

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ

© 2019 г. А. Г. Дмитриенкова¹, А. В. Ларин¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: larin@phycha.ac.ru

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 07.03.2019 г.

В неаналитической хроматографии проведено моделирование кривых элюирования для разных по относительной длине слоев адсорбента. Путем регулирования интервала интегрирования получены зависимости ошибки вычисления центра тяжести кривой элюирования от величины этого интервала, нормированного его отношением к времени максимума кривой элюирования. Полученные зависимости позволяют управлять минимизацией интервала интегрирования и тем самым исключать из расчетных величин участки экспериментальной кривой, ведущие к дополнительным ошибкам вычисления моментов вследствие дрейфа и флуктуаций сигнала базовой линии.

Ключевые слова: центр тяжести кривой элюирования, метод моментов, относительная ошибка вычисления, минимизация интервала интегрирования, относительная длина слоя адсорбента

DOI: 10.1134/S0044185619060081

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов исследования физико-химических систем позволяет увеличить информативность и точность оценки свойств материалов. Например, в [1] метод позитрон-аннигиляционного зонда был применен для исследования внутренних границ раздела материалов. Применение метода помогло идентифицировать наличие двойного электрического слоя на границе раздела полимер–металл и оценить электрическую составляющую адгезионной системы. Другим, не менее важным направлением исследования физико-химических систем является совершенствование как самих методов, так и увеличение точности применяемых вычислительных методик.

В линейной хроматографии для определения адсорбционных констант твердых материалов применяется метод моментов. При вычислениях моментов кривых элюирования возникают ошибки, связанные с завышением интервала интегрирования. Это связано с тем, что флуктуация цифрового сигнала и дрейф базовой линии участков полученного сигнала, не относящихся, собственно, к экспериментальной кривой элюирования, могут значительно изменить точность вычисления. Точность вычисления возрастает при регулируемой минимизации интервала интегрирования экспериментальной кривой.

В [2, 3] рассматривается минимизация интервалов интегрирования для кривой элюирования, которая задается или функцией Гаусса, или экспоненциальной модификацией гауссовой кривой. Подчеркивается, что неопределенность в оценке оптимального интервала интегрирования является фундаментальным препятствием для увеличения точности вычисления адсорбционных констант методом моментов. В [4] также указывается на необходимость ограничения интервала интегрирования при обработке результатов каждого измерения и вычисления констант методом моментов. В [2–4] обсуждаются измерения, проводимые в высокоэффективной хроматографии, которая характеризуется большими значениями эффективности (относительной длины) слоя адсорбента.

В последнее время появляются работы, в которых представлены программы для ЭВМ, позволяющие вычислять моменты с повышенной точностью [5, 6]. Здесь также используют подход, связанный с минимизацией интервала интегрирования. Эти работы базируются на теории скоростей и предназначены для использования в высокоэффективной хроматографии. Для определения интервала интегрирования в этих работах в качестве отклика используется дисперсия кривой элюирования.

В неаналитической хроматографии, исследующей адсорбционные свойства твердых материалов,

вышеуказанные подходы не применимы. Используемые в неаналитической хроматографии слои адсорбента имеют малую относительную длину и не описываются функцией Гаусса и экспоненциальной модификацией гауссовой кривой, а также к ним не применима теория скоростей. Становится актуальным отыскание корректного алгоритма минимизации интервала интегрирования при исследованиях слоев адсорбента относительно малой длины. Особый интерес представляет корректное вычисление центра тяжести кривой элюирования, из которого рассчитывается константа Генри — важная характеристика адсорбционной системы.

Целью работы явилось выявление зависимости регулируемой ошибки вычисления центра тяжести кривой элюирования методом моментов от величины интервала интегрирования.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кривые элюирования рассчитывали в соответствии с уравнением модели слоя равновесной адсорбции

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

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

Уравнение (1) было обосновано в [7] путем численного моделирования для условий линейной хроматографии и экспериментально подтверждено во многих работах на слоях адсорбента малой длины, например, в [8]. В [9] было показано, что уравнение (1) можно использовать для действительных чисел в интервале $n > 0$.

