

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК:543, 544

УВЕЛИЧЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ВВОДЕ АДсорБТИВА ШПРИЦЕМ НА КОЛОНКУ БЕЗ АДсорБЕНТА

© 2024 г. А. В. Ларин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

e-mail: larin@phychе.ac.ru.

Поступила в редакцию 28. 02. 2024 г.

После доработки 24. 06. 2024 г.

Принята к публикации 26. 06. 2024 г.

Проведен эксперимент по вводу шприцем метана при разных скоростях потока гелия на хроматографической колонке, свободной от адсорбента. Обнаружено, что формируемые при этом входные сигналы удовлетворительно описываются уравнением кривой элюирования, являющимся корректным решением прямой задачи линейной динамики адсорбции. На отдельном примере показано, что входные сигналы при одной скорости потока весьма хорошо совпадают друг с другом. Вычислены центры тяжести левой и правой от максимума частей входного сигнала, что значительно расширяет его информативность.

Ключевые слова: колонка без адсорбента, ввод шприцем, метан, поток гелия, входной сигнал, аппроксимация, уравнение кривой элюирования, центр тяжести

DOI: 10.31857/S0044453724120212, **EDN:** EMZPLK

Описание входного сигнала при его вводе шприцем в хроматографии является не только актуальной, но в некоторых случаях и практически важной задачей. Рассмотрим кратко вопросы, связанные с этой проблемой и описанные ранее в [1]. В [2] указывается, что входной сигнал обычно задается δ -функцией Дирака, но возможны и другие формы. В [3] входной импульс представлен прямоугольником, рядом прямоугольников, синусоидой. Но основным успехом ознаменовался подход [4], возникший вскоре после открытия метода моментов. В этой работе [4] входной сигнал задавался в интервале времени $0 \leq t \leq T$ прямоугольной, экспоненциальной и другими функциями. Были получены решения для центра тяжести и второго центрального момента входного сигнала, которые позднее были несколько дополнены. Например, в [1] найдено решение для функции, задаваемой произвольным треугольником.

Главное заключается в том, что в [4] получено доказательство аддитивности вклада входного сигнала в общее удерживание и размытие выходной кривой элюирования. Не смотря на успехи такого подхода, применительно при вводе адсорбтива с помощью крана-дозатора в газовой хроматографии или путем переменного движения потока в жидкостной хроматографии, его нельзя использовать

для описания входного сигнала при вводе адсорбтива шприцем.

Для математического описания входного сигнала в [5] было предложено использовать симметричную функцию Гаусса, которая и является решением для кривой элюирования в теории тарелок. Подходя сегодня к выбору функции для описания входного сигнала рассмотрим другой вариант. В [6] была изучена кинетика адсорбции метана на металлоорганическом каркасе с использованием метода моментов. Необходимые моменты вычисляли как разность моментов, полученных на колонке с адсорбентом, с моментами, полученными на колонке, свободной от адсорбента. Было обнаружено, что форма пика для колонки без адсорбента весьма близка форме пика на колонке с адсорбентом. Из полученных в [6] результатов следует, что искомая форма входного сигнала может соответствовать кривой элюирования, описывающей эксперимент в модели слоя равновесной адсорбции в случае малых значений эффективности. Именно эта функция используется в настоящей работе для описания входного сигнала при его вводе шприцем.

Не менее важной проблемой при описании входного сигнала является его воспроизводимость. Всем известно, что при “мгновенном” вводе адсорбтива шприцем полученный сигнал является весьма воспроизводимым по времени выхода своего

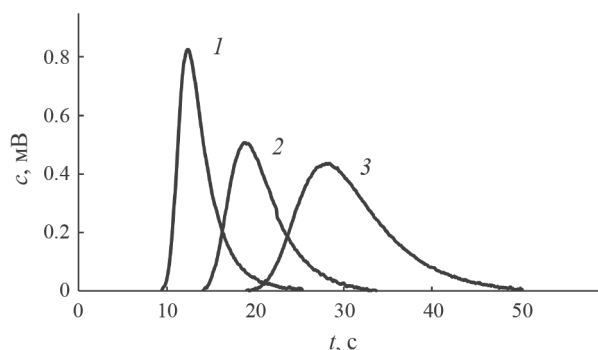


Рис. 1. Кривые входного сигнала при разных скоростях подвижной фазы, см³/мин: 1 – 31.6, 2 – 20.48 и 3 – 13.76.

