

MEMS半填充微型气相色谱柱微流道设计及流场研究

陈宗帅, 胡 州

江苏大学机械工程学院智能柔性机械电子研究院, 江苏 镇江

收稿日期: 2024年1月25日; 录用日期: 2024年3月15日; 发布日期: 2024年3月22日

摘 要

基于微机电系统(MEMS)技术的微型气相色谱系统由于其便携性具有很高的研究价值。本文研究了流速均匀性对半填充微气相色谱柱分离效率的影响, 并通过结构优化抑制传统半填充微型气相色谱柱流场的速度波动。提出了一种新型结构的半填充微型气相色谱柱(OSPC)。使用COMSOL Multiphysics软件对其内部流场进行模拟, 与传统半填充微气相色谱柱(SPC)相比, OSPC结构可以有效提高流场均匀性。本文的研究为新型微气相色谱柱的设计提供了理论依据, 并强调了均匀流速分布对提高气相色谱分离效率的重要性。

关键词

微机电系统, 气相色谱, 半填充柱, 结构设计, 数值模拟

Microfluidic Channel Design and Flow Field Study of MEMS Semi-Packed Micro Gas Chromatography Columns

Zongshuai Chen, Zhou Hu

Institute of Intelligent Flexible Mechatronics, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu

Received: Jan. 25th, 2024; accepted: Mar. 15th, 2024; published: Mar. 22nd, 2024

Abstract

Based on micro electro mechanical systems (MEMS) technology, the portable nature of micro gas

chromatography (GC) systems holds significant research value. This study investigates the impact of flow uniformity on the separation efficiency of a semi-packed micro gas chromatography column and proposes a structural optimization approach to suppress velocity fluctuations in the flow field of conventional semi-packed micro GC columns. A novel structure of a semi-packed micro GC column, termed the Optimized Structure Semi-packed Column (OSPC), is introduced. The internal flow field of the OSPC is simulated using COMSOL Multiphysics software, and compared to the traditional semi-packed column (SPC), the OSPC structure demonstrates improved flow uniformity. This research provides a theoretical basis for the design of novel micro GC columns, emphasizing the importance of uniform flow velocity distribution in enhancing gas chromatography separation efficiency.

Keywords

Micro Electro Mechanical System, Gas Chromatography, Semi-Packed Columns, Structural Design, Numerical Simulation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气相色谱法(GC)的主要功能是分离和分析复杂混合物中的化学成分,在药品检测[1] [2] [3]、化学检测[4] [5] [6] [7]、环境检测[8] [9] [10]等领域得到广泛应用。一套完整的气相色谱系统由载气系统、进样系统、色谱柱、检测系统、记录和数据处理系统组成,其中色谱柱是系统的核心部件。然而,传统气相色谱系统有体积大、功耗高,不适合户外检测的缺点。1970年,特里团队首次在硅玻璃结构中制造出色谱柱,这是一种开管柱。此后,方螺旋形、圆螺旋形和蛇形等色谱柱布局方式相继问世。早期的色谱柱一般分为开管柱[11]和填充柱[12]两种类型,如图1(a)和图1(b)所示。开管柱的固定相以薄膜形式涂覆在柱通道内壁上,而填充柱的固定相则以小颗粒形式填装在柱通道内。在开管柱和填充柱之间选择,需要在样品容量和分离效率之间做出权衡。开管柱由于表面积相对较小,因此样品容量不大。填料型色谱柱具有更大的表面积,因此比开管柱具有更大的样品容量。但是,填充柱会产生较大的压降和涡流扩散效应,从而降低分离效率。Agah团队提出了嵌入微柱的半填充柱概念,与开管柱相比,半填充柱具有更大的表面积,可以提供更大的样品量。与填充柱相比,半填充柱产生的压降和涡流扩散效应更小,从而提高了分离效率,这也是目前微GC柱研究的主流方向[13] [14] [15] [16]。随着微机电系统(MEMS)技术的发展,微型气相色谱技术可通过批量生产技术降低成本,减小现场测试的设备尺寸,降低功耗,缩短分析时间,并有可能创造性地扩展传统气相色谱难以实现的设计。

