

УДК 681.391:543/545

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУХКАНАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СОВМЕЩЕННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

*М.Ж. Сайфулин*¹

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

E-mail: sayfulinmarsel@yandex.ru

Аннотация. Решается задача разделения совмещенных хроматографических сигналов с использованием двухдетекторного хроматографа. Технология обработки хроматографических сигналов, традиционно применяемая в хроматографических системах, предусматривает использование хроматографа с одним детектором. Для обработки хроматографической информации используется многоканальная обработка данных, когда процесс разделения в колонке фиксируется несколькими детекторами. В случае двухдетекторной хроматографической информационно-измерительной системы (ИИС) это два неселективных детектора с разной чувствительностью к анализируемым компонентам пробы. Это позволяет реализовать принципиально новый подход к разделению совмещенных сигналов.

В основе разделения лежат специальные математические преобразования совмещенных сигналов двух детекторов хроматографа. Находят отношение сигнала первого детектора к сигналу второго детектора и наоборот, отношение сигнала второго детектора к сигналу первого детектора. В результате получают значения некоторых коэффициентов как функции времени. С использованием этих коэффициентов получены соотношения, позволяющие восстановить неразделенные компоненты сигналов соответственно первого и второго детекторов. Предложенный метод разделения может быть использован в случае пиков симметричной и несимметричной формы. Представлены примеры восстановления пиков для различных значений степени разрешения.

Для получения сглаженных значений восстановленных пиков при разделении сигналов в условиях помех использована стандартная процедура MATLAB: циклического усреднения на коротком интервале. Для сохранения ширины восстановленных пиков в алгоритме разделения в условиях помех предложено отношение сигналов детекторов аппроксимировать функцией тангенса гиперболического. Приведены примеры, демонстрирующие эффективность сглаживания.

Ключевые слова: хроматография, количественный анализ, степень разрешения, наложенные пики, двухканальная обработка, разделение сигналов, помеха, хроматографическая ИИС.



© Автор(ы), 2025

¹ Марсель Жаудатович Сайфулин, аспирант кафедры информационно-измерительной техники.

Введение

Аналитическое приборостроение – область измерительной техники для исследования состава и свойств веществ.

Важнейший аналитический метод – хроматография [1, 2]. В настоящее время хроматография является одним из наиболее перспективных методов анализа. Она широко применяется в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ.

Технология обработки данных, обычно используемая в хроматографических системах, предусматривает использование в качестве первичного преобразователя ИИС хроматографа с одним детектором (один измерительный канал) [3–6].

Для разделения, идентификации и количественного определения отдельных компонентов анализируемых смесей применяют также гибридные методы [7–10], которые представляют собой комбинацию двух или более аналитических методов. Некоторые из самых популярных гибридных аналитических методов – это газовая хроматография, масс-спектрометрия (ГХ-МС), жидкостная хроматография – масс-спектрометрия (ЖХ-МС), газовая хроматография – инфракрасная спектроскопия (ГХ-ИК), жидкостная хроматография – ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (ЖХ-ЯМР). Они сочетают достоинства хроматографии для разделения компонентов смесей с многомерным детектированием для идентификации компонентов по их спектру. Однако высокая стоимость оборудования и сложность реализации гибридных методов ограничивают их применение.

В данной работе для обработки хроматографической информации используется технология многоканальной обработки данных, когда один и тот же процесс разделения анализируемой смеси в колонке хроматографа фиксируется несколькими различными детекторами и таким образом осуществляется многоканальное детектирование, что позволяет получить дополнительную информацию о качественном и количественном составе пробы.

В случае двухдетекторной хроматографической ИИС это два неселективных детектора с разной чувствительностью к анализируемым компонентам пробы. Это позволяет за счет двухканальной обработки данных реализовать принципиально новый подход к разделению совмещенных сигналов без использования математических моделей хроматографических пиков.

Метод разделения совмещенных хроматографических сигналов без использования математических моделей пиков

В основе разделения лежат специальные математические преобразования совмещенных сигналов двух детекторов хроматографа с разной чувствительностью к компонентам пробы. Для системы с двумя детекторами такие сигналы отображены на рис. 1.

Для двухдетекторной системы, используемой для разделения двухкомпонентной смеси, выходной сигнал первого детектора

$$Y_1 = Y_1^A + Y_1^B \quad (1)$$

делится на выходной сигнал второго детектора

$$Y_2 = Y_2^A + Y_2^B, \quad (2)$$

где A, B – обозначения соответственно первого и второго компонента анализируемой смеси.