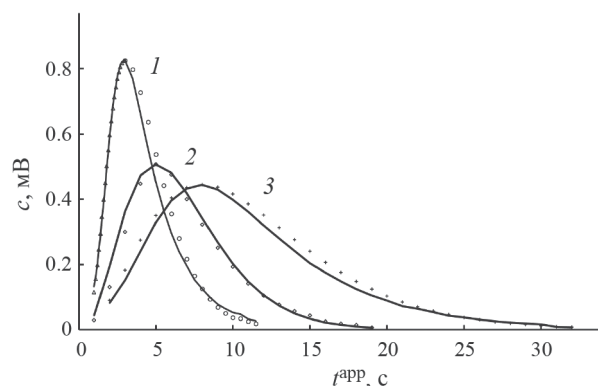


Рис. 2. Кривые входного сигнала, представленные на рис. 1 (обозначения те же), но в координатах времени t_R^{app} (сплошные кривые) в сравнении с их аппроксимациями (символы).

максимума. Такую же воспроизводимость хотелось бы получить и для формы входного сигнала, что ранее системно не делалось.

Целью работы явилось экспериментальное и теоретическое подтверждение возможности описания сигнала при его вводе шприцем уравнением модели слоя равновесной адсорбции и оценка воспроизводимости такого сигнала в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проведен на хроматографе “Цвет-100” (РФ), укомплектованном детектором по теплопроводности. Сигнал детектора фиксировался в цифровом виде с частотой 0.1 с посредством программы Мультихром 1.7 (ООО Амперсенд, РФ).

Использовалась U-образная стеклянная колонка с внутренним диаметром 4 мм. Формирование входного сигнала метана (“ч.”), вводимого

шприцем, изучено при трех скоростях газа-носителя гелия (“в.ч.”) в интервале от 14 до 32 см³/мин. Температура опыта была равна $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Величина пробы метана составляла 0.1 ± 0.03 см³. Экспериментальные кривые представлены на рис. 1. Измеренный “мертвый” объем колонки, свободной от адсорбента, составляет 6.4 ± 0.1 см³.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для описания входного сигнала, формируемого при вводе шприцем, взята функция, описывающая кривые элюирования в модели слоя равновесной адсорбции [7] и имеющая следующий вид

$$c_n(t)/c_0 = \exp(-bt)(bt)^{n-1}/(n-1)!, \quad (1)$$

где $c_n(t)$ — кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ — относительная длина (эффективность) слоя адсорбента, которая может быть выражена действительными числами [8], L — абсолютная длина слоя адсорбента, L_e — эффективная кинетическая константа модели, t — время, c_0 — максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, $b = u/\Gamma L_e$, u — линейная скорость элюента, Γ — константа Генри.

Для аппроксимации экспериментальных кривых, получаемых на колонке без адсорбента, на основе уравнения (1), был разработан алгоритм и написана программа с использованием языка QBasic. Линеаризация функции (1) затруднительна и для вычисления квадратов ошибки, а затем и коэффициента корреляции (соответствия) было использовано модифицированное уравнение для остаточной дисперсии из моделей регрессионного анализа [9] в виде

$$S^2 = 1 - \frac{1}{(N-2)} \sum_{i=1}^N [(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{app}}) / y_i^{\text{exp}}]^2, \quad (2)$$

где N — число сравниваемых значений, y_i^{exp} — экспериментальная концентрация, фиксируемая на момент времени t_i и y_i^{app} — расчетная величина концентрации по уравнению (1) на тот же момент времени.

Аппроксимация экспериментальных входных сигналов, полученных при разных скоростях потока, представлена на рис. 2.

Для изучения воспроизводимости входных сигналов, вводимых шприцем, проводилось сравнение одного из экспериментов, которое показано на рис. 3.