流场的均匀性对半填料色谱柱的分离性能有重要影响[17] [18]。不均匀的流速分布会导致样品分子在传质过程中的速度不同,从而导致谱带变宽。并且在固定相涂敷时,均匀的流速分布有利于生成均匀的固定相层,从而在分离过程中获得良好的色谱带展宽[19] [20]。在半填充微GC柱的研究中,学者们提出了矩形截面、圆形截面和椭圆形截面的半填充柱[13] [21] [22]。然而,模拟研究发现,流动方向上的速度波动很大。为了抑制流道中的速度波动,本文提出了新型微GC柱结构,并使用COMSOL Multiphysics对通道中的速度场和压力场进行了模拟。

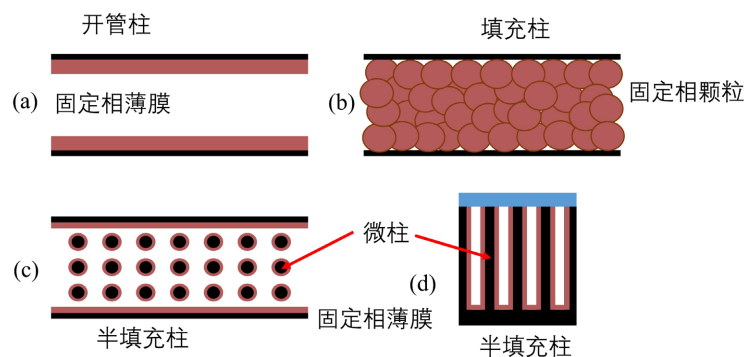


Figure 1. Various gas chromatography (GC) column types. (a) Open-tubular column with a thin film stationary phase coated onto the inner wall of the column; (b) Packed column in which the stationary phase of the small granular particles is packed inside the column; (c) Semi-packed column with a thin-film stationary phase; (d) Semi-Packed column cross section view

图 1. 各种气相色谱(GC)柱类型。(a) 在色谱柱内壁涂有薄膜固定相的开管柱；(b) 小颗粒固定相填充在色谱柱内的填充柱；(c) 使用薄膜固定相的半填充柱；(d) 半填充柱横截面图

2. 微色谱柱流道数值模型

2.1. 流道几何模型建立

基于 MEMS 工艺制造的微色谱柱的明显特征是矩形截面的微流道，所设计的半填充微型气相色谱柱 (OSPC) 流道深度 $400\ \mu\text{m}$ 、宽度最大值 $200\ \mu\text{m}$ 。将三排圆柱形微柱嵌入流道中，微柱横截面直径为 $30\ \mu\text{m}$ ，微柱阵列在流动方向上间距为 $60\ \mu\text{m}$ ，垂直于流动方向上间距为 $50\ \mu\text{m}$ ，并将第二排微柱向后错位 $30\ \mu\text{m}$ 。流道壁由连续的圆弧组成，半径 $35\ \mu\text{m}$ ，并使用半径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 圆弧过渡来避免固定相材料的堆积。此时流道双边共向内深入 $30\ \mu\text{m}$ ，目的是保证垂直流动方向上存在微柱的位置有效宽度的最小值均为 $140\ \mu\text{m}$ 。另外将传统半填充微型气相色谱柱 (SPC) 作为对照组。这些参数选择已在之前的研究中得到广泛验证，证明了它们的合理性和易实施性(图 2)。

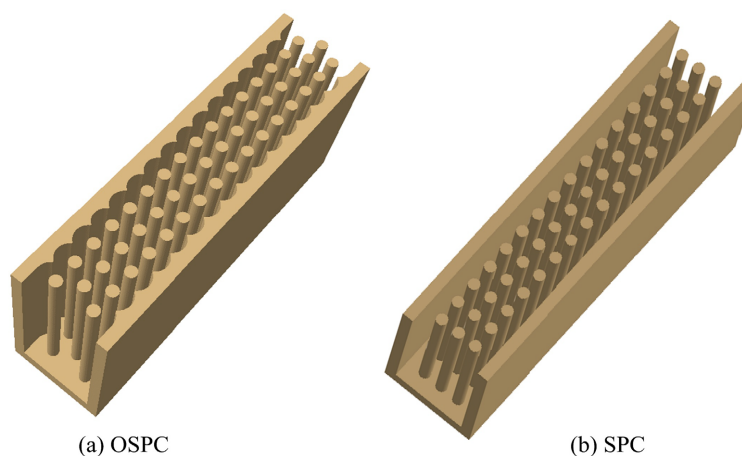


Figure 2. The Micro-GC Column Geometry Model. (a) Optimized semi-packed column structural model; (b) Conventional semi-packed column geometry model

