

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАММ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ ПИКАМИ

А.В. Анисимов, П.Г. Румянцев, В.И. Жучков

Предлагается методика обработки неразделенных хроматографических пиков, использующая математическую модель хроматографической колонки. Методика позволяет рассчитать состав исследуемой смеси даже для полностью перекрытых пиков.

Проблема обработки неразделенных пиков давно известна в хроматографии. Для её решения предложено несколько методик [1–3]. Эти методики, являясь по своей сути чисто эмпирическими, дают достаточно хорошие результаты только тогда, когда перекрытие пиков составляет не более 30%.

В данной работе предлагается принципиально другой подход, основанный на математическом моделировании процесса хроматографического разделения. Располагая математической моделью хроматографической колонки, можно воспроизводить ситуацию перекрытия пиков и, анализируя влияние параметров модели на форму хроматограммы, найти способы ее обработки, позволяющие обходить это явление.

Ограничимся рассмотрением только газожидкостной хроматографии, т.к. идея метода остается той же самой для любых вариантов хроматографического анализа. Начнем с разработки математической модели хроматографической колонки. Примем, что газ-носитель движется через слой сорбента в поршневом режиме, т.е. без продольного перемешивания потока. Запишем материальный баланс для элементарного объема хроматографической колонки согласно схеме, изображенной на рис. 1.

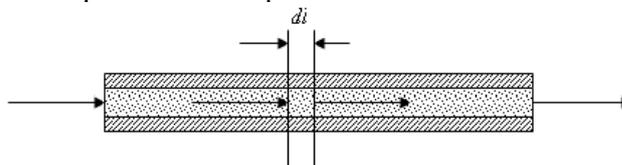


Рис. 1. Схема движения газа – носителя через хроматографическую колонку.

$$\begin{cases} vydt - \left(vy + \frac{\partial(vy)}{\partial t} dt \right) - Sdl\omega aK(p - p^*(x))dt = Sdl\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} dt \\ Sdl\omega aK(p - p^*(x))dt = Sdl\omega \frac{dx}{dt} dt \end{cases} \quad (1)$$

где: v [мл/сек] – объемный расход газа-носителя; y [г/мл] – концентрация компонентов в потоке; x [г/г_{ад}] – содержание поглощенных компонентов; p [атм] – парциальные давления компонентов; p^* [атм] – равновесные парциальные давления компонентов; S [см²] – поперечное сечение колонки; ω [г/мл] – насыпная плотность сорбента; a [см²/г] – удельная поверхность сорбента; ε [см³/см³] – доля свободного объема сорбента; K [г/(см² · атм · сек)] – диагональная матрица коэффициентов массопередачи.

Будем считать, что все компоненты в колонке подчиняются законам идеальных газов: $pv = \frac{Q}{M}RT$, $R = 0.082057 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{°K}}$

где Q – массовый расход носителя (газа); M – молекулярная масса носителя, отсюда объемный расход носителя: $v = \frac{Q}{M} \cdot \frac{RT}{p}$.

Будем считать, что гидравлическое сопротивление колонки прямо пропорционально длине, причем p_n и p_k – начальное и конечное давления на концах колонки. Тогда давление в любой точке колонки будет равно:

$p = p_n - (p_n - p_k)z$, где z – безразмерная длина колонки ($z = l/L$).

Теперь объемный расход газа-носителя по длине колонки можно выразить так:

$$v = \frac{Q}{M} RT \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z}$$

Равновесие газ-сорбент будем описывать законом Генри

$$p^*(x) = Ex,$$

где E – диагональная матрица коэффициентов Генри для всех компонентов смеси.

