

УДК 681.142.4

АВТОМАТИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА БАЗЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ УПРАВЛЯЮЩЕЙ ЭЦВМ

В.А. Алексеев, В.Ф. Коллегов, В.А. Львов, Б.А. Малеванный

В настоящее время газовая хроматография как средство высокоэффективного анализа сложных смесей химических веществ самого различного состава находит широкое применение во многих областях промышленности и научных исследований. Например, до 60% химических лабораторий США используют ее в своей работе [1].

Специальный прибор — хроматограф, предназначенный для разделения смеси веществ на отдельные ее компоненты, имеет в качестве основного узла так называемую хроматографическую колонку, скорость прохождения через которую различна для разных компонент смеси. Благодаря такому свойству колонки на ее выходе получают разделенные по времени компоненты, причем распределение массы каждой компоненты по длине колонки (а следовательно, и по времени выхода из нее) близко к нормальному закону. По выходе из колонки разделенные компоненты поступают в измерительное устройство — детектор хроматографа. Наиболее распространенные в настоящее время детекторы дифференциального типа преобразуют концентрацию или массовую скорость проходящего через него вещества в уровень напряжения постоянного тока. Это напряжение подается на измерительный усилитель, сигнал с которого, привязанный к реальному времени, несет основную хроматографическую информацию. Примерный вид хроматограммы приведен на рис. 1.

Каждая из компонент смеси представлена на хроматограмме своим пиком напряжения; время выхода максимума пика зависит от химического состава компоненты, а высота каждой точки пика про-

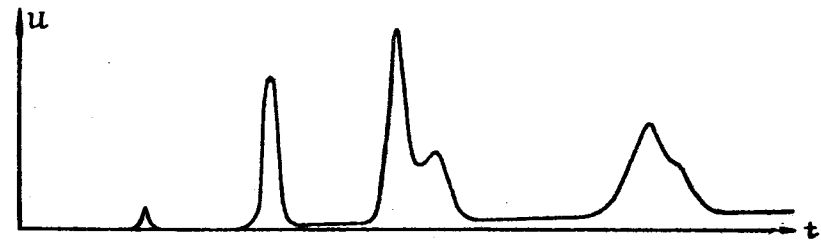


Рис. 1. Примерный вид хроматограммы.

порциональна концентрации или массовой скорости вещества, проходящего в данный момент времени через детектор. Таким образом, общее количество вещества, принадлежащего одному пику, будет пропорционально площади этого пика. Процентное содержание в смеси каждой из компонент можно вычислить как отношение площади под соответствующим пиком к суммарной площади хроматограммы.

Помимо описанного выше основного процесса обработки хроматограммы имеется еще ряд дополнительных задач, таких как фильтрация шумовых помех; учет дрейфа нулевой линии; разделение слившихся пиков; приведение измерений, сделанных на разных пределах усилителя, к одному масштабу; учет различной чувствительности детектора к разным компонентам и т.д.

Необходимость решения всех этих задач делает обработку хроматограммы довольно трудоемкой, при этом задача расчета неполностью разделенных пиков вручную не может быть решена однозначно, и точность анализа существенно зависит от искусства расшифровщика. Описанные в литературе [2] методы приближенного ручного вычисления площади отдельного пика на практике дают погрешность порядка 10%. Неполностью разделенные пики, как правило, почти не поддаются ручной обработке, а их наличие вносит дополнительную ошибку в вычисление суммарной площади хроматограммы. Кроме того, время ручного анализа сложных хроматограмм может превысить время их получения, и преимущества хроматографии как инструмента экспресс — анализа не могут быть полностью использованы.

Большинство существующих в настоящее время методов автоматизации анализа хроматографической информации предусматривают ввод сигналов с детектора в реальном времени непосредственно в специализированные вычислительные устройства типа интеграторов [3]. Специализированные машины, отличающиеся простотой и относительной доступностью, позволяют в значительной степени повысить эффективность анализа хроматографической информации. Однако каждая такая машина способна обслуживать одновременно не более одного работающего хроматографа; к тому же на специализированных машинах затруднено решение задач разделения слившихся пиков, учета дрейфа нулевой линии, опознавание компонент по времени выхода и т.п.

Широкие возможности открываются при использовании для этих целей универсальных ЭЦВМ [1,4], на которых можно не только провести исчерпывающий анализ хроматографической информации, но и получить окончательный результат, оформленный в виде отчетного документа с указанием процентного содержания компонент и их наименования, а также времени анализа, номера хроматографа и других необходимых справочных сведений. Одна универсальная ЭЦВМ, обладающая достаточной вычислительной мощностью, может одновременно обслуживать десятки хроматографов, а также активно воздействовать на хроматографический процесс, например программно управлять температурой колонки, скоростью потока газа, сбором компонент в отдельные емкости и т.п. Универсальные ЭЦВМ, снабженные устройствами связи с физическими объектами в реальном времени (УСО), получили название управляющих вычислительных машин (УВМ) [5].