图 2. 微气相色谱柱几何模型。(a) 优化后半填充柱结构模型；(b) 传统半填充柱几何模型

2.2. 物理场及控制方程

层流模块用于计算层流状态下单相流体流动的速度场和压力场。只要雷诺数低于某个临界值, 流动就会保持层流状态。雷诺数可按式计算:

$$R_e = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (1)$$

其中, U 是流体的平均流速, L 是流动的定性大小。通过计算, 本研究的模型可归类为层流状态。

我们的研究属于不可压缩流, 流体密度恒定, 流体运动遵循牛顿第二定律, 因此可以用二维粘性不可压缩的纳维 - 斯托克斯方程来描述:

$$\rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{V} + \rho \mathbf{F} \quad (2)$$

其中, ∇ 是哈密顿算子, \mathbf{V} 是流体速度场, ρ 是流体密度场, $\frac{d\mathbf{V}}{dt}$ 是流体加速度, P 是单位体积的压力场, \mathbf{F} 是施加在单位体积上的总外力场, μ 是流体粘性系数, $\mu \nabla^2 \mathbf{V}$ 是粘性力的影响。

根据流体连续介质假设、纳维 - 斯托克斯方程等, 选用 COMSOL Multiphysics 流体流动模块中的层流单相流进行模拟。

2.3. 材料及边界条件

氮气在气相色谱中有着重要的作用: 首先, 在固定相涂敷阶段充当载气, 将固定相颗粒输送到色谱柱内壁上, 确保固定相层的均匀性和质量。另外, 在气体样本混合物的色谱分离过程中, 氮气推动样品在色谱柱中的移动从而实现成分的分离, 以及通过调整氮气的流速, 来控制分析样品中各组分在柱中的保留时间。因此选用氮气作为流体材料。基于先前的研究[7] [23], 并考虑到气相色谱柱的实际流速, 入口速度设置为 0.5 m/s。温度保持在 293.15 K。氮气在此温度下的密度约为 1.165 kg/m³, 动态粘度为 1.82 × 10⁻⁵ kg/(m·s)。

基于 MEMS 工艺制造的微色谱柱蛇形排列总长可达 1 m。但出于运行时间的考虑, 创建了直线部分长度为 1000 μm 的流体域进行仿真。简化无关结构, 保留其相关流体域和特定边界条件, 整个流场区域被入口、壁面和出口包围。模拟中不考虑表面张力效应, 也不考虑壁面滑移。根据上述边界条件加载后求解模型。得到稳态时微流道内的流场分布和压力场分布。

3. 结果与讨论

3.1. 流速分布对色谱分离的影响

在 GC 柱的分离过程中, 待分离的组分将在流动相和固定相之间发生传质, 以及分子热运动引起的随机扩散。由于不同组分在固定相中的溶解和吸附能力不同, 导致混合组分以不同的速度通过柱体, 从而逐渐分离。在色谱分离中, 流速分布是一个重要的参数, 它对色谱峰的形态和分离效果有着显著影响。在 GC 柱的分离过程中, 待分离的组分将在流动相和固定相之间发生传质, 以及分子热运动引起的随机扩散。由于不同组分在固定相中的溶解和吸附能力不同, 导致混合组分以不同的速度通过柱体, 从而逐渐分离。在色谱分离中, 流速分布是一个重要的参数, 它对色谱峰的形态和分离效果有着显著影响。范德姆特在 1956 年提出了色谱柱的速度理论, 目的是更好地描述这一现象:

$$N = 5.54 \left(\frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (3)$$

式中: V_R 为保留体积, $W_{1/2}$ 为半峰宽。 N 为理论塔板数, 理论塔板数是量化色谱柱分离性能的重要指标, 理论塔板数越大, 色谱柱分离性能越好。从方程(3)可以看出, 减少峰值加宽可以获得更高数量的理论板。被分离组分在流动相和固定相的传质过程中, 传质阻力是影响理论塔板高度(HETP)的重要因素。固定相中的传质阻力方程如下:

$$HETP = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (4)$$

$$B = 2f_1f_2D_G \quad (5)$$

$$C_s = \frac{2kd_f^2(w+h)^2}{3(1+k)^2h^2D_s} \quad (6)$$

$$C_m = \frac{\left(1+9k+\frac{51}{2}k^2\right)f_1w^2}{105(1+k)^2f_2D_G} \quad (7)$$