Моделирование кривых элюирования проводили для осредненных условий при элюировании азота и/или аргона из гелия на активном угле при комнатной температуре. Исходя из значений удельного удерживаемого объема, эффективной кинетической константы и скорости подвижной фазы, константа $b = 0.303 \text{ с}^{-1}$. Моделирование проводили в программе Excel. Для $9 < n \leq 200$ интервал вычисления функций (1) был равен 0.1 с. При $3 \leq n \leq 9$ интервал вычисления функций (1) уменьшался до 0.01 и 0.001 с.

Анализируемым параметром выбран центр тяжести выходной кривой t_c^* , прямо пропорциональный константе Генри. Знак звездочка означает процесс, происходящий именно в слое адсорбента.

В методе моментов этот параметр определяется из соотношения обычных моментов

$$t_c^* = m_1/m_0 = \int_0^\infty c(t)td(t) / \int_0^\infty c(t)dt, \quad (2)$$

где $c(t)$ — кривая элюирования, рассчитываемая по уравнению (1), m_0 и m_1 — моменты, соответственно, нулевого и первого порядков.

Для каждой из кривой элюирования, рассчитанной по (1) и заданной в виде матрицы значений $c(t)$ и t , по уравнению (2) рассчитывали t_c для разных интервалов интегрирования. Вычисления проводились отдельно как для левой, так и для правой от максимума частей кривой элюирования. Расчетные значения центра тяжести t_c сравнивались с его истинным значением t_c^* , вычисленным в интервале времени $0 < t < \infty$. Значение t_c^* также можно определить по уравнению, полученному в [10],

$$t_c^* = n/b. \quad (3)$$

Далее рассчитывается относительная ошибка вычисления t_c как

$$\delta t_c = 100 \left| t_c^* - t_c \right| / t_c^*. \quad (4)$$

Поясним проведение расчета с использованием условной схемы (рис. 1). Для произвольного интервала времени T по уравнению (2) рассчитывается t_c и далее по уравнению (4) относительная ошибка расчета центра тяжести кривой элюирования. При этом для левой или начальной части кривой элюирования для интервала интегрирования T_l при вычислении δt_c пределы интегрирования в (2) изменяются от T_l до бесконечности. Для правой или замыкающей части кривой элюирования пределы интегрирования изменяются от нуля до T_r .

Для левой части кривой элюирования при возрастании T_l происходит увеличение рассчитываемой величины t_c , а для правой части кривой наблюдается уменьшение значения этой величины с сокращением T_r . Поэтому в уравнении (4) используется модуль разности значений центра тяжести.

Рассчитанные относительной ошибки вычисления центра тяжести при разных T сопоставлялись с исправленным временем удерживания t_r' (рис. 1), которое соответствует максимуму кривой элюирования. То есть, для каждой вычисленной относительной ошибки расчета центра тяжести кривой элюирования определялся нормированный интервал интегрирования T/t_r' , для которого эта ошибка наблюдается. На рис. 2 выборочно представлены полученные результаты в интервале из-

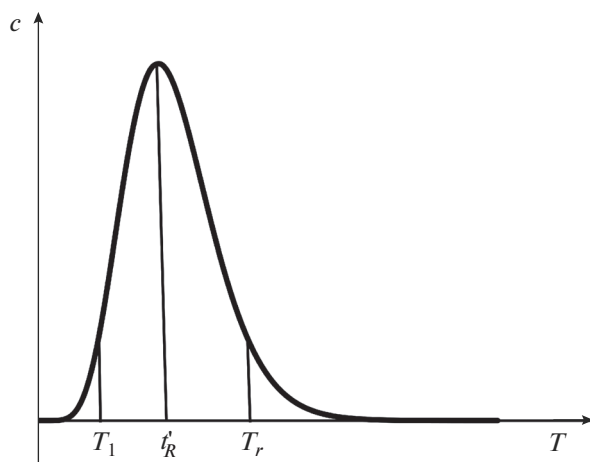


Рис. 1. Условная схема вычисления ошибки расчета центра тяжести кривой элюирования методом моментов.

менения относительной ошибки вычисления центра тяжести в пределах от 0 до 1 процента для левой и правой от максимума частей кривых элюирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что полученные зависимости относительной ошибки вычисления центра тяжести методом моментов резко возрастают с уменьшением интервала интегрирования как для левой, так и для правой от максимума частей кривой элюирования. Кроме того, эти зависимости представляют собой функции, которые определяются значением относительной длины слоя адсорбента. При этом в области малых значений относительной длины слоя адсорбента зависимости значительно расходятся друг от друга, а при возрастании n они сближаются.