В результате получаем значения коэффициента

$$R_{1,2} = \frac{Y_1}{Y_2} \quad (3)$$

как функции времени (рис. 2, а).

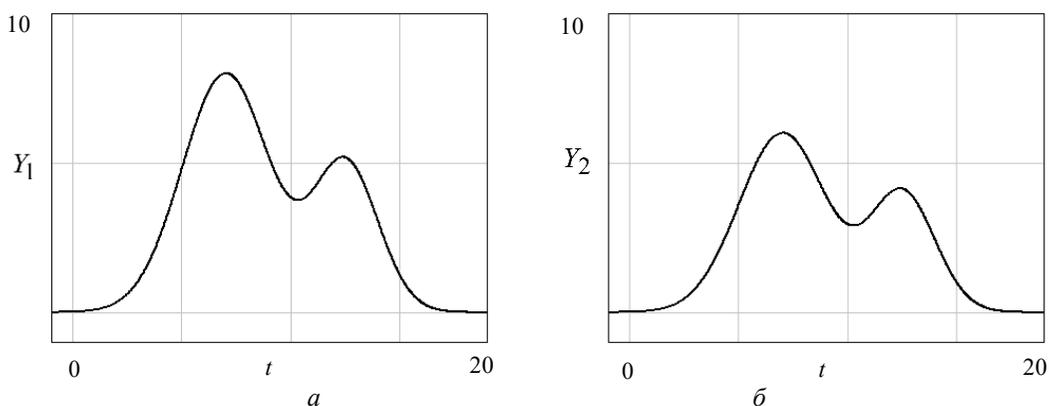


Рис. 1. Выходные сигналы детекторов двухдетекторного хроматографа: а – сигнал первого детектора; б – сигнал второго детектора

С учетом соотношений (1) и (2)

$$R_{1,2} = \frac{R_{1,2}^A Y_2^A + R_{1,2}^B Y_2^B}{Y_2^A + Y_2^B}, \quad (4)$$

где $R_{1,2}^A = \frac{Y_1^A}{Y_2^A}$; $R_{1,2}^B = \frac{Y_1^B}{Y_2^B}$.

Для восстановления компонента Y_2^B из суммарного сигнала (2) преобразуем соотношение (4) к виду

$$R_{1,2} = \frac{R_{1,2}^A + R_{1,2}^B \frac{Y_2^B}{Y_2^A}}{1 + \frac{Y_2^B}{Y_2^A}}. \quad (5)$$

С учетом обозначения

$$X_B = \frac{Y_2^B}{Y_2^A} \quad (6)$$

соотношение (5) приобретает вид

$$R_{1,2} = \frac{R_{1,2}^A + R_{1,2}^B X_B}{1 + X_B}, \quad (7)$$

из которого находим X_B

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

Согласно соотношениям (6) и (2)

$$Y_2^B = X_B Y_2^A, \quad (9)$$

$$Y_2^A = Y_2 - Y_2^B. \quad (10)$$

С учетом (8)–(10) восстановленные значения компонента Y_2^B находятся из решения уравнения

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

После преобразований окончательно получаем:

$$Y_2^B = \frac{R_{1,2}^A - R_{1,2}}{R_{1,2}^A - R_{1,2}^B} Y_2. \quad (11)$$

По аналогии первый компонент Y_2^A второго детектора определяется из соотношения

$$Y_2^A = \frac{R_{1,2}^B - R_{1,2}}{R_{1,2}^B - R_{1,2}^A} Y_2. \quad (12)$$

Для получения численных значений Y_2^A и Y_2^B необходимо знать коэффициенты отношений $R_{1,2}^A$, $R_{1,2}^B$, которые находятся из графика $R_{1,2}$ отношения сигналов Y_1 к Y_2 (см. рис. 2, а).

Заметим, что при расчете компонентов Y_1^A и Y_1^B в формулах (11), (12) Y_2 заменяется на Y_1 , а для вычисления $R_{1,2}$ берется отношение Y_2 / Y_1 . Другими словами, просто в алгоритме вычисления меняется порядок первого и второго детекторов.

Разделение выходных сигналов с двумя совмещенными пиками для первого и второго детекторов представлено соответственно на рис. 2 и 3.