式中: A 是涡流扩散项。 B 是分子扩散项。 C 是传质阻力项。传质阻力项描述的是样品分子在流动相和固定相之间的运动(或扩散)速率。传质阻力系数 C 又分为固定相传质阻力(C_s)和流动相传质阻力(C_m)。 d_f 是固定相的薄膜厚度。 w 和 h 是矩形通道的宽度和高度, D_G 和 D_s 分别是溶质在载气和固定相中的扩散系数, f_1 和 f_2 是气体压缩修正系数。

以往的研究表明[24], 对于半填充微型气相色谱柱, 涡流扩散项的影响可以忽略不计。分子扩散也称纵向扩散, 主要与分子热运动引起的不规则运动有关, 在压力梯度的影响下, 样品分子在流动相(载气)中移动。假设有两个组分 M_1 和 M_2 , 它们具有不同的相互作用力与固定相发生作用。当流速不均匀时, 不同位置的流速会发生变化。假设在流速较慢的区域, 组分 M_1 的流速较慢, 而组分 M_2 的流速较快。这意味着组分 M_1 会在柱体中停留更长的时间, 而组分 M_2 会更快地通过柱体。因此, 组分 M_1 的保留时间将增加, 而组分 M_2 的保留时间将减少。这种保留时间的偏移会导致组分之间的重叠或分离不完全, 影响分析结果的准确性。

固定相涂覆是色谱柱制备的重要环节。无论是使用静态涂层技术还是动态涂层技术, 都需要将固定相溶液泵入色谱柱。在这一环节中, 流速分布会影响固定相溶液在色谱柱中每个位置的停留时间。因此, 流速不均会导致固定相膜厚不均。并且当 d_f 不同时, 传质阻力也不同, 也将导致色谱峰出现额外的带宽扩大。 C_m 仅与通道宽度(w)、传质系数 D_G 、保留因子 k 和气体压缩修正系数有关。总之, 为了获得优异的分性能, 半填充微色谱柱内的速度应尽可能均匀一致。

3.2. 流场分析

定义流体流动的方向为 X 方向, 垂直于流动的方向为 Y 方向, 流道深度方向为 Z 方向。仿真结果表明, 不同深度平面的流场分布在稳态时是相同的, 200 μm 深处 XY 平面流场分布如图 3(a)、图 3(b)。图 3(c)、图 3(d)为距离入口 500 μm 处 XZ 平面流场分布, 该处 SPC 结构无微柱, OSPC 结构存在微柱。

从图 3 中可以看出, SPC 和 OSPC 流场云图中均形成了虚拟壁。这些虚拟壁将微色谱柱划分为四个子流道, 可以有效减少流道之间的混合流动现象。并且微色谱柱的速度场在流动方向上具有对称性, 对称轴为流道中心线。这些子流道被命名为子流道 a、子流道 b、子流道 c 和子流道 d。另外 SPC 结构的流场呈现明显的周期性波动, 每个周期长度为 60 μm 。而 OSPC 结构流道中的速度波动被明显抑制。

为了从数据角度分析 SPC 和 OSPC 的速度分布特点, 如图 4(a)、图 4(b)所示, 利用截面(L1、L2、L3、L4、L5)将流速波动的一个周期五等分。计算了每个截面的速度值如图 4(c)、图 4(d)所示。同一

