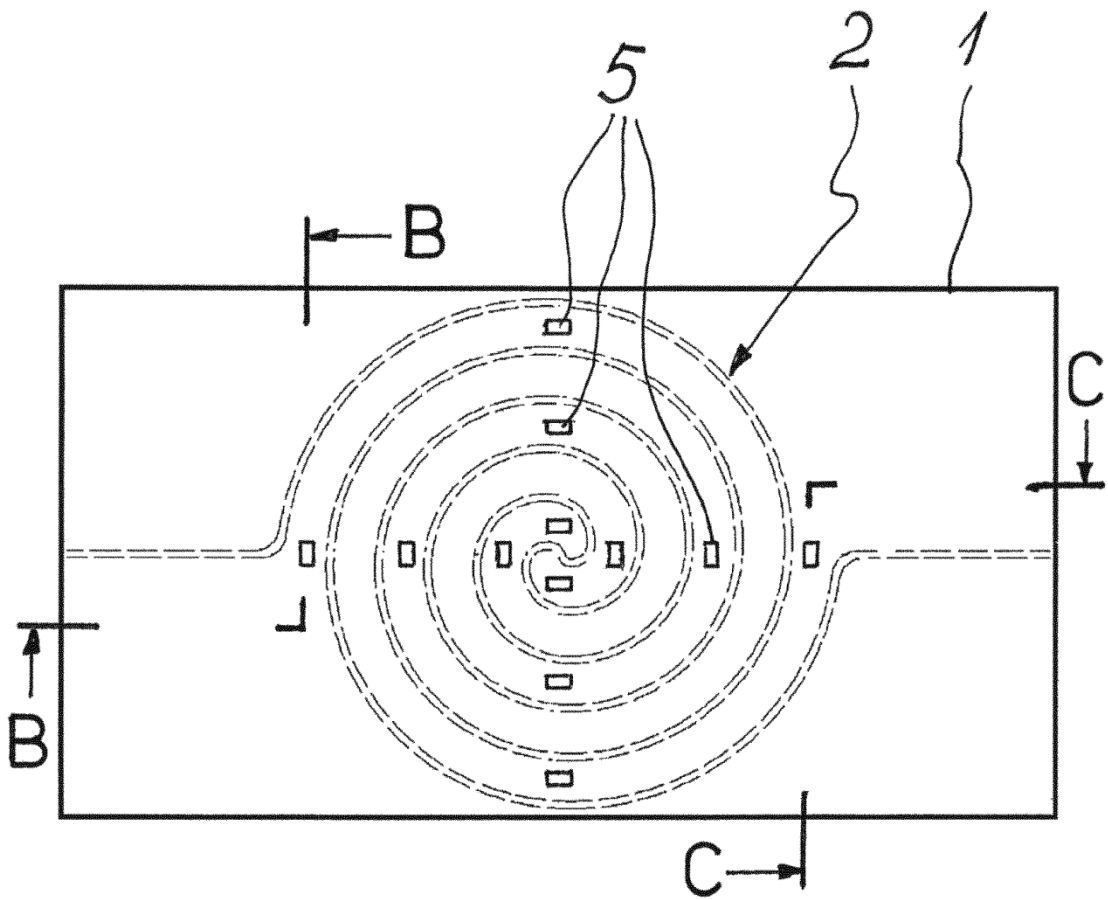
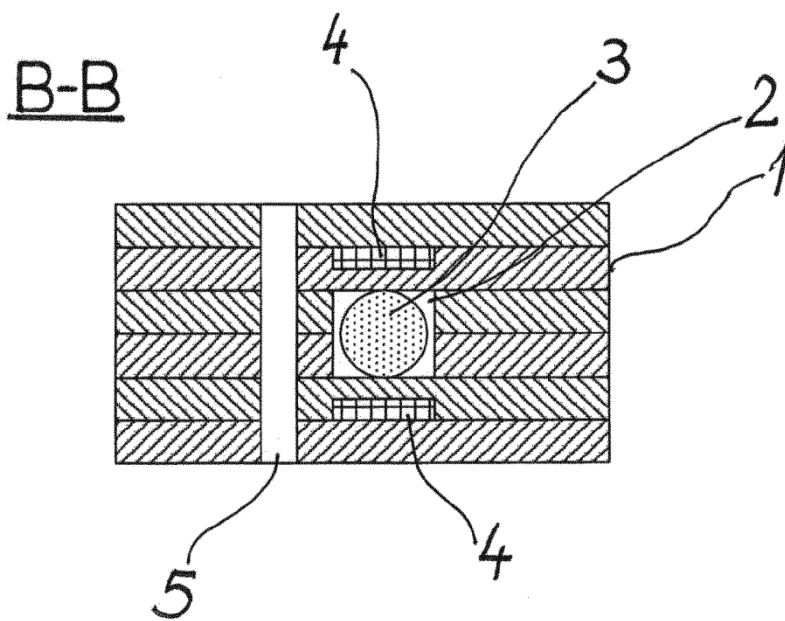
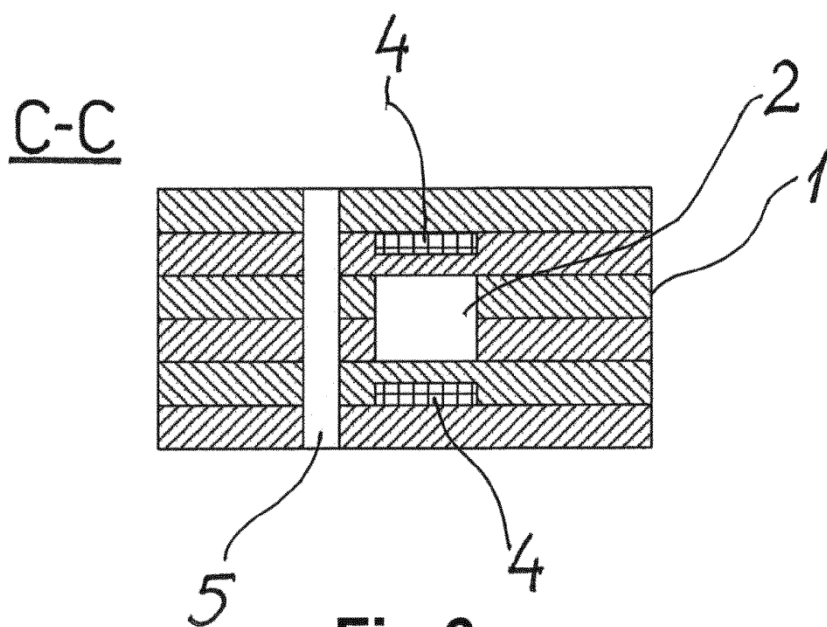


Fig.4

**Fig.5****Fig.6**