

Л. А. КОЛОМЫЦЕВ  
 (Воронеж)

### О ВРЕМЕННОМ КВАНТОВАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Количественный анализ на хроматографах с дифференциальным детектором зачастую связан с интегрированием отдельных пиков хроматографической функции. Для этих целей широкое применение получили цифровые интеграторы, реализующие интегрирование по способу прямоугольников, в которых непрерывный параметр, получаемый с хроматографа, преобразуется в цифровую форму, подвергаясь квантованию по уровню и времени. С целью сокращения числа элементов в интеграторе при заданной погрешности интегрирования желательно выбрать максимально допустимый интервал квантования по времени известной хроматографической функции. Аналогичную задачу, т. е. выбор временного интервала квантования хроматографической функции, приходится решать при вводе информации с хроматографических датчиков в цифровые управляющие машины.

Как правило, пределы изменения параметров хроматографического пика при конструировании интеграторов и разработке алгоритмов обработки информации на цифровых машинах заранее определены. При этих условиях, допустимой погрешности и известных параметрах пика, можно рассчитать максимально допустимый интервал квантования по времени.

Определение оптимального интервала квантования хроматографической функции произведем, исходя из подобия хроматографических пиков дифференциальной функции распределения Гаусса [1, 2]:

$$f(t) = \frac{A}{\mu \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\mu^2}}, \quad (1)$$

где  $f(t)$  — ордината функции в момент времени  $t$ ;  $A$  — интеграл пика, равный  $A = h \mu \sqrt{2\pi}$ ;  $h$  — высота пика;  $\mu$  — среднеквадратичная ширина пика в единицах времени, или среднеквадратичное время выхода компонента, измеренное при  $f(t) = 0,882 h$ .

Интеграл хроматографического пика, аппроксимированного функцией Гаусса и ограниченного пределами  $T_1 = T_2$  (рис. 1), равен

$$S = h \mu \sqrt{2\pi} 2\Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right), \quad (2)$$

где  $\Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\frac{T_1}{\mu}} e^{-\frac{z^2}{2}} dz$  — значение интегральной функции

распределения Лапласа — Гаусса, выбираемое из таблиц; например, в [3]  $z = \frac{t}{\mu}$ . При  $T_1 \neq T_2$

$$S = h \mu \sqrt{\frac{2\pi}{\mu^2}} \left[ \Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) + \Phi\left(\frac{T_2}{\mu}\right) \right]. \quad (3)$$

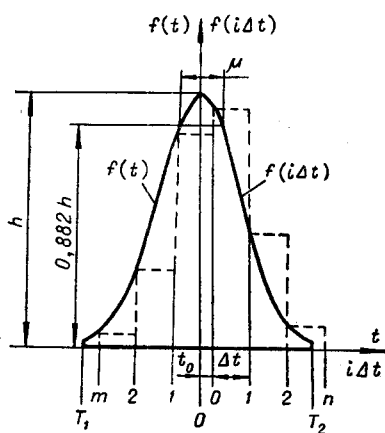


Рис. 1.

В [4] погрешность квантования по времени определяется из предположения целого числа интервалов квантования в интервале интегрирования, что приемлемо при большом числе интервалов квантования. При условии же максимизации интервала квантования, а следовательно, и сокращения их числа в интервале интегрирования представляет интерес определение погрешности в общем виде.