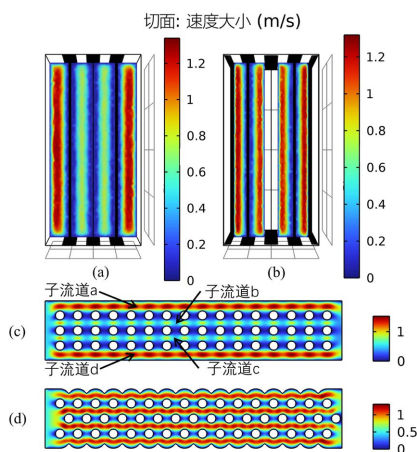


Figure 3. Flow field diagrams for SPC structure and OSPC structure. (a) YZ-plane flow field diagram of SPC structure (500 μm from the inlet); (b) YZ-plane flow field diagram of OSPC structure (500 μm from the inlet); (c) XZ-plane flow field diagram of SPC structure (different heights have the same flow field distribution); (d) XZ-plane flow field diagram of OSPC structure (different heights have the same flow field distribution)

图 3. SPC 结构和 OSPC 结构流场云图。(a) SPC 结构 YZ 平面流场云图(距离入口 500 μm);(b) OSPC 结构 YZ 平面流场云图(距离入口 500 μm);(c) SPC 结构 XZ 平面流场云图(不同高度出具有相同的流场分布);(d) OSPC 结构 XZ 平面流场云图(不同高度出具有相同的流场分布)

Y 值处的速度曲线由四个波组成, 分别为四个子流道中的速度值, 这是由每个子流道内的层流效应造成的。从图中可以看出, OSPC 结构的速度曲线相对于 SPC 重合度明显更高, 这表明 OSPC 流道不同位置处的速度趋于相等。对于 SPC 结构, 子流道 a, d 的速度峰值远超车流道 b, c 的峰值, 这是由微柱阵列在 Y 方向上的不均匀填充造成的。

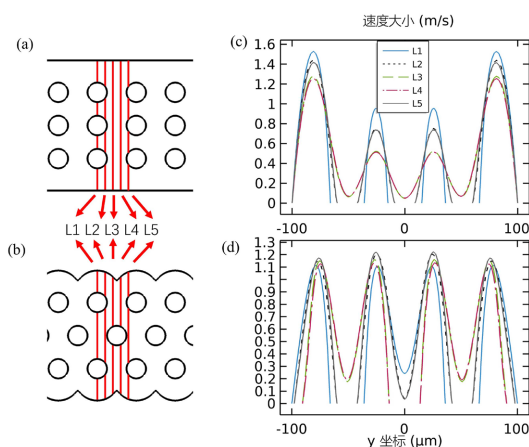


Figure 4. Schematic diagram of cross-section locations and velocity value curves at cross-section locations. (a) SPC structure cross-section location; (b) OSPC structure cross-section location; (c) Velocity value profile on the cross-section of the SPC structure; (d) Velocity value profile on the cross-section of the OSPC structure

图 4. 截面位置示意图及截面位置速度值曲线。(a) SPC 结构截面位置;(b) OSPC 结构截面位置;(c) SPC 结构截面上速度值曲线;(d) OSPC 结构截面上速度值曲线

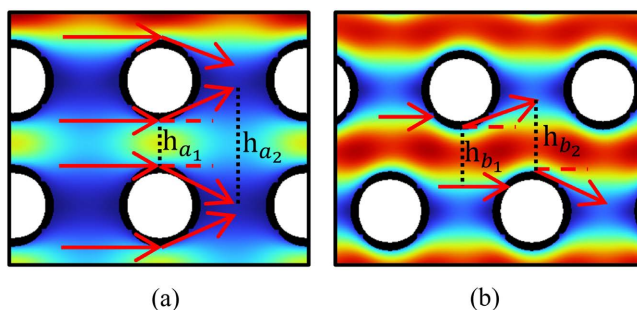


Figure 5. Schematic diagram of the gas flow around the microcolumn, the red arrow indicates the gas flow path, and the black dashed line indicates the microfluidic width around the microcolumn

图 5. 微柱周围气体流动示意图, 红色箭头表示气体流动路径, 黑色虚线表示微柱周围微流体宽度

从物理层面解释虚拟壁及速度波动的产生, 将流场中的气体流线化, 如图 5 所示。当气体流经圆柱时, 部分气体速度方向受到圆柱的影响, 以 θ 的角度沿着圆柱体的切线方向流动, 并形成没有流体流动的停滞区。对于传统的矩形阵列结构, 当流体正向流动至两个圆柱体之间时, 在两个圆柱体之间的垂直宽度为 h_{a1} 。 t 秒后, 微流体的宽度变为 h_{a2} 。可以得出以下公式:

$$h_{a2} = h_{a1} + 2t \cdot u \sin \theta \quad (8)$$

$$h_{b2} \approx h_{b1} + t \cdot u \sin \theta \quad (9)$$

根据流体流动的连续性方程可以发现, 在通道没有泄漏和补给的情况下, 流入任何一段通道的流体质量都等于流出另一段管道的流体质量:

$$\rho A_1 u_1 = \rho A_2 u_2 \quad (10)$$

式中: ρ 是微流体的密度, A_1 是入口处的横截面积, A_2 是流体在 t 秒后的实际横截面积。由于流体横截面高度, 即通道在 Z 方向上的深度相同, 因此连续性方程可以根据实际情况改写:

$$\rho h_1 u_1 = \rho h_2 u_2 \quad (11)$$

由于 h_2 和 h_1 之间存在差异, 因此可以发现 u_2 和 u_1 之间也存在差异。通过上述公式的比较, 可以得出以下不等式:

$$h_{b2} - h_{b1} < h_{a2} - h_{a1} \quad (12)$$

$$u_{b2} - u_{b1} < u_{a2} - u_{a1} \quad (13)$$

结合流场仿真和推导结果可以发现, 微色谱柱内流速波动来源于通道有效宽度的波动, 提高通道有效宽度的均匀性是提高速度场均匀性的重要手段。

为了从数据方面研究 OSPC 结构相对 SPC 结构的优化效果, 定义了垂直于流动方向的最大速度差 ($\Delta V_{y_{MAX}}$)、子通道 a 中的最大速度差 ($\Delta V_{a_{MAX}}$) 以及子通道 b 中的最大速度差 ($\Delta V_{b_{MAX}}$)。其中, 将子通道 b 沿 Y 方向平移直至与子通道 a 重叠, 计算其在相同 Y 值处的流速之差为 ΔV_y , 一个周期内的 ΔV_y 最大值为 $\Delta V_{y_{MAX}}$ 。另外, 子通道 a 的同一 Y 值处, 一个周期内速度最大值和最小值之差为 ΔV_a , 计算子通道 a 的所有 Y 值的 ΔV_a 最大值即为 $\Delta V_{a_{MAX}}$ 。同理可得 $\Delta V_{b_{MAX}}$ 。计算结果如表 1 所示, 相对于 SPC 结构, 所设计的 OSPC 结构子通道之间的速度差以及每个子通道内的速度差均明显降低, 具有良好的流场均匀性。

Table 1. Maximum velocity difference between sub-flow channels and maximum velocity difference within sub-flow channels of two micro chromatographic column structures**表 1.** 两种微色谱柱结构子流道间最大速度差及子流道内最大速度差值

微色谱柱结构	子流道间最大流速差 ΔV_{yMAX}	子流道 <i>a</i> 内最大流速差 ΔV_{aMAX}	子流道 <i>b</i> 内最大流速差 ΔV_{bMAX}
SPC	0.8924	0.4224	0.3857
OSPC	0.0594	0.0712	0.0988

3.3. 压力场研究

微 GC 柱内的相对压力是设计时需要考虑的一个重要因素。通过微型 GC 的载气的体积流速由微型加热器的编程温度控制。如果压力补偿不充分, 载气流速将显著下降。另一方面, 微型 GC 内的高压会对微型泵的制造提出很高的要求, 并带来更高的功耗。对 SPC 和 OSPC 结构的压力场分布进行了模拟研究, 如图 6 所示。两种结构微色谱柱的降压速度基本相同, 在入口速度为 0.5 m/s 时, OSPC 结构和 SPC 结构的最大压力分别为 178 Pa 和 141 Pa。由于 OSPC 结构流道存在有效宽度的减小, 因此在可以接受的范围内压力有所上升。