Вычисление центров тяжести кривых, полученных экспериментально при введении адсорбтива на колонке без адсорбента, проводили в соответствии с [10]. Центры тяжести левой t_{cl} и правой t_{cr} частей от максимума кривой входного сигнала даны в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовой хроматографии для определения “мертвого” объема обычно используется ввод шприцем не менее трех–пяти раз. Это связано с ошибками фиксации времени или скорее с разницей самого ввода шприцем и началом пуска времени, что обусловлено субъективными факторами. Экспериментальные входные сигналы, полученные при трех скоростях газа-носителя, представлены на рис. 1. Кривые, выражающие эти сигналы, носят обычный характер: при уменьшении скорости подвижной фазы величины их максимумов уменьшаются, а время удерживания возрастает.

Для аппроксимации кривых, показанных на рис. 1, нами выбрана функция (1), которая является решением прямой задачи для линейной хроматографии (уравнением кривой элюирования), а также модифицированным уравнением подынтегрального выражения гамма-функции Эйлера. Впервые серьезный анализ особенностей функции (1) был проведен на основе численных решений в работе [11], в которой было показано, что времена выхода максимумов кривых элюирования линейно зависят от n , но сама зависимость исходит не из начала координат, а из $n = 1$. В [12] анализировалось корректное решение прямой задачи на основе материального баланса теории тарелок и было показано, что для времен выхода максимумов верна зависимость

$$t_R = (n - 1)/b, \quad (3)$$

где t_R — исправленное время удерживания или время выхода максимума пика.

Именно это уравнение (3) также было использовано для предполагаемой аппроксимации входного сигнала. Уравнение (1) содержит независимые переменные концентрацию и время и две константы n и b . Этих констант явно недостаточно для аппроксимации, вследствие чего была введена весьма важная постоянная (t_R^{app}), позволяющая эффективно аппроксимировать входные сигналы.

Представленные на рис. 1 кривые на первом этапе аппроксимировались относительно времени t_R^{app} . Для скорости 31.6 см³/мин при произвольных величинах постоянных, а затем и при подключении к вычислениям наименьшей ошибки константы n^{app} было определено значение t_R^{app} , равное 3.0 с. Далее, в связи с получаемыми результатами, раздельно были проведены аппроксимации участков кривой входного сигнала для ее левой и правой от максимума частей. Для левой части кривой, аппроксимация которой проводилась с шагом выборки опытных значений, равным 0.1 с, $n^{\text{app}} = 5.5$, $S^2 = 0.9988$. Для правой части кривой при аппроксимации с шагом 0.5 с эти же величины равны: $n^{\text{app}} = 3.55$, $S^2 = 0.9575$.

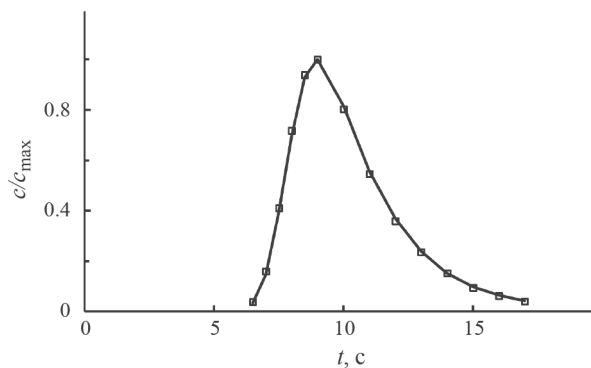


Рис. 3. Сравнение двух кривых входного сигнала, нормированных и измеренных при скорости подвижной фазы 31.6 см³/мин с абсолютными значениями максимумов, мВ: 1 — сплошная линия (0.82) и 2 — символы (1.01...).