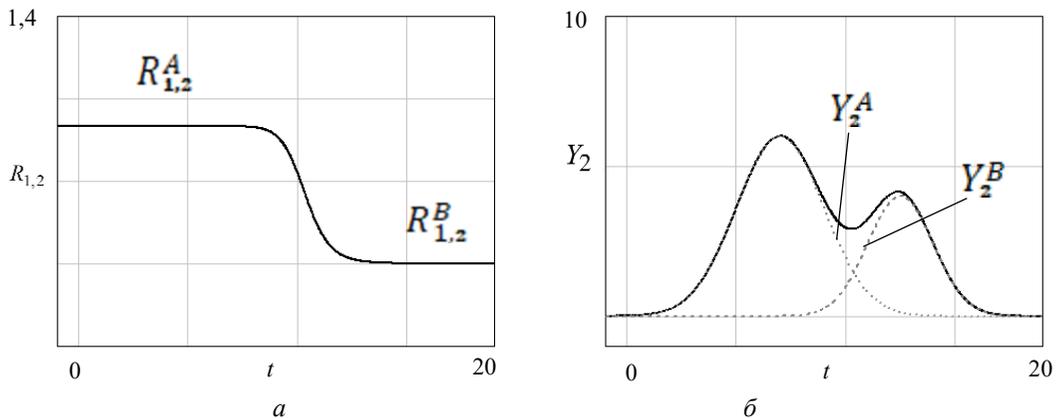


Рис. 2. Разделение сигналов второго детектора: а – отношение сигналов Y_1 к Y_2 ; б – исходный сигнал и разделенные компоненты Y_2^A , Y_2^B

Разделение хроматографических сигналов с пиками несимметричной формы

Смоделируем хроматографический сигнал, состоящий из двух совмещенных несимметричных пиков.

В качестве математической модели пика $y(t)$ используем комбинированную функцию, предложенную А.В. Бочкаревым [11]:

$$y(t) = \begin{cases} A e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\beta^2}}, & t \leq \mu; \\ A\gamma e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\beta^2}} + A(1-\gamma)e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2(\chi\beta)^2}}, & t > \mu, \end{cases} \quad (13)$$

где A – амплитуда пика; μ – положение вершины пика; β – среднеквадратичная ширина переднего фронта пика; χ – параметр настройки ширины заднего фронта пика ($1 \leq \chi < \infty$); γ – параметр настройки высоты фрагментов заднего фронта пика ($0 \leq \gamma \leq 1$).

При $\gamma = 1$ хроматографический пик будет симметричным и описывается гауссовой кривой (рис. 3).

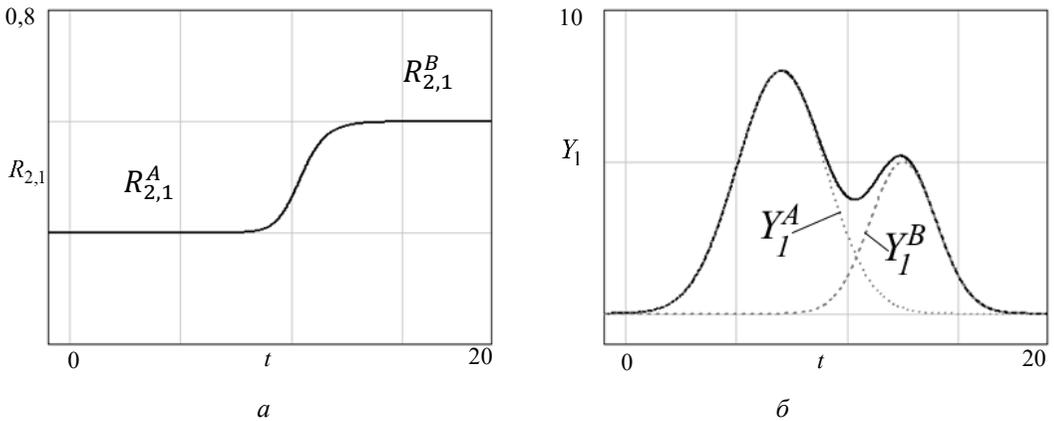


Рис. 3. Разделение сигналов первого детектора: a – отношение сигналов Y_2 к Y_1 ; b – исходный сигнал и разделенные компоненты Y_1^A , Y_1^B