Для общего случая при смещении центральной ординаты и любом положении первой ( $m$ -й) и последней ( $n$ -й) ординат по отношению к границам  $T_1$  и  $T_2$  интеграл ступенчатой функции, аппроксимирующей непрерывную хроматографическую функцию, квантованную по времени с интервалом  $\Delta t$ , будет иметь вид

$$\Psi = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Delta t}{\mu} \left[ \sum_{i=1}^m e^{-\frac{(i-k)^2 \frac{\Delta t^2}{\mu^2}}{2}} (1 - \alpha k) + e^{-\frac{(i-k)^2 \frac{\Delta t^2}{\mu^2}}{2}} k + \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{(i+k)^2 \frac{\Delta t^2}{\mu^2}}{2}} \right], \quad (4)$$

где  $\alpha=1$  при  $i=1$ ;  $\alpha=0$  при  $i \neq 1$ ;  $k = \frac{t_0}{\Delta t}$  — относительное смещение на время начала интегрирования вправо от центра кривой, причем  $0 \leq k < 1$ . Здесь

$$m = \begin{cases} \text{ent} \frac{T_1 - (1-k) \Delta t}{\Delta t} + 1 & \text{при } [T_1 - (1-k) \Delta t] \not\equiv 0 \pmod{\Delta t}; \\ \frac{T_1 - (1-k) \Delta t}{\Delta t} + 1 & \text{при } [T_1 - (1-k) \Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}; \end{cases} \quad (5)$$

$$n = \begin{cases} \text{ent} \frac{T_2 - k \Delta t}{\Delta t} + 1 & \text{при } [T_2 - k \Delta t] \not\equiv 0 \pmod{\Delta t}; \\ \frac{T_2 - k \Delta t}{\Delta t} & \text{при } [T_2 - k \Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}. \end{cases}$$

Относительная погрешность интегрирования при ограниченных интервалах  $T_1$  и  $T_2$  пределах интегрирования определяется соотношением

$$\varepsilon = \left\{ \frac{\Psi}{A \left[ \Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) + \Phi\left(\frac{T_2}{\mu}\right) \right]} - 1 \right\} \cdot 100\%, \quad (6)$$

или, используя уравнение (4),

$$\varepsilon = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \left[ \Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) + \Phi\left(\frac{T_2}{\mu}\right) \right]} \frac{\Delta t}{\mu} \left[ \sum_{i=1}^m e^{-\frac{(i-k)^2 \Delta t^2}{2\mu^2}} (1 - \alpha k) + e^{-\frac{(1-k)^2 \Delta t^2}{2\mu^2}} k + \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{(1-k)^2 \Delta t^2}{2\mu^2}} \right] - 100. \quad (7)$$

Заметим, что погрешность, вычисляемая по (7), не зависит от величины интеграла  $A$  с бесконечными пределами интегрирования и, следовательно, от высоты  $h$ . В качестве аргумента этой функции удобно использовать отношение  $\frac{\Delta t}{\mu}$  или обратное ему  $\frac{\mu}{\Delta t}$ . Погрешность, вычисляемая из выражения (7) при условии (5), равна погрешности аппроксимации непрерывной кривой ступенчатой.

При аппаратном интегрировании суммарная методическая погрешность квантования по времени складывается из погрешности аппроксимации и погрешности, вызванной различными комбинациями отсчета первой и последней ординат при их совпадении с границами интервала интегрирования.

Различные варианты погрешностей для этого условия можно получить из (7), задаваясь соответствующими значениями  $m$  и  $n$ .

Возможны предельные значения погрешностей при следующих условиях:

1) считана одна «лишняя» ордината в конце интервала  $T_2$  интегрирования; ордината в конце интервала  $T_1$  считана правильно:

$$m = \frac{T_1 - (1-k)\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_1 - (1-k)\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}; \quad (8)$$

$$n = \frac{T_2 - k\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_2 - k\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t};$$

2) не считана ордината в конце интервала  $T_1$ , ордината в конце интервала  $T_2$  считана правильно:

$$m = \frac{T_1 - (1-k)\Delta t}{\Delta t} \text{ при } [T_1 - (1-k)\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}; \quad (9)$$

$$n = \frac{T_2 - k\Delta t}{\Delta t} \text{ при } [T_2 - k\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}.$$