В настоящее время в Сибирском отделении АН СССР Институтом математики совместно с Новосибирским институтом органической химии проведена экспериментальная работа по автоматизации регистрации и анализа хроматографической информации на базе УВМ "Днепр-1". Блок-схема экспериментального комплекса представлена на рис. 2. Измерительная аппаратура находится в Институте органической химии, УВМ — в Институте математики. Подобное решение избавляет химиков-аналитиков от необходимости приобретения и эксплуатации собственных средств вычислительной техники на первых этапах исследования возможностей системы; с другой стороны, при такой организации работы машина в дальнейшем может быть стандартным образом и с минимальными затратами подключена к большому количеству хроматографов, удаленных от машинного зала на расстояние до нескольких километров.

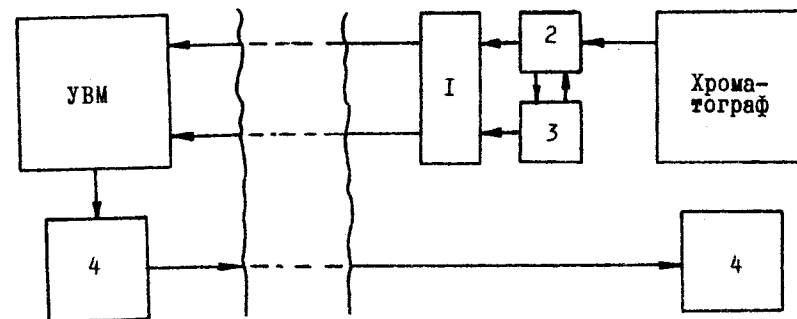


Рис. 2. Блок-схема экспериментального комплекса.
I — согласующее устройство; 2 — измерительный усилитель;
3 — автоматический переключатель диапазона измерений; 4 — телетайпы.

Хроматограф снабжен усилителем с автоматическим переключением измерительных шкал. Переключение шкал производится всякий раз, когда сигнал выходит за предел установленного диапазона; всего имеется 10 пределов измерения, перекрывающих в сумме диапазон $10^4 + 10^6$ в зависимости от типа используемого детектора. В качестве измерительного усилителя используется самописец типа ЭПП с дополнительным реохордом для дистанционной передачи показаний; линиями связи служат специально выделенные для этого эксперимента линии городской телефонной сети. Согласующее устройство предназначено для кодирования номера предела измерения уровнем напряжения постоянного тока и для питания дополнительного реохорда высокостабильным напряжением. Таким образом, информация об амплитуде сигнала детектора поступает в УВМ по двум каналам в виде напряжения постоянного тока. Для привязки процесса к реальному времени в УВМ имеются встроенные электронные часы. Результаты анализа, выданные из УВМ на перфоленту в международном телеграфном коде, передаются по линии связи на рулонный телетайп, где печатаются в виде цифро-буквенного сообщения как обычная телеграмма. Для передачи результатов используются абонентские телетайпы; кроме того, имеется прямая

телефонная связь между машинным залом и хроматографической лабораторией.

Перед началом хроматографического анализа оператору УВМ сообщаются с хроматографической установки необходимые данные о предстоящем процессе (эффективность колонки, необходимая величина порога и т.п.), которые заносятся в память УВМ до запуска программы регистрации. В соответствии с алгоритмом программы регистрации информация, получаемая УВМ от хроматографической установки, после предварительной обработки регистрируется в памяти машины, а по окончании хроматографического процесса подвергается анализу. Такая последовательность регистрации и анализа удобна для отработки методов анализа хроматограмм, так как она обеспечивает взаимозаменяемость методов и не накладывает ограничений на сложность их алгоритмов.

При приеме хроматографической информации в реальном времени производится приведение сигнала к одному диапазону в соответствии с номером шкалы. Приведенный сигнал анализируется на наличие пика или группы слившихся пиков с целью исключения малоинформативных участков хроматограммы. Для выявления отдельных пиков и групп регистрация ведется по порогу или по производной сигнала. В первом случае в память УВМ записываются лишь сигналы с амплитудой выше порогового значения. В случае выявления пика по производной считается, что началу пика соответствует превышение второй производной сигнала некоторого заданного значения. Конец пика или группы пиков при этом фиксируется по достижению сигналом уровня дрейфа. Для более точного вычисления второй производной принятый сигнал усредняется по пятидесяти-ста замерам в каждой точке времени. В случае выделения пиков по порогу дрейф принимается постоянным на всей хроматограмме; в случае выявления пиков по производной сигнала дрейф во время выхода пика или группы пиков учитывается как постоянная величина, зафиксированная до начала выхода пика.

Хроматографическая информация, пройдя вышеуказанные преобразования, хранится в памяти УВМ в виде таблицы данных, где каждому значению амплитуды сигнала (ординате) соответствует свое значение времени (абсцисса). Объем таблицы данных линейно зависит от частоты выборки значений хроматографической информации, которая определяется требуемой точностью конечных результатов анализа.