Площадь пика определяется соотношением

$$S = \sqrt{\frac{\pi}{2}} A \beta [1 + \gamma + (1 - \gamma) \chi]. \quad (14)$$

Хроматографический сигнал с совмещенными пиками несимметричной формы представим в виде

$$y(t) = \sum_{k=1}^M y_k(t) = \sum_{k=1}^M \begin{cases} A_k e^{-\frac{(t-\mu_k)^2}{2\beta_k^2}}, & t \leq \mu_k; \\ A_k \gamma_k e^{-\frac{(t-\mu_k)^2}{2\beta_k^2}} + A_k (1-\gamma_k) e^{-\frac{(t-\mu_k)^2}{2(\chi_k \beta_k)^2}}, & t > \mu_k. \end{cases} \quad (15)$$

Здесь M – число компонент; параметры A_k , μ_k , β_k соответственно: амплитуда, положение вершины, среднеквадратичная ширина передних фронтов пиков; γ_k , χ_k – параметры настройки задних фронтов соответствующих компонентов, где $k = 1, \dots, M$.

Разрешение совмещенных хроматографических пиков согласно [12] определяется выражением

$$W = \frac{2(\mu_2 - \mu_1)}{w_1 + w_2}, \quad (16)$$

где μ_2, μ_1 – времена удерживания пиков; w_1, w_2 – ширина соответственно первого и второго пиков в их основании.

Для хроматографических пиков, описываемых комбинированной функцией (15), значения w_1, w_2 можно принять равными $w_1 = 2(\beta_1 + \chi_1\beta_1)$ и $w_2 = 2(\beta_2 + \chi_2\beta_2)$. Тогда (16) приобретает вид

$$W = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\beta_1(1 + \chi_1) + \beta_2(1 + \chi_2)}. \quad (17)$$

Пусть $M = 2$, тогда сигнал состоит из двух пиков. Значения параметров $A_k, \mu_k, \beta_k, \gamma_k, \chi_k$ первого ($k=1$) и второго ($k=2$) пиков для формирования сигнала первого детектора с совмещенными пиками представлены в табл. 1.

Для второго пика значения сигнала были вычислены для различных значений μ_2 (остальные параметры $A_2, \beta_2, \gamma_2, \chi_2$ оставались неизменными). Это позволяет смоделировать сигнал с совмещенными пиками различной степени разрешения. Степень разрешения между пиками оценивалась согласно формуле (17). Чем больше разрешение, тем меньше перекрываются пики, тем лучше и отчетливее разделение и, соответственно, выше точность при количественном анализе. Значения W для конкретных примеров указаны в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров моделируемого сигнала первого детектора

	Первый компонент	Второй компонент					
A	8	6					
μ	10	22	24	26	28	30	32
β	4	4.2					
γ	0.1	0.4					
χ	2	2					
W		0.51	0.56	0.65	0.73	0.81	0.89

Для второго детектора значения амплитуд первого и второго пиков равны соответственно 6 и 4, остальные параметры совпадают с данными табл. 1.

Исходные сигналы, используемые в дальнейшей обработке, показаны на рис. 4, а на рис. 5 отображено отношение этих сигналов $R_{1,2}(t)$.

Восстановленные компоненты сигнала второго детектора $y_2(t)$ в результате двухканальной обработки данных при разрешении $W = 0.65$ и $W = 0.51$ представлены соответственно на рис. 6 и 7.

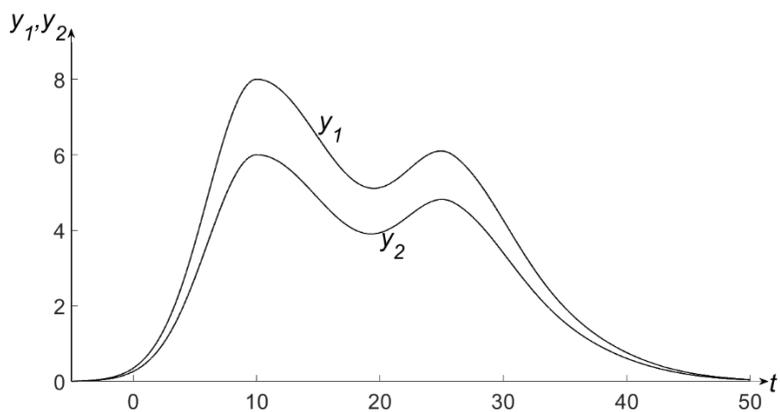


Рис. 4. Исходные сигналы первого и второго детекторов $y_1(t)$ и $y_2(t)$ при разрешении $W = 0.65$