После преобразования системы (1) получим:

$$\begin{cases} -\frac{\partial(vy)}{\partial l} - S\omega aK[p - p^*(x)]dt = S\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} \\ aK[p - p^*(x)] = \frac{dx}{dt} \end{cases} \quad (2)$$

Рассмотрим производную $\frac{\partial(vy)}{\partial l}$:

$$\frac{\partial(vy)}{\partial l} = v \frac{\partial y}{\partial l} + y \frac{\partial v}{\partial l}$$

Теперь, преобразуя (2) к безразмерному по длине виду, получим:

$$\begin{cases} -v \frac{\partial y}{\partial z} - y \frac{\partial v}{\partial z} - V\omega aK[p - p^*(x)] = V\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} \\ aK[p - p^*(x)] = \frac{dx}{dt} \end{cases} \quad (3)$$

$$v = \frac{QRT}{M} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z} = \frac{p_0 v_0 M}{R(t_0 + 273.15)} \cdot \frac{RT}{M} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z} = \frac{pvT}{t_0 + 273.15} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z}$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{p_0 v_0 T}{t + 273.15} \cdot \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]^2} = v \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dz}; \quad \left[\frac{dp}{dz} = -(p_n - p_k) \right]$$

Подставляя эти выражения в (4), получим:

Выразим парциальное давление j -го компонента через его концентрацию в потоке. Из уравнения Менделеева – Клапейрона имеем:

$$p_j v = \frac{g_j}{M_j} RT \rightarrow p_j = \frac{g_j}{v} \cdot \frac{RT}{M_j} = \frac{y_j}{M_j} RT$$

Подставляя это выражение в (3), получим:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{v}{V\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial z} - \frac{l}{V\varepsilon} \frac{\partial v}{\partial z} y - \frac{\omega a}{\varepsilon} K \left[\frac{RT}{M} y - p^*(x) \right] \\ \frac{dx}{dt} = aK \left[\frac{RT}{M} y - p^*(x) \right] \end{cases} \quad (4)$$

где $v = \frac{Q}{M} RT \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z}$;

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{Q}{M} RT \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]^2} =$$

$$= v \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]} = \frac{v}{p} (p_n - p_k)$$

Рассмотрим последние выражения более подробно. Зная объемный расход газа-носителя в условиях лаборатории ($t_0 \approx 20^\circ C$; $P_0 \approx 1 \text{ ат}$), можно найти массовый расход Q :

$$p_0 v_0 = \frac{Q}{M} RT_0; Q[z/\text{сек}] = \frac{p_0 v_0 M}{R(t_0 + 273.15)}$$

По массовому расходу носителя находим объемный расход при рабочей температуре колонки и давлениях на входе и выходе из нее, т.е. находим закон изменения объемного расхода по безразмерной длине колонки:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{v}{V\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{v}{V\varepsilon} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dz} y - \frac{\omega}{\varepsilon} aK \left(\frac{RT}{M} y - Ex \right) \\ \frac{dx}{dt} = aK \left(\frac{RT}{M} y - Ex \right) \end{cases}, \quad (5)$$

где Ex заменяет $p^*(x)$ в соответствии с законом Генри.

Для того, чтобы из системы (5) выделить единственное решение, дополним ее начальными и граничными условиями, которые заключаются в следующем:

1) в момент времени $t = 0$ хроматографическая колонка содержит внутри себя только газ-носитель;

2) анализируемая проба вводится на вход колонки в виде δ -функции Дирака в момент времени $t = 0$.

Первое условие записывается так:

$$t = 0 \quad \begin{cases} y(0, z) = 0 \\ x(0, z) = 0 \end{cases},$$

а второе – так:

$$z = 0 \quad \begin{cases} y(t, 0) = \frac{g}{v} \delta(t) \\ x(t, 0) = 0 \end{cases}, \quad \text{где } g -$$

вектор количеств компонентов, вводимых в колонку

По своей математической классификации система (5) относится к уравнениям переноса [4]. Её решение представляет собой бегущую волну. Решение таких систем в аналитической форме удается получить довольно редко. Обычно их интегрируют численно.