Объектом исследования послужили относительные ошибки вычисления центра тяжести, равные 0.5 и 1%. Выбор таких значений ошибок может считаться оптимальным, так как позволяет действительно минимизировать интервал интегрирования без внесения больших дополнительных искажений в вычисления моментов и тем самым уменьшить ошибку определения искомой величины — центра тяжести кривой элюирования.

Кривые на рис. 2 в интервале относительных ошибок вычисления центра тяжести от 0.5 до 1% аппроксимировались различными функциями. Для левой от максимума части кривой элюирования зависимости, представленные на рис. 2, удовлетворительно аппроксимируются степенной функцией с коэффициентами детерминации не ниже 0.999 для всех анализируемых зависимостей. При аппроксимации этих же зависимостей параболической функцией для всех анализируе-

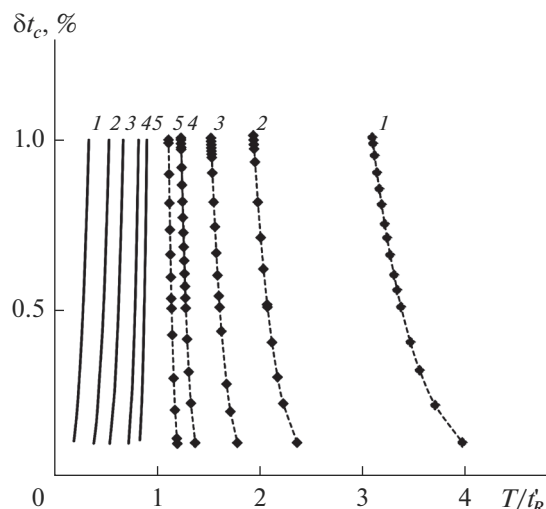


Рис. 2. Зависимости ошибки вычисления центра тяжести от нормированного интервала интегрирования для левой (сплошная линия) и правой (символы) частей кривой элюирования. Длина слоя адсорбента n : 1 — 5, 2 — 12, 3 — 25, 4 — 75 и 5 — 200.

мых n коэффициенты детерминации были равны 1 при том же количестве точек, полученных в численном эксперименте.

Используя квадратичную аппроксимацию, были рассчитаны значения T_l/t'_R , относящиеся к величинам δt_c , равных 0.5 и 1%. Из полученных данных выстроены изолинии ошибок вычисления центра тяжести для левой части кривой элюирования в виде зависимостей нормированного интервала интегрирования от значения относительной длины слоя адсорбента, которые представлены на рис. 3.

Из результатов, представленных на рис. 3, следует, что обнаруженные зависимости являются монотонно возрастающими функциями выпуклыми по отношению к оси абсцисс и имеющими характер асимптотического приближения к своим постоянным при возрастании относительной длины слоя адсорбента. Видно, что эти зависимости симбатно связаны друг с другом и имеют отличие, которое может быть количественно оценено через линейную функцию. В целом, поведение этих кривых является близким к зависимости коэффициента симметрии кривой элюирования от n в неаналитической хроматографии, обнаруженному ранее.

Кроме того, представленные на рис. 3 результаты в координатах зависимости t'_R/T_l от n представляют собой типичные гиперболы. Это позволяет линеаризовать их в виде уравнения

$$t'_R/T_l = a/n + b, \quad (5)$$

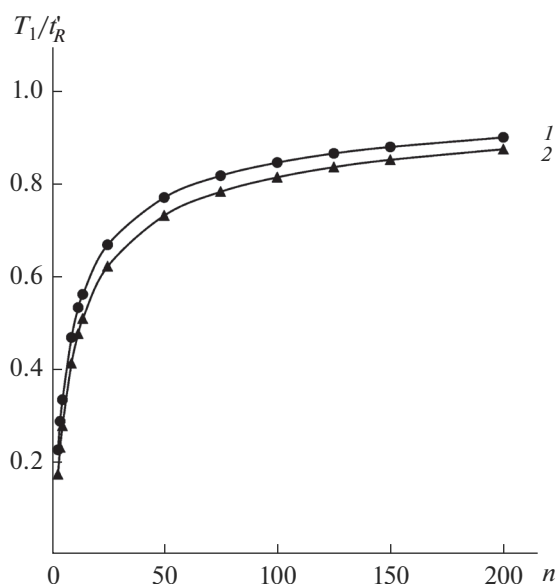


Рис. 3. Зависимость нормированного интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента при ошибках вычисления центра тяжести для левой части кривой элюирования: 1 – 1 и 2 – 0.5%.