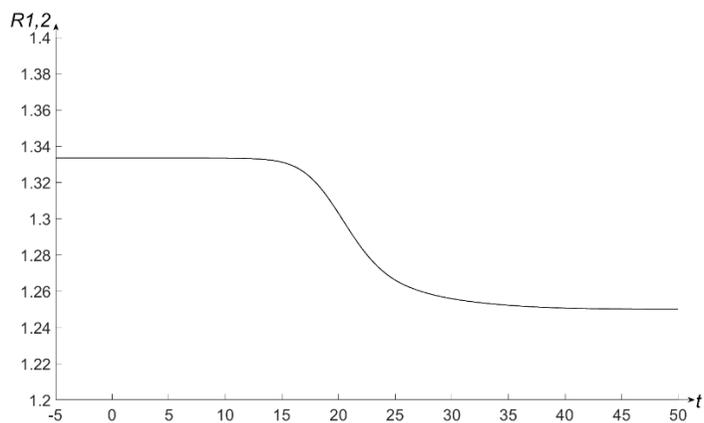


Рис. 5. Отношение сигналов $y_1(t)/y_2(t)$ при разрешении $W = 0.65$

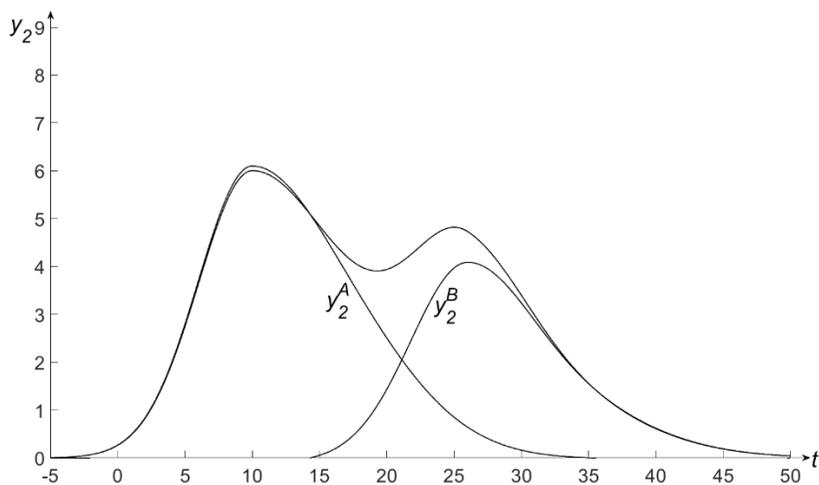


Рис. 6. Восстановленные компоненты сигнала второго детектора $y_2^A(t)$ и $y_2^B(t)$ при разрешении $W = 0.65$

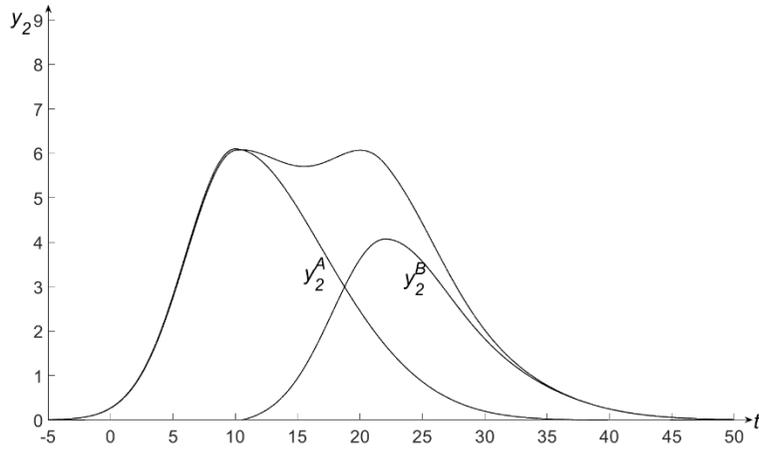


Рис. 7. Восстановленные компоненты сигнала второго детектора $y_2^A(t)$ и $y_2^B(t)$ при разрешении $W = 0.51$

Разделение хроматографических сигналов в условиях помех

Выходