

УДК 681.391:543/545

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МУЛЬТИДЕТЕКТОРНОГО ХРОМАТОГРАФА

*Р.Т. Сайфуллин, С.С. Александров*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Перечисляются этапы процесса получения результатов качественного и количественного состава компонентов сложных смесей: регистрация сигналов, оценка информативных параметров, полная обработка – получение по информативным параметрам результатов анализа. Рассматривается процесс формирования сигналов в мультidetекторной хроматографии. Анализируются различные варианты последовательного и параллельного размещения детекторов после колонки. На базе мультidetекторного хроматографа разработан алгоритм разделения совмещенных сигналов, позволяющий повысить достоверность определения качественного и количественного состава многокомпонентных смесей.*

**Ключевые слова:** хроматограмма, состав компонентов, разделение сигналов, мультidetекторный хроматограф.

Для определения качественного и количественного состава сложных смесей веществ используются гибридные методы, которые сочетают в себе достоинства хроматографии, позволяющей разделять компоненты сложных смесей, с многомерным детектированием, когда идентификацию компонентов можно производить по их спектрам. Это хромато-масс-спектрометрия [1], хроматография с ИК-спектроскопическим детектированием [2] и т. д. Эти методы обладают уникальными возможностями, однако сложность их реализации и высокая стоимость оборудования ограничивают их применение в аналитической практике. В этой связи перспективным является использование мультidetекторной хроматографии, которая также формирует многомерный сигнал и позволяет повысить достоверность определения качественного и количественного состава сложных многокомпонентных смесей.

Процесс получения результатов качественного и количественного состава компонентов сложных смесей можно разбить на три этапа:

1) получение и регистрация непрерывного электрического сигнала на выходе хроматографического анализатора, несущего информацию о физико-химических особенностях анализируемого вещества (в мультidetекторной хроматографии с  $N$ -детекторами регистрируется  $N$  хроматограмм);

2) первичная обработка – оценка параметров выходного сигнала анализатора и нахождение по ним некоторых информативных параметров (площадь пика, положение пика и т. д.), характеризующих анализируемое вещество;

3) вторичная (полная) обработка – получение по информативным парамет-

---

*Раухат Талгатович Сайфуллин (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Информационно-измерительная техника».*

*Сергей Сергеевич Александров, аспирант.*

рам результатов количественного и качественного анализа.

Для реализации мультidetекторной хроматографии необходимо к выходу хроматографической колонки подключить параллельно несколько детекторов. Возможны различные варианты последовательного и параллельного размещения детекторов после колонки относительно друг друга. При последовательном соединении все детекторы, за исключением последнего, должны быть недеструктивного типа. При параллельном соединении необходимо учитывать количество вещества, попадающего в каждый детектор и определяемое делением потока газом-носителем. Важно также, чтобы работа проводилась с количествами компонентов, соответствующими линейному диапазону каждого из детекторов. ИИС для мультidetекторной хроматографии с параллельно подключенными детекторами представлена на рис. 1.

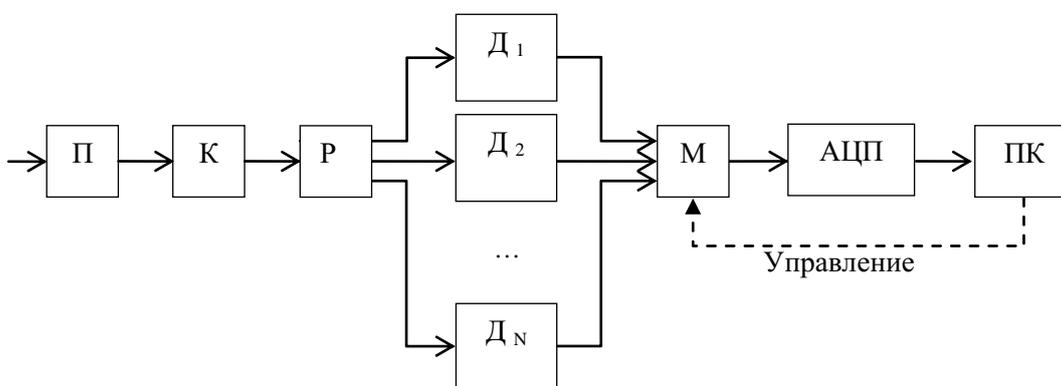


Рис. 1. ИИС для мультidetекторной хроматографии:

П – автоматический пробоотборник; К – колонка; Р – делитель потока;  
Д<sub>1</sub>–Д<sub>N</sub> – детекторы; М – мультиплексор; АЦП – аналого-цифровой преобразователь;  
ПК – персональный компьютер

Автоматический пробоотборник подает в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси. В хроматографической колонке осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие, попадающие в детектор. Детектор регистрирует присутствие веществ, отличающихся по физическим или физико-химическим свойствам от газа-носителя, и преобразует возникающие изменения в электрический сигнал.