Известно [6], что ширина пика при изотермическом режиме равна

$$\omega_p = 4 \sqrt{n}, \quad (1)$$

где ω_p - ширина пика в единицах;

v - относительная единица, характеризующая объем газа, равный эффективному объему тарелки;

n - общее число тарелок колонки.

Легко получить [6] связь v и t , где t - реальное время:

$$v = t \frac{n}{t_{max}}; \quad (2)$$

здесь t_{max} - момент времени выхода максимума пика. Следовательно, ширина пика в единицах времени выразится как

$$\omega_t = \frac{4t_{max}}{\sqrt{n}}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что ширина пика зависит от его временного положения на хроматограмме. Поэтому при машинном анализе разумно ввести линейное во времени увеличение периода выборки значений хроматографической информации; тогда независимо от временного положения пика, число опросов, приходящихся на него, будет постоянным. Исходя из этого, интервал времени между соседними выборками рассчитывается по формуле

$$t_{инт} = \frac{4t_{тек}}{N\sqrt{n}}, \quad (4)$$

где $t_{инт}$ - интервал выборки;

$t_{тек}$ - текущее время;

N - заданное число выборок на один пик.

Число N определяется методикой анализа хроматограммы и обычно лежит в пределах $10^1 + 10^2$.

Количество выборок m на интервале времени хроматограммы от t_1 до t_2 можно определить путем интегрирования (4):

$$m = f\left(\frac{1}{t_{инт}}\right) = \frac{N\sqrt{n}}{4} (\ln t_2 - \ln t_1). \quad (5)$$

Таким образом, таблица данных строится с переменным шагом по абсциссе. Абсциссы, соответствующие концам пиков или групп, а также концу всей хроматограммы, маркируются специальными служебными метками.

При анализе таблицы данных вычисляются площади отдельных пиков и групп пиков и исследуется количество пиков в группе. Слившиеся пики разделяются на основании анализа положения максимумов, минимумов и точек перегиба, присутствующих в группе. Кажущееся время удерживания каждого пика определяется как разность абсцисс, соответствующих максимуму исследуемого пика и максимуму первого пика (воздуха) хроматограммы. В конце анализа вычисляются процентные содержания компонент в смеси (без учета ко-

эффицентов чувствительности детектора), и результаты анализа программно выдаются на печатающее устройство УЗМ "Днепр-1". При выдаче таблицы приняты сокращения: ДАТА - день проведения анализа (число- месяц - год); Н ХР - номер хроматографа; Н АН - номер анализа; ВРЕМЯ - время удерживания в сек. $\cdot 10^2$; ПЛЩ - площади под пиками в вольт $\cdot$ мсек; ПРОЦ - процентное содержание компонент в смеси в $\% \cdot 10^4$. Пример таблицы, полученной таким образом для одного из экспериментов, показан на рис. 3.

ДАТА	Н ХР	Н АН	ВРЕМЯ	ПЛЩ	ПРОЦ
1501 1969	0001	0012	0005804	0001214	0034097
			0000130	0011166	0312755
			0000244	0007808	0218751
			0001443	0000017	0000533
			0003314	0002052	0057541
			0003634	0001001	0028087
			0004529	0002193	0061496
			0004875	0001195	0033505
			0006201	0002701	0075675
			0006695	0000841	0023632
			0010019	0003916	0109667
			0010576	0001578	0044230

Рис. 3. Изображение таблицы результатов машинного анализа хроматограммы.

Проведенные эксперименты показали эффективность созданной системы и удобство пользования ею. Вычислительная мощность УЗМ "Днепр-1" позволяет расширить возможности системы - например, вести одновременно прием одной хроматограммы и обработку другой либо совместить во времени прием и анализ информации с одного хроматографа. Последнее свойство позволит использовать систему для сбора компонент в различные емкости или для управления химическим процессом в реальном времени, когда хроматограф в качестве датчика включен в цепь обратной связи.

Л и т е р а т у р а

1. Ira LICHTENSTEIN. Computer automation of Chromatographic Data Processing. - IREX International Convention Record, part 3, 1966.
2. ЮГОМОЛОВ В.И., МИНАЧЕВ Х.М., РОМАНОВА Н.В. Экспериментальная проверка некоторых методов расчета хроматограмм.

Сборник статей "Газовая хроматография", выпуск I, М., 1964.

3. Analysis and Data Logging of Gas Chromotography Data by Means of a Digital Integrator. Application Note 12E. Take-da Riken Industry Co., Ltd. Bulletin No APN-12E821, June 1968.
4. P.P.BRIGGS. Computer-Controlled Chromatographs. - Control Engineering, 1967, N 9.
5. Б.Н. МАЛИНОВСКИЙ. Цифровые управляющие вычислительные машины и автоматизация производства. М., Машгиз, 1963.
6. А. КЕЙЛЕМАНС. Хроматография газов, М., ИЛ., 1959 г.

Поступила в редакцию
26 марта 1969 г.