Возможны также промежуточные комбинации для условия (8):

$$m = \frac{T_1 - (1-k)\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_1 - (1-k)\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}; \quad (10)$$

$$n = \text{ent} \frac{T_2 - k\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_2 - k\Delta t] \not\equiv 0 \pmod{\Delta t}$$

или

$$m = \text{ent} \frac{T_1 - (1-k)\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_1 - (1-k)\Delta t] \not\equiv 0 \pmod{\Delta t}; \quad (11)$$

$$n = \frac{T_2 - k\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_2 - k\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t};$$

$$m = \frac{T_1 - (1-k)\Delta t}{\Delta t} \text{ при } [T_1 - (1-k)\Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}; \quad (12)$$

$$n = \text{ent} \frac{T_2 - k\Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_2 - k\Delta t] \not\equiv 0 \pmod{\Delta t}$$

или

$$m = \text{ent} \frac{T_1 - (1 - k) \Delta t}{\Delta t} + 1 \text{ при } [T_1 - (1 - k) \Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t};$$

$$n = \frac{T_2 - k \Delta t}{\Delta t} \text{ при } [T_2 - k \Delta t] \equiv 0 \pmod{\Delta t}. \quad (13)$$

Определение интервала квантования по уравнению (7) связано с громоздкими вычислениями. Построение номограмм для этого уравнения позволит значительно облегчить задачу нахождения интервала квантования в зависимости от заданных переменных  $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $T_1$  и  $T_2$ .

В уравнение (7) входит коэффициент смещения  $k$ , величина которого носит случайный характер в пределах  $0 \leq k < 1$ , поэтому необходимо прежде всего определить влияние этого коэффициента. Поскольку хроматографические пики могут быть как хорошо разделенные, так и разделенные не полностью, исследуем погрешность при значениях интервалов  $T_1$  и  $T_2$  в пределах от  $3 \mu$  до  $2 \mu$ , принимая для практически полностью разделенного пика интервалы  $T_1 = T_2 = 3 \mu$ .

На рис. 2 показана зависимость погрешности аппроксимации непрерывной функции, изображающей хроматографический пик, ступенчатой функцией, вычисленной по уравнению (7) при условиях (5), от относительного смещения ординат от центра кривой ( $k$ ). Графики приведены

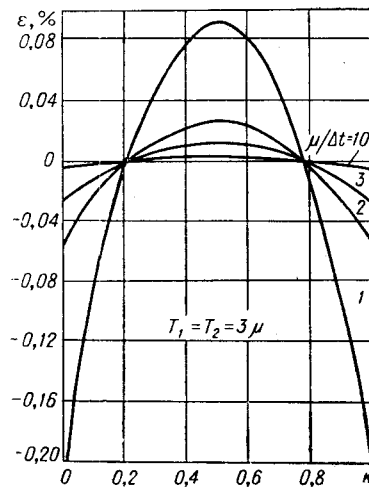


Рис. 2.

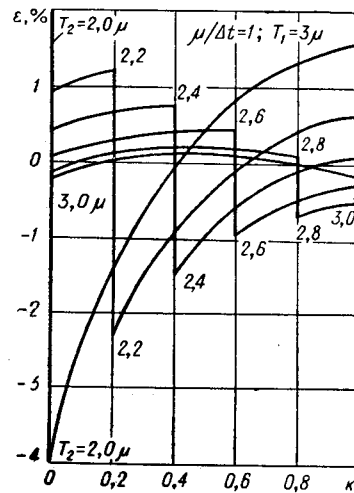


Рис. 3.

для интервалов  $T_1 = T_2 = 3 \mu$  (условие полного разделения пиков) и различных  $\frac{\mu}{\Delta t}$ .

Для всех отношений  $\frac{\mu}{\Delta t}$  при  $k=0,5$  погрешность достигает максимального значения  $\epsilon_{\max}$ ; при  $k \cong 0,21$  и  $k \cong 0,79$  погрешность равна нулю, т. е. погрешность аппроксимации при определенных значениях  $k$  в принципе может отсутствовать. Максимальная отрицательная погрешность получается при  $k=0$ , причем предельные значения отрицательных погрешностей по модулю превосходят значения положительных при одинаковых  $\frac{\mu}{\Delta t}$ .

В некоторых случаях представляет интерес исследование погрешности  $\varepsilon$  как функции случайной величины  $k$ , равномерно распределенной в интервале  $(0, 1)$ .

Графики хорошо аппроксимируются параболой, совпадающими с графиком в точках пересечения с осью  $k$  и в точке максимума. Уравнение такой параболы имеет вид

$$\varepsilon(k) = -\frac{\varepsilon_{\max}}{(0,29)^2} (k - 0,5)^2 + \varepsilon_{\max}. \quad (14)$$

Определим математическое ожидание и среднеквадратичное отклонение функции ошибки, считая, что она выражается аналитически формулой (14). Математическое ожидание  $M$  и дисперсия  $D$  функции  $\varphi(x)$  случайной величины  $x$  с плотностью распределения  $f(x)$  [5] равны:

$$M[\varphi(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) f(x) dx; \quad (15)$$

$$D[\varphi(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi(x) - M[\varphi(x)])^2 f(x) dx. \quad (16)$$

Для случайной величины  $x$ , равномерно распределенной в интервале  $(\alpha, \beta)$ , плотность распределения [5] составляет

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\beta - \alpha} & \text{при } \alpha < x < \beta; \\ 0 & \text{при } x < \alpha \text{ и } x > \beta. \end{cases} \quad (17)$$

В данном случае  $\alpha=0$ ,  $\beta=1$ , поэтому

$$f(k) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 < k < 1; \\ 0 & \text{при } k < 0, k > 1. \end{cases} \quad (18)$$

Полагая в формулах (15), (16)  $x=k$ ,  $\varphi(x)=\varepsilon(k)$  и  $f(x)=f(k)$ , с учетом (18) получим:

$$M[\varepsilon(k)] = \int_0^1 \varepsilon(k) dk; \quad (19)$$

$$D[\varepsilon(k)] = \int_0^1 (\varepsilon(k) - M[\varepsilon(k)])^2 dk. \quad (20)$$

Подставляя вместо  $\varepsilon(k)$  выражение (14), найдем:

$$M[\varepsilon(k)] = \int_0^1 \left[ -\frac{\varepsilon_{\max}}{(0,29)^2} (k + 0,5)^2 + \varepsilon_{\max} \right] dk = 0; \quad (21)$$

$$D[\varepsilon(k)] = \int_0^1 \varepsilon_{\max}^2 \left[ 1 - \frac{1}{(0,29)^2} (k - 0,5)^2 \right]^2 dk \cong 0,8 \varepsilon_{\max}^2. \quad (22)$$

Отсюда среднеквадратичная погрешность равна  $\sigma=0,9 \varepsilon_{\max}$ . Погрешность, усредненную по возможным значениям  $k$ , при многократных измерениях пика с заданным значением  $\frac{\mu}{\Delta t}$  можно определить по выражению

$$\bar{\sigma} \approx \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0,9 \varepsilon_{\max}}{\sqrt{N}}, \quad (23)$$

где  $N$  — число измерений.

Рассмотрим зависимость погрешностей квантования по времени, вычисленных по уравнению (7) при условиях (8) и (9), от  $k$  для различных  $T_2$  при фиксированных значениях  $T_1=3\mu$  и  $\frac{\mu}{\Delta t}$ . Эти зависимости изображены соответственно для  $\frac{\mu}{\Delta t} = 1$  на рис. 3 и для  $\frac{\mu}{\Delta t} = 2$  на рис. 4. Из этих графиков видно, что при равных условиях отрицательных  $\frac{\mu}{\Delta t}$  и  $T_1$  в зависимости от  $T_2$ ; причем погрешность для каждого

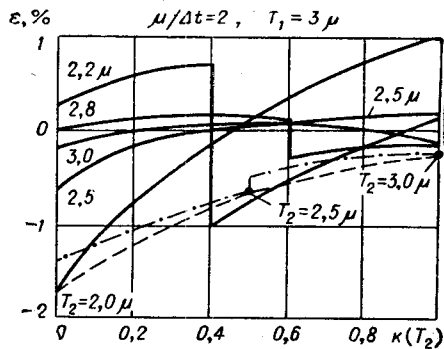


Рис. 4.

значения  $T_2$  максимизирована в зависимости от  $k$ . Здесь резкое изменение погрешности имеет место при  $k=0$  и целом значении  $m$  и  $n$ . Скачкообразное уменьшение погрешности в указанных точках происходит при надежном считывании ординаты в конце интервала  $T_1$ . Пунктиром на том же рисунке построена огибающая по точкам максимальных погрешностей в зависимости от  $T_2$ , где

$$m = \frac{T_1}{\Delta t} - 1 \text{ при } T_1 \equiv 0 \pmod{\Delta t}$$

$$\text{и } n = \frac{T_2}{\Delta t} \text{ при } T_2 \equiv 0 \pmod{\Delta t},$$

а  $k=0$ . Эта огибающая ограничивает область максимальных по модулю погрешностей квантования. Поэтому номограммы сле-

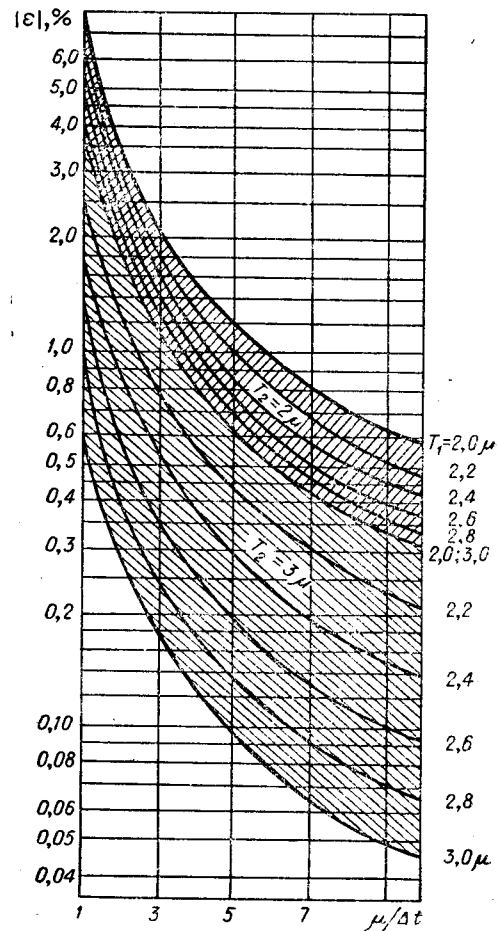


Рис. 5.

дует строить при  $k=0$ . При  $k=0$  выражение (4) будет иметь вид

$$\Psi = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Delta t}{\mu} \left[ \sum_{i=1}^m e^{-\frac{(i \Delta t)^2}{2\mu^2}} + \sum_{i=1}^{n-1} e^{-\frac{(i \Delta t)^2}{2\mu^2}} \right]. \quad (24)$$

рых вычислялись по формуле, полученной из (7):

$$\varepsilon = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \left[ \Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) + \Phi\left(\frac{T_2}{\mu}\right) \right]} \frac{\Delta t}{\mu} \sum_{i=-m}^{n-1} e^{-\frac{i^2}{2} \frac{\Delta t}{\mu^2}}, \quad (25)$$

где  $m = \frac{T_1}{\Delta t} - 1$  при  $T_1 \equiv 0 \pmod{\Delta t}$ ;  $n = \frac{T_2}{\Delta t}$  при  $T_2 \equiv 0 \pmod{\Delta t}$ .

