Таким образом, предложен алгоритм расчета массопередачи между фазами, гарантирующий сохранение баланса по его массе при движении распределяемого пика по длине колонны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренкеева Д.Т. Математическое моделирование газо-жидкостных хроматографических процессов с учетом нестационарных граничных условий методом инвариантного погружения: I часть. – ММПТ, 2006, №2, с. 421-425.

2. Grushka E. Chromatographic peak shapes. There is origin and dependence on the Experimental parameters. – J. of Phys. Chem., 1992, v. 76, № 18, p. 2586-2593.

Түйіндеме

Хроматографиялық колоннаның ұзына бойымен таралатын шыңның қозғалысы кезінде масса бойынша баланстың сақталуын қамтамасыз ететін хроматографиялық процестің фазалары арасындағы массаберілуді есептеу алгоритмі ұсынылған.

Resume

An algorithm for calculating the mass transfer between phases developing chromatographic process that guarantees maintaining the balance of its weight when moving the spreading of the peak along the length of the chromatographic column.

УДК 519.6:517.9

МОДИФИКАЦИЯ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ ГАУССОВСКОЙ КРИВОЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОРМЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА ПО ЕГО МОМЕНТАМ

Д.Т. Куренкеева, А.Т. Кенжебаева

Жамбылский Гуманитарно-технический университет

Восстановление формы хроматографических пиков по их моментам производится как при численном моделировании процесса, так и при автоматизации количественного хроматографического анализа на основе предсказания формы хроматографических пиков индивидуальных компонентов. В первом случае эта задача возникает как этап сведения

исходной системы уравнений в частных производных к задаче Коши [1], и поэтому должна решаться при расчете системы дифференциальных уравнений, описывающей проявительный хроматографический процесс [2], многократно на каждом шаге интегрирования системы ОДУ. Во втором случае восстановление хроматографической кривой является этапом получения оригинала при решении исходной системы линейных уравнений в частных производных методом Лапласа [3]. При этом сама исходная система решается многократно.

Наиболее точным методом восстановления кривой по моментам до третьего порядка является [4] аппроксимация хроматографических пиков асимметрической Гауссовской кривой:

$$f_A(t) = \frac{A^* \sigma_G \sqrt{2}}{\tau} e^{\left(\frac{\sigma_G}{\tau}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} + \frac{t_G}{\tau} - \frac{t^2}{\tau}} \times$$

$$\times \left[1 + erf\left(-\left(\frac{\sigma_G}{\tau}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} + \frac{t_G}{\tau} \right) \cdot \frac{\tau}{\sigma_G \sqrt{2}} - \frac{t^2}{\sigma \sqrt{2}} \right], \qquad (1)$$

где $f_A(t)$ и A^* - соответственно профиль и амплитуда пика; σ_G, τ, t_G - параметры модели.

Недостатком данного метода аппроксимации пика является накладываемое ограничение на коэффициенты асимметрии (R_3). По условию, коэффициент асимметрии должен быть меньше двух $|R_3) < 2$ для асимметрической гауссовской кривой. В то же время областью допустимых значений асимметрической Гауссовской кривой является не вся числовая ось, поэтому при $|R_3| \approx 0$ формула (1) плохо восстанавливает исходную кривую, а при $R_3 = 0$ она не работоспособна.

Предлагается использовать следующую формулу для аппроксимации формы хроматографической кривой:

$$f(t) = \begin{cases} G(t) & , \; nnpu |R_3| < 0.02 \\ \left(1 - 1/|R_3|\right) \cdot G(t) + \left(1/|R_3|\right) \cdot f_A(t) & , \; nnpu 0.02 \le |R_3| \le 0.2 \\ f_A(t) & , \; n \;\; n\, |R_3| > 0.2 \end{cases}, \qquad (2)$$

где $G(t)=\frac{m_t}{\sigma_t\cdot\sqrt{2\pi}}\cdot e^{-\frac{1}{2}\cdot\frac{(t-M_t)^2}{\sigma_t}}$ - кривая Гаусса; m_t, M_t, σ_t- параметры модели (нулевой, первый моменты и дисперсия кривой); $f_A(t)$ - асимметрическая гауссовская кривая.

Данная формула учитывает то, что $f_A(t)$ не восстанавливает форму пика при $|R_3|<0.02$, а при $|R_3|<0.2$ дает практически симметричные пики. Можно легко вычислить производные и моменты комбинированной формулы $G(t)+f_A(t)$, что является преимуществом предлагаемой формулы.

Таким образом, разработан способ восстановления по инвариантам процесса зависимостей от продольной координаты концентраций разделяемого компонента (сорбента) в подвижной (газовой) фазе и неподвижной (жидкой) фазе. Восстановление производится с точностью до третьего момента и позволяет описывать как симметричные, так и имеющие хвосты хроматографические пики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрищев С.Д. Сведение к задаче Коши математической модели неравновесной газо-жидкостной хроматографии. – Тр. МХТИ, 1986, вып. 140, с. 145-147.

2. Куренкеева Д.Т. Математическое моделирование газо-жидкостных хроматографических процессов с учетом нестационарных граничных условий методом инвариантного погружения: I часть. – ММПТ, 2006, №2, с. 421-425.

3. Петрищев С.Д., Сакодынский К.И. Математическое моделирование формирования пиков с учетом кинетики массообмена для случая линейной газожидкостной хроматографии. – ЖФХ, 1988, т. LXII, №8, с. 2147-2151.

4. Grushka E. Meyers M.N., Schettler P.D., Giddings J.C. Computer characterization of chromatographic peaks by plate height and higher central moments. – Anal. Chem., 1989, v. 41, № 7, p. 889-892.

Түйіндеме

Қозғалмалы (газды) және қозғалмайтын (сұйық) фазалардағы бөлінетін компоненттің(сорбент) концентрациясының ұзына координаттардан байланыстарын хроматографиялық процестің инварианттары бойынша қалпына келтіру әдісі жасалған. Қалпына келтіру үшінші моментке дейінгі дәлдікпен жүргізілген және симметриялы, симметриялы емес хроматографиялық шыңдарды өрнектеуге мүмкіндік береді.

Resume

Developed a way to restore the invariants of the chromatographic process dependencies on the longitudinal coordinates of the concentrations of the shared component (sorbent) in the mobile (gas) phase and the stationary (liquid) phase. Restoration is accurate to the third moment and allows us to describe both symmetric and have tails of chromatographic peaks.