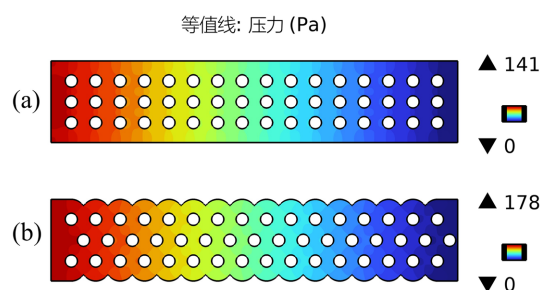


Figure 6. Pressure field diagrams of SPC structure and OSPC structure. (a) Pressure field diagram of SPC structure; (b) Pressure field diagram of OSPC structure

图 6. SPC 结构和 OSPC 结构的压力场云图。(a) SPC 结构压力场云图; (b) OSPC 结构压力场云图

4. 结论

优秀的微色谱柱流场均匀性有助于提高色谱分离效率。借助 COMSOL Multiphysics 仿真软件可以研究柱内流场分布, 模拟结果表明, 微色谱柱内流速波动来源于流道有效宽度的波动, 提高流道有效宽度的均匀性是提高速度场均匀性的重要手段。并提出了一种新型结构的半填充微气相色谱柱(OSPC), 与传统半填充柱结构(SPC)相比, 可以有效提高流场均匀性。当入口速度为 0.5 m/s 时, 垂直于流动方向的最大速度差从 0.8924 m/s 降低至 0.0594 m/s。子流道 a 中的最大速度差从 0.4224 m/s 降低至 0.0712 m/s, 子流道 b 中的最大速度差从 0.3857 m/s 降低至 0.0988 m/s。本文提出的结构和设计方法为新型微气相色谱柱的设计和制备提供了理论依据。

参考文献

- [1] Rocheleau, M.J., Tittley, M. and Bolduc, J. (2004) Measuring Residual Solvents in Pharmaceutical Samples Using Fast Gas Chromatography Techniques. *Journal of Chromatography B*, **805**, 77-86.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.02.018>