где a – тангенс угла наклона зависимости и b – свободный член.

С использованием уравнения (5) были аппроксимированы зависимости, представленные на рис. 3. Результаты приведены в табл. 1. Обнаружено весьма удовлетворительное соответствие результатов численного эксперимента линейной функции, что позволяет использовать уравнение (5) для обнаружения оптимального интервала при вычислении опытных значений центра тяжести методом моментов в неаналитической хроматографии в изученном интервале изменения n .

Путем экстраполяции уравнения (5) с коэффициентами табл. 1 были вычислены значения T_l/t'_R при δt_c , равных 0.5 и 1%, для $n = 3$. Обнаружено, что экстраполированные значения T_l/t'_R отличаются от величин, измеренных из кривой элюирования, на 9 и 4%, соответственно, для относительных ошибок 0.5 и 1%. Отсюда следует вывод о том, что зависимость (5) может приме-

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (5) для левой части кривой элюирования в интервале относительной длины слоя адсорбента $4 \leq n \leq 200$

Ошибка, %	a	b	R^2
0.5	12.62	1.09	0.999
1.0	9.51	1.08	0.9996

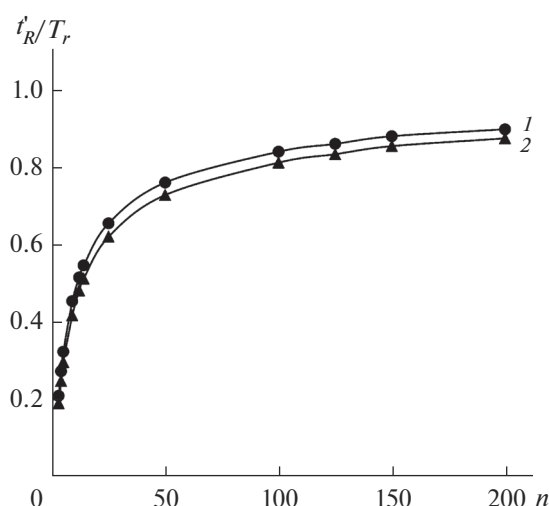


Рис. 4. Зависимость обратного нормированного интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента при ошибках вычисления центра тяжести для правой части кривой элюирования: 1 – 1 и 2 – 0.5%.

няться исключительно в указанном интервале, а именно, при $4 \leq n \leq 200$.

Для правой от максимума части кривой элюирования зависимости, представленные на рис. 2, также удовлетворительно аппроксимируются степенной функцией с высокими коэффициентами детерминации. При аппроксимации этих же зависимостей параболической функцией для всех анализируемых n коэффициенты детерминации были равны 1 при том же количестве точек, полученных в численном эксперименте.

Используя квадратичную аппроксимацию, были рассчитаны значения T_r/t'_R , относящиеся к величинам δt_c , равным 0.5 и 1%. Полученные данные в виде изолиний ошибок вычисления центра тяжести для правой части кривой элюирования в виде зависимостей нормированного интервала интегрирования от значения относительной длины слоя адсорбента представляют собой гиперболы. В координатах обратного нормированного интервала интегрирования от значения относительной длины слоя адсорбента эти кривые имеют вид (рис. 4), аналогичный зависимостям, представленным на рис. 3.

Полученные результаты позволили линеаризовать эти зависимости в виде уравнения

$$T_r/t'_R = a/n + b, \quad (6)$$

где a – тангенс угла наклона зависимости и b – свободный член.