Используют следующие типы детекторов: ПИД – пламенно-ионизационный детектор, ДТП – детектор по теплопроводности (катарометр), ЭЗД – электронно-захватный детектор, ПФД – пламенно-фотометрический детектор, ТИД – термоионный детектор, ФИД – фотоионизационный детектор. Детекторы могут объединяться в аналитическом модуле в различных комбинациях.

Далее происходит нормировка и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. В мультidetекторном хроматографе выходные сигналы детекторов поступают на вход АЦП через мультиплексор, который осуществляет циклический поочередный опрос всех каналов хроматографа. Для каждого из детекторов ПК формирует зависимости сигнала от времени (хроматограммы).

Пик на хроматограмме имеет следующие характеристики: время удерживания (время от начала анализа до выхода максимума пика); площадь – область, ограниченная профилем пика и базовой линией [3].

Время удерживания – качественная характеристика анализируемого компо-

нента, т. е. какому компоненту (веществу) принадлежит пик. Площадь пика – количественная характеристика компонента (сколько компонентов содержится в пробе).

Пики на хроматограмме могут быть одиночными (начало и конец пика принадлежат базовой линии) и совмещенными (неразделенными) – конец первого пика переходит в начало второго пика, и эта точка не принадлежит базовой линии.

Точное измерение площадей пиков важно не только при количественном анализе, но и при идентификации компонентов сложных смесей, когда для увеличения достоверности идентификации используется отношение сигналов детекторов [4].

Однако в сложных многокомпонентных смесях не удастся добиться полного разделения всех компонентов смеси, а неполное разделение хроматографических пиков сказывается на точности определения площадей пиков. В связи с этим актуальной является разработка алгоритма разделения совмещенных хроматографических сигналов с использованием мультidetекторного хроматографа.

В основу разделения можно положить некоторые математические преобразования сигналов, полученных с параллельно работающих детекторов, поразному преобразующих одну и ту же хроматограмму. Такие сигналы на выходе двух детекторов показаны на рис. 2.

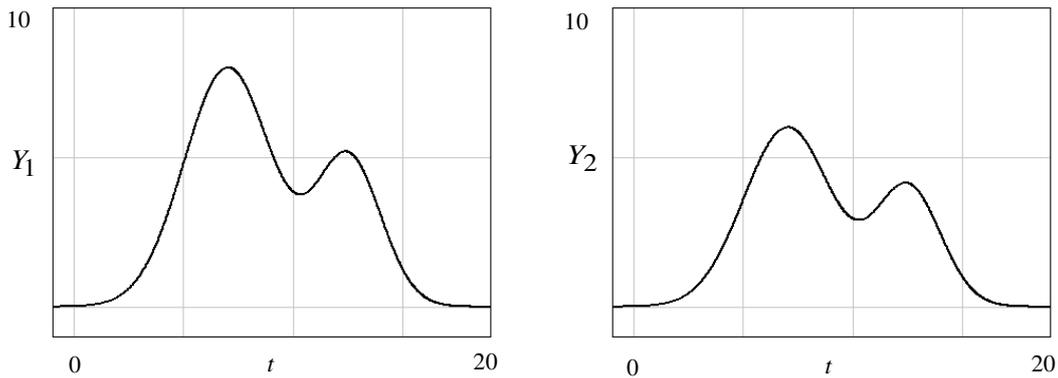


Рис. 2. Сигналы с параллельно работающих детекторов

Например, если брать отношение сигналов различных детекторов [5], то будет получена следующая зависимость:

$$R_{i,j}^K = \frac{Y_i^K}{Y_j^K}, \quad (1)$$

где  $R_{i,j}^K$  – коэффициент;

$Y_i^K, Y_j^K$  – сигналы соответственно  $i$ -го и  $j$ -го детектора;

$K$  – номер компонента.

Причем берутся не только отношения сигналов, но и отношения производных в следующем порядке.

1. Для системы из  $N$  детекторов, применяющихся для анализа  $N$ -компонентной смеси, сигналы от  $(N-1)$  детекторов делятся на сигнал с  $N$ -го де-

тектора. В результате получаем  $(N-1)$  значений коэффициентов как функций времени.

2. Полученные кривые дифференцируются.

3. Берутся отношения производных относительно одной из них. В результате получаем  $(N-2)$  кривых.

4. Подобные операции дифференцирования и деления повторяются до тех пор, пока не останется одна кривая.

При анализе двухкомпонентной смеси достаточно взять одно отношение, при трехкомпонентной смеси – два и т. д.

Информация, полученная в результате проведения этих операций, используется впоследствии для составления системы линейных уравнений, решения которых позволяют восстановить компоненты исходной смеси.

Отношение сигналов для смеси веществ можно представить в виде

$$R_{i,j} = \frac{Y_i^A + Y_i^B + \dots + Y_i^N}{Y_j^A + Y_j^B + \dots + Y_j^N}, \quad (2)$$

где  $Y_i^K$  – сигнал  $K$ -го компонента в  $i$ -м детекторе, измеренный в любой момент времени  $t$ , в течение которого выходит хроматограмма всей смеси.

Подставив (1) в (2), получаем

$$R_{i,j} = \frac{R_{i,j}^A Y_j^A + R_{i,j}^B Y_j^B + \dots + R_{i,j}^N Y_j^N}{Y_j^A + Y_j^B + \dots + Y_j^N}, \quad (3)$$

а после преобразований

$$R_{i,j} = \frac{R_{i,j}^A + R_{i,j}^B X^B + \dots + R_{i,j}^N X^N}{1 + X^B + \dots + X^N}, \quad (4)$$

где  $X^K = \frac{Y_j^K}{Y_j^A}$ .

Выражение (4) можно записать в виде

$$X^B (R_{i,j}^B - R_{i,j}^A) + X^C (R_{i,j}^C - R_{i,j}^A) + \dots + X^N (R_{i,j}^N - R_{i,j}^A) = R_{i,j} - R_{i,j}^A. \quad (5)$$

Таким образом, для системы  $N$  детекторов, применяемой для анализа  $N$ -компонентной смеси, получаем систему из  $(N-1)$  уравнений с  $(N-1)$  неизвестных коэффициентов  $X^B, X^C, \dots, X^N$ . Решая эту систему относительно  $X$ , можно получить значения сигнала компонента  $A$ :

$$Y_n^A = \frac{Y_n}{1 + X^B + X^C + \dots + X^N}, \quad (6)$$

где  $Y_n$  – сигнал, поступающий с  $N$ -го детектора.

Например, для двухкомпонентной смеси указанные решения позволяют получить следующие соотношения:

$$Y_2^A = Y_2 \frac{R_{1,2}^B - R_{1,2}^A}{R_{1,2}^B - R_{1,2}^A}; \quad (7)$$

$$Y_2^B = Y_2 \frac{R_{1,2}^A - R_{1,2}}{R_{1,2}^A - R_{1,2}^B}. \quad (8)$$

Для получения численных значений  $Y_2^A$ ,  $Y_2^B$  необходимо знать коэффициенты отношений  $R_{1,2}^A$ ,  $R_{1,2}^B$ . Разделение совмещенных сигналов двухкомпонентной смеси второго детектора представлено на рис. 3.

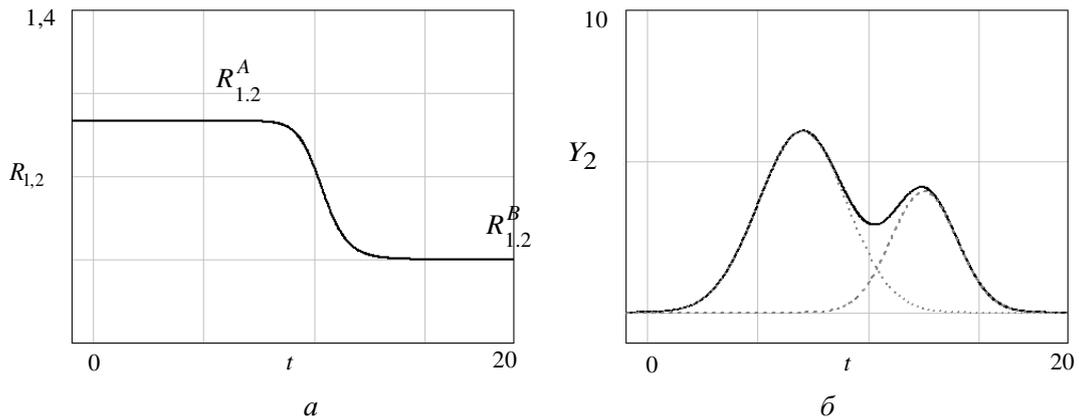


Рис. 3. Разделение совмещенных сигналов второго детектора:  
 а – отношение  $Y_1$  к  $Y_2$ ; б – восстановленные компоненты

Аналогичным образом производится разделение совмещенных сигналов первого детектора (рис. 4).