- [2] Adamska, K., Bellinghausen, R. and Voelkel, A. (2008) New Procedure for the Determination of Hansen Solubility Parameters by Means of Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1195**, 146-149. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.020>
- [3] Lima, E.M., Diniz, D.G. and Antoniosi-Filho, N.R. (2005) Development of a Gas Chromatography Method for the Determination of Isotretinoin and Its Degradation Products in Pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **38**, 678-685. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.02.015>
- [4] Marsili, R., Martello, S., Felli, M., Fiorina, S. and Chiarotti, M. (2005) Hair Testing for Delta9-THC-COOH by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry in Negative Chemical Ionization Mode. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19**, 1566-1568. <https://doi.org/10.1002/rcm.1949>
- [5] Savel'Eva, E.I., Gustyleva, L.K., Orlova, O.I., Khlebnikova, N.S., Koryagina, N.L. and Radilov, A.S. (2014) Modern Methods for Identification and Quantitative Determination of Organophosphorus Chemical Warfare Agents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **87**, 1003-1012. <https://doi.org/10.1134/S1070427214080011>
- [6] Milton, M.J.T., Harris, P.M., Brown, A.S. and Cowper, C.J. (2009) Normalization of Natural Gas Composition Data Measured by Gas Chromatography. *Measurement Science and Technology*, **20**, Article ID: 119801. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/11/119801>
- [7] Sony, T., Sridhar, L., Sai Sachin, L., Lakshmi, V. and Prabhakar, S. (2018) Mass Spectral Studies of N-Oxides of Chemical Weapons Convention-Related Aminoethanols by Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Silylation. *European Journal of Mass Spectrometry (Chichester)*, **24**, 442-453. <https://doi.org/10.1177/1469066718805233>
- [8] Leermakers, M., Nguyen, H.L., Kurunzi, S., Vanneste, B., Galletti, S. and Baeyens, W. (2003) Determination of Methylmercury in Environmental Samples Using Static Headspace Gas Chromatography and Atomic Fluorescence Detection after Aqueous Phase Ethylation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **377**, 327-333. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2116-6>
- [9] Lindahl, R., Claesson, A.S., Khan, M.A. and Levin, J.O. (2011) Development of a Method for the Determination of Naphthalene and Phenanthrene in Workplace Air Using Diffusive Sampling and Thermal Desorption GC-MS Analysis. *The Annals of Occupational Hygiene*, **55**, 681-687.
- [10] Ratola, N., Lacorte, S., Alves, A. and Barcelo, D. (2006) Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pine Needles by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Comparison of Different Extraction and Clean-Up Procedures. *Journal of Chromatography A*, **1114**, 198-204. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.110>
- [11] Terry, S.C., Jerman, J.H. and Angell, J.B. (2005) A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **26**, 1880-1886. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791>
- [12] Zampolli, S., Elmi, I., Stürmann, J., Nicoletti, S., Dori, L. and Cardinali, G.C. (2005) Selectivity Enhancement of Metal Oxide Gas Sensors Using a Micromachined Gas Chromatographic Column. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **105**, 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.06.036>
- [13] Yuan, H., Du, X., Li, Y. and Jiang, Y. (2016) Mems-Based Semi-Packed Gas Chromatography Column with Wavy Channel Configuration. 2016 *IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)*, Paris, 18-22 July 2016, 283-286. <https://doi.org/10.1109/3M-NANO.2016.7824930>
- [14] Chen, B., Feng, F., Zhao, Y., Liu, Q., Zhao, B., Li, L., Zhou, H. and Li, X. (2021) Microfabricated Semipacked Gas Chromatography Columns Embedded High Density Elliptic Cylindrical Posts. 2021 *IEEE 34th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Gainesville, 25-29 January 2021, 799-801. <https://doi.org/10.1109/MEMS51782.2021.9375154>
- [15] Chan, R. and Agah, M. (2019) Semi-Packed Gas Chromatography Columns with Density Modulated Pillars. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **28**, 114-124. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2881532>
- [16] Zhao, Y., Chen, B., Liu, Q., Li, X., Zheng, D. and Feng, F. (2021) Micro Gas Chromatographic Columns with Metal-Organic Frameworks As Stationary Phase. 2021 *IEEE 34th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Gainesville, 25-29 January 2021, 1034-1035. <https://doi.org/10.1109/MEMS51782.2021.9375377>
- [17] Sun, J., Cui, D., Chen, X., Zhang, L., Cai, H. and Li, H. (2013) Fabrication and Characterization of Microelectromechanical Systems-Based Gas Chromatography Column with Embedded Micro-Posts for Separation of Environmental Carcinogens. *Journal of Chromatography A*, **1291**, 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.022>
- [18] Han, B., Wu, G., Huang, H., Liu, T., Wang, J., Sun, J. and Wang, H. (2019) A Semi-Packed Micro GC Column for Separation of the NAFLD Exhaled Breath VOCs. *Surface and Coatings Technology*, **363**, 322-329. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.049>
- [19] Deemter, J.J.V., Zuiderweg, F.J. and Klinkenberg, A. (1995) Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography. *Chemical Engineering Science*, **50**, 3869-3882. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81813-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81813-6)
- [20] Poppe, H. (2002) Mass Transfer in Rectangular Chromatographic Channels. *Journal of Chromatography A*, **948**, 3-17.

-
- [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01372-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01372-3)
- [21] Liu, H. and Randon, J. (2021) Behavior of Micro Pillar Array Column in High Pressure Gas Chromatography *Journal of Chromatography A*, **1656**, Article ID: 462551. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462551>
- [22] Alfeeli, B., Narayanan, S., McMillan, M., Hirtenstein, D., Rice, G. and Agah, M. (2011) The Effect of Pillar Array in Semi-Packed Micro Gas Chromatography. *SENSORS*, 2011 *IEEE*, Limerick, 28-31 October 2011, 1097-1100. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2011.6127373>
- [23] Lee, J. and Lim, S.H. (2019) Development of Open-Tubular-Type Micro Gas Chromatography Column with Bump Structures. *Sensors (Basel)*, **19**, Article No. 3706. <https://doi.org/10.3390/s19173706>
- [24] Chen, B., Feng, F., Zhao, Y., Liu, Q., Zhao, B., Li, L., Zhou, H. and Li, X. (2022) A Semi-Packed Gas Chromatography Column with High-Density Elliptic Cylindrical Posts. *Journal of Chromatography A*, **1662**, Article ID: 462725. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462725>