Так же, как и в случае с левой частью кривой элюирования, расчетные значения, представленные на

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (6) для правой части кривой элюирования в интервале от носительной длины слоя адсорбента $4 \leq n \leq 200$

Ошибка, %	a	b	R^2
0.5	11.62	1.11	0.9992
1.0	10.25	1.09	0.9996

рис. 4, были аппроксимированы с использованием уравнения (6), а результаты собраны в табл. 2. Обнаружено удовлетворительное соответствие результатов численного эксперимента линейной функции, что позволяет использовать уравнение (6) для обнаружения оптимального интервала интегрирования при вычислении опытных значений центра тяжести методом моментов в неаналитической хроматографии в изученном интервале изменения n .

Сравнение экстраполированных и расчетных значений T_r/t'_R для $n = 3$ также дает отличие, равное 7 и 6%, соответственно, для относительных ошибок 0.5 и 1%. Это обстоятельство, которое наблюдалось и для левой части кривой элюирования, по-видимому, связано с особенностями поведения кривых элюирования при малых значениях n . В [11] было показано, что исправленное время удерживания кривой элюирования, смоделированное с учетом входного прямоугольного сигнала, при $n < 4$ не согласуется с теоретическим предсказанием. А при $n > 4$ наблюдается полное совпадение результатов численного эксперимента и уравнения, в котором имеется слагаемое, учитывающее входной сигнал.

Таким образом, минимизация интервала интегрирования в случае малых относительных длин слоя адсорбента ($n < 4$), должна быть проанализирована отдельно. Также отдельно следует изучить влияние входного сигнала на возможное изменение рационального интервала интегрирования. В [12] было изучено влияние входного импульса на формирование симметрии кривой элюирования и показано, что с ростом n влияние входного сигнала на кривую элюирования уменьшается. Тем не менее, должны быть установлены точные границы интервала интегрирования для уменьшения ошибки вычисления моментов. Здесь может быть полезным переход от нормированного интервала интегрирования к нормированной концентрации кривой элюирования.

Выявление ошибок вычисления второго центрального момента, а вместе с ним и относительной длины слоя адсорбента, является самостоятельной задачей. Это связано с тем, что при вычислении высших моментов интервал интегрирования возрастает. Интерес представляет отыскание устойчи-

вых корреляций между ошибкой вычисления второго центрального момента и нормированным интервалом интегрирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что относительные ошибки вычисления центра тяжести методом моментов функционально зависят от интервала интегрирования и определяются относительной длиной слоя адсорбента. Обнаруженные корреляции в виде уравнений (5) и (6) можно использовать для оптимизации интервала интегрирования. На основе этих уравнений можно целенаправленно уменьшать интервал интегрирования и регулировать ошибку вычисления центра тяжести кривой элюирования, что увеличивает точность вычисления адсорбционной константы Генри твердых материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-08-00315а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардышев И.И., Топоров Ю.П., Ключев В.А., Гольдманский А.В., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 656. [Bardyshev I.I., Toporov Y.P., Klyuev V.A., Gol'danskii A.V., Kotenev V.A. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 1181.]
2. Stevenson P.G., Gao H., Gritti F., Guiochon G. // J. Sep. Sci. 2013. V. 36. P. 279.
3. Verstraeten M., Liekens A., Desmet G.T. // J. Sep. Sci. 2012. V. 35. P. 519.
4. Gao H., Wu X., Lin B. // J. Chromatogr. Sci. 2010. V. 48. P. 478.
5. Liu Zh., Roinined J., Pulkkinen I., Saari P., Sainio T., Alopaeus V. // Computers & Chemical Engineering. 2013. V. 55. P. 50.
6. Leweke S., von Lieris E. // Computers & Chemical Engineering. 2016. V. 84. P. 350.
7. Ларин А.В. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1984. № 6. С. 1212. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1984. V. 33. № 6. P. 1112–1115.]
8. Polyakov N.S., Larin A.V., Goubkina M.L. // Ads. Sci. Techn. 1993. V. 10. P. 173.
9. Ларин А.В. // Инженерно-физический журн. 2011. Т. 84. № 6. С. 1175. [Larin A.V. // J. Engineering Physics and Thermophysics. 2011. V. 84. № 6. P. 1263.]
10. Ларин А.В. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 3. С. 430. [Larin A.V. // Colloid. J. 2012. V. 74. № 3. P. 411.]
11. Ларин А.В., Полунина И.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 580. [Larin A.V., Polunina I.A. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 984.]
12. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 602. [Larin A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 6. P. 733.]