Для системы (5) с начальными и граничными условиями, приведенными выше, был разработан численный метод, позволяющий получить зависимости концентраций от времени на выходе из колонки. Система (5) содержит ряд параметров, которые необходимо задавать при расчете. Эти параметры определяют размеры колонки, физико-химические свойства разделяемых компонентов, сорбента и нанесенной на него жидкой фазы, а также устанавливают интенсивность процесса массообмена между потоком газа-носителя и сорбентом.

Все параметры, кроме коэффициентов массопередачи, могут быть определены независимо с помощью достаточно простых методик. Коэффициенты массопередачи зависят от физико-химических свойств веществ, от характеристик сорбента, от рабочих температур и давлений, от геометрических размеров колонки, режимов движения газа-носителя и от того, как колонка заполнена сорбентом. Поэтому коэффициенты массопередачи следует оценивать по экспериментальным данным, полученным для каждой конкретной колонки. Для этого в колонку вводится чистое индивидуальное вещество и по снятой для него хроматограмме с использованием метода наименьших квадратов (МНК) оценивается коэффициент массопередачи для данного компонента. Таким же способом можно определять и константу Генри, которая может меняться в процессе эксплуатации колонки (впрочем, как и коэффициент массопередачи).

Рассмотрим методику оценки коэффициентов массопередачи и констант Генри. Составим функцию квадрата разности между рассчитанной и экспериментальной хроматограммами для каждого чистого компонента:

$$\Phi(aK; E) = \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^3 - y_{\text{вых}}^p]^2 dt \rightarrow \min$$

Очевидно, что функция зависит только от aK и E . Найдем её минимальное значение, варьируя эти величины. Это можно сделать численным поиском минимума $\Phi(aK, E)$ или дифференцируя функцию по aK и E и приравнявая производные нулю, с последующим решением получившейся системы уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial(aK)} = 2 \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^{\text{э}} - y_{\text{вых}}^{\text{п}}] \left(-\frac{\partial y_{\text{вых}}^{\text{п}}}{\partial(aK)} \right) dt = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E} = 2 \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^{\text{э}} - y_{\text{вых}}^{\text{п}}] \left(-\frac{\partial y_{\text{вых}}^{\text{п}}}{\partial E} \right) dt = 0$$

После того, как для индивидуальных компонентов анализируемой смеси определены все неизвестные параметры математической модели, можно, используя эту модель, находить состав пробы, даже если на хроматограмме совсем не просматриваются пики анализируемых веществ. Для этого также используется метод наименьших квадратов.

Анализируя возможную аналитическую структуру решения, можно установить, что для отдельного компонента на выходе из колонки она будет иметь вид:

$$y_i^{\text{вых}}(t) = g_i f_i(t),$$

где g_i – количество i -го вещества в пробе.

Суммарный сигнал на выходе из колонки будет иметь вид:

$$S = \sum_{i=1}^n C_i g_i f_i(t),$$

где i – номер компонентов, C_i – коэффициент, характеризующий чувствительность датчика к i -му веществу (определяется экспериментально).

Тогда, используя МНК, можно записать:

$$\Phi(\mathbf{g}) = \int_0^{\infty} \left[S_{\text{экс}} - \sum_{i=1}^n C_i g_i f_i(t) \right]^2 dt \rightarrow \min$$

Дифференцируя $\Phi(\mathbf{g})$ по g_i и приравнявая производные нулю, получим систему линейных алгебраических уравнений, решив которую, можно найти все g_i .

Методика будет работать, если в анализируемой смеси нет компонентов с очень близкими значениями K_i и E_i . На основе предлагаемой методики можно разрабатывать скоростные методы хроматографического анализа на коротких колонках.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуревич, А. Л. Автоматизация обработки хроматографической информации / А. Л. Гуревич, Л. А. Русинов, Л. А. Коломыцев. – М. : Энергия, 1973. – 112 с.
2. Новак, Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии / Й. Новак. – М. : Мир, 1978. – 180 с.
3. Коган, Л. А. Количественная газовая хроматография / Л. А. Коган. – М. : Химия, 1975. – 180 с.
4. Самарский, А. А. Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М. : Наука, 1989. – 616 с.