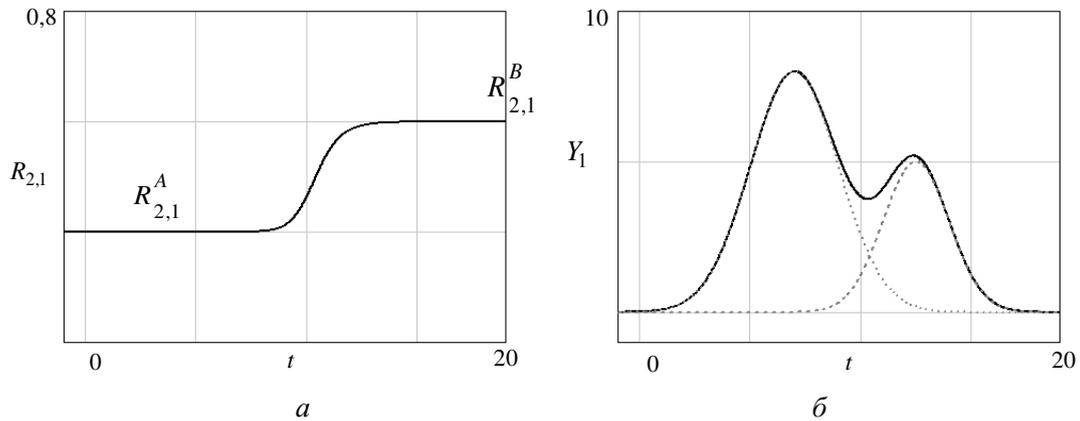


Рис. 4. Разделение совмещенных сигналов первого детектора:  
 а – отношение  $Y_2$  к  $Y_1$ ; б – восстановленные компоненты

Таким образом, для получения результатов качественного и количественного анализа с повышенной точностью рекомендуется использовать информативные параметры пиков совмещенных сигналов, восстановленных с использованием мультidetекторного хроматографа.

Сопоставление площадей хроматографических пиков позволяет оценить количественный состав смеси. В хроматографии используют три основных метода количественного анализа: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта и метод внутренней нормализации.

В методе внутренней нормализации предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме и сумма их площадей равна 100 %. Различие в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов  $k_i$ .

Расчет ведут по формуле

$$C_i (\%) = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum_{i=1}^n (S_i \cdot k_i)} \cdot 100, \quad (9)$$

где  $n$  – число компонентов смеси;

$S_i$  – площадь хроматографического пика;

$k_i$  – поправочные коэффициенты для каждого  $i$ -го компонента.

Идентификация – отнесение пиков на хроматограмме к тому или иному компоненту из списка базы данных. При этом производится сравнение рассчитанных параметров удерживания всех обнаруженных на хроматограмме пиков с информацией, хранящейся в базе данных. Идентификация компонентов по одному или нескольким детекторам осуществляется следующими способами: по абсолютному времени удерживания; по относительному времени удерживания; по относительному объему удерживания; по времени удерживания и соотношению интенсивности пиков на параллельно (последовательно) работающих детекторах [4]; по индексам удерживания Ковача.

Если в процессе анализа используется несколько параллельно или последовательно работающих детекторов, то для более достоверной идентификации можно применить способ, заключающийся в том, что наряду со временем удерживания используется отношение площадей пиков соответствующих детекторов. Вначале пик идентифицируется по времени удерживания на ведущем детекторе; затем сравниваются отношения площадей пиков на различных детекторах с отношением, хранящимся в базе данных.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Керасек Ф., Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию. – М: Мир, 1993. – 236 с.
2. *Смит А.* Прикладная ИК-спектрометрия. – М: Мир, 1982. – 328 с.
3. *Гуревич А.Л., Русинов Л.А., Сягаев Н.А.* Автоматический хроматографический анализ. – Л.: Химия, 1980. – 192 с.
4. *Полухин Д.Ю.* Автоматизация процесса идентификации компонентов сложных смесей при совместном использовании индексов удержания и индивидуальных отношений сигналов / Д.Ю. Полухин, И.А. Ревельский, Ю.С. Яшин, П.П. Вульх, О.В. Напалкова, И.Н. Глазков, Б.И. Зирко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65. – № 3. – С. 3-8.
5. *Сайфуллин Р.Т., Александров С.С.* Обработка сигналов мультidetекторного хроматографа // Информационно-измерительные и управляющие системы: сб. науч. статей. Вып. 2(10). – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2014. – С. 90-95.

*Статья поступила в редакцию 5 сентября 2014 г.*

## DEFINITION OF QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF COMPONENTS OF COMPLEX MIXTURES USING MULTIDETECTOR CHROMATOGRAPH

***R.T. Saifullin, S.S. Aleksandrov***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*The steps of the process of qualitative and quantitative components analysis of complex mixtures are: enumeration, such as registration signals, evaluation of informative parameters, complete processing- receipt by informative parameters of the analysis. The process of the signals formation in multidetector chromatography is considered. The various options for serial and parallel placement of the detectors after the column are analysed. On the basis of multidetector chromatograph the algorithm for separation of overlapped signals is developed. It is shown that such algorithm allow to increase the accuracy of determining the qualitative and quantitative analysis of the composition of multicomponent mixtures.*

**Keywords:** *chromatogram, composition components, signal separation, multidetector chromatograph.*