Для построения использовались только точки максимальных погрешностей с интерполяцией промежуточных значений. Такое построение имеет больший смысл по сравнению с идеализированным. Дело в том, что определение интервалов  $T_1$  и  $T_2$ , среднеквадратичной ширины пика, так же как и отсчет интервалов квантования  $\Delta t$ , производится с некоторой погрешностью. Поэтому при аппаратном интегрировании могут получиться условия для точек максимальных погрешностей, хотя при расчете, по имеющимся данным, результат может не совпасть с точками максимума. Особенностью кривых является их идентичность при взаимном изменении интервалов  $T_1$  и  $T_2$ , поэтому номограммы, построенные для фиксированных значений  $T_1$ , могут быть использованы и при фиксации интервала  $T_2$ . Интересно отметить, что даже при значительной величине интервала квантования  $\frac{\mu}{\Delta t} = 1$  погрешность квантования по времени сравнима с погрешностью хроматографов и довольно резко убывает при уменьшении интервала квантования.

Выше рассматривалось определение временного интервала квантования для симметричных пиков. Однако довольно часто приходится иметь дело с хроматографическими пиками, которые вследствие нелинейности кривой сорбции и других причин несимметричны. Такие пики будем представлять в виде двух половин кривых Гаусса с различными среднеквадратичными отклонениями  $\mu$  и  $\mu'$ . Обозначив  $\mu' = p\mu$ , из формулы (7) получим уравнение для определения погрешности квантования несимметричных пиков при  $k=0$  и  $p > 1$

$$\varepsilon = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \left[ \Phi\left(\frac{T_1}{\mu}\right) + p \Phi\left(\frac{T_2}{p\mu}\right) \right]} \frac{\Delta t}{\mu} \left[ \sum_{i=1}^m e^{-\frac{i^2}{2} \frac{\Delta t^2}{\mu^2}} + \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{i^2}{2} \frac{\Delta t^2}{(p\mu)^2}} \right] - 100. \quad (26)$$

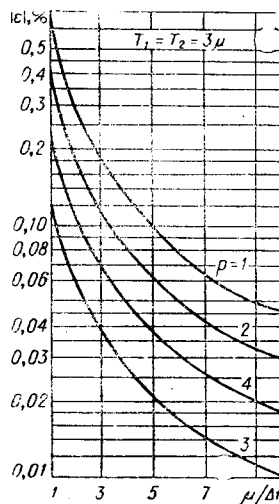


Рис. 6.

На рис. 6 приведены номограммы для определения временного интервала квантования несимметричных пиков. Максимальный коэффициент асимметрии принят  $p=8$ , так как большие асимметрии встречаются редко. При увеличении асимметрии в указанных пределах для равных условий погрешность уменьшается.

### Выводы

Получены уравнения для расчета погрешностей временного квантования хроматографических функций.

На основании полученных данных возможно определение максимально допустимого при заданных условиях временного интервала квантования хроматографических функций, что позволит сократить затраты машинного времени на ввод информации с хроматографических датчиков в цифровые управляющие машины и упростить конструкцию специализированных цифровых интеграторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keulemans, Gas chromatography. Reinhold Publishing Corp., New York, 1957.
2. A. Klinkenberg and F. Sjenitzer, Holding-time Distributions of the Gaussian Type.—Chemical Engineering Science, 1956, v. 5.
3. А. Д. Бродский, В. П. Кан. Краткий справочник по математической обработке результатов измерений. М., Стандартгиз, 1960.
4. А. С. Немировский. Вероятностные методы в измерительной технике. М., Изд-во стандартов, 1964.
5. Е. С. Вентцель. Теория вероятностей. М., Физматгиз, 1962.

*Поступила в редакцию  
18 ноября 1968 г.,  
окончательный вариант —  
23 октября 1969 г.*