Таблица 1. Значения вычисленных методом моментов центров тяжести кривых входного сигнала при вводе метана шприцем в поток гелия на колонку без адсорбента

Скорость ПФ, см ³ /мин	31.6	20.48	13.76
Центр тяжести левой части кривой, с	−0.87	−1.23	−2.23
Центр тяжести правой части кривой, с	2.71	3.27	5.64

Для двух меньших скоростей шаг выборки экспериментальных значений составлял 1 с, а кривые входного сигнала аппроксимировались в целом, т.е. без разделения кривой на левую и правую часть. Для скорости 20.48 см³/мин величина $t_R^{\text{app}} = 5$ с, $n^{\text{app}} = 4$ и $S^2 = 0.963$. Для скорости 13.76 см³/мин получено: $t_R^{\text{app}} = 8$ с, $n^{\text{app}} = 3.5$ и $S^2 = 0.9818$.

С учетом того, что вычисления проведены в тех интервалах интегрирования, когда ошибка вычисления центра тяжести кривой элюирования не превышает 1% [13], полученная аппроксимация может считаться весьма удовлетворительной. Кроме того, более точное представление переменных t_R^{app} , b и n^{app} или анализ аппроксимации с помощью подобных (1) функций, например, распределения Пуассона, может только улучшить полученные результаты. А главной проблемой при этом является воспроизводимость формы входного сигнала. Эти результаты даны ниже.

Проведено сравнение двух экспериментальных кривых, полученных при вводе метана при скорости 31.6 см³/мин. Для первой и второй кривой разница времен удерживания составляла 0.1 с,

а величины максимумов кривых равнялись 0.82... и 1.01... мВ для первой и второй кривой, соответственно. Времена удерживания были совмещены на произвольное время 9 с, а сами экспериментальные значения концентраций каждой кривой поделены на их максимальные значения и представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что обе кривые весьма хорошо совпадают. Расчет по уравнению (2) дает $S^2 = 0.9975$, что свидетельствует о весьма высоком совпадении двух результатов. Можно утверждать, что ввод адсорбтива шприцем является воспроизводимым.

Результаты представленные на рис. 1, использовались при расчетах центров тяжести кривых методом моментов отдельно для правой t_{cr} и левой t_{cl} от максимума их частей. Интервалы интегрирования были выбраны таким образом, чтобы точность вычисления была равна не менее 1% [13]. Максимумы всех кривых при этом были совмещены с временем $t = 0$. Результаты собраны в табл. 1.

Данные табл. 1, свидетельствуют о том, что расчетные значения центров тяжести кривых входного сигнала или его цифровые характеристики достаточно плавно зависят от скорости подвижной фазы А вот их абсолютные значения в большей степени различаются между собой. Рассчитанные отношения $|t_{cl}/t_{cr}|$ мало зависят от уменьшения скорости и равны 0.24, 0.27 и 0.28 соответственно. Дальнейшее исследование должно быть сосредоточено на поиске взаимосвязи строения хроматографической системы и его влияния на значения центра тяжести и второго центрального момента. В целом, следует шире использовать вариант разработанной программы [14], моделирующей процессы динамики адсорбции при различных начальных условиях.

Таким образом, путем экспериментальных исследований и численного моделирования формирования входного сигнала на колонке без адсорбента показано следующее. Входной сигнал является воспроизводимым и весьма удовлетворительно

описывается функцией, являющейся корректным решением дифференциального уравнения материального баланса для кривой элюирования. Намечены направления дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН (№ 12201130052-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин А.В. // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 411.
2. Giddings J.C. // Dynamics of Chromatography. Part I. Principles and Theory. N.Y.: Marcel Dekker, 1965.
3. Reilley C.N., Hildebrand G.P. Ashley J.W. Jr. // Anal. Chem. 1962. V. 34. P. 1198.
4. Sternberg J.C. // In Advances in chromatography. V. 2. J.C. Giddings, R.A. Keller Editors. New York: Marcel Dekker, 1966. P. 205.
5. Guiochon G. // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 399.
6. Ларин А.В., Притчард К.Е. // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 405.
7. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
8. Ларин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 367.
9. Фастовец Н.О., Попов Н.А. // Математическая статистика. М. 2012. С. 99.
10. Kucera E. // J. Chromatogr. 1965. V.19. P. 267.
11. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1212.
12. Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638.
13. Дмитриенкова А.Г. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 563.
14. Larin A.V. // Proc. 5th CAC. V. 1. EFCE Publ. ser. 1989. № 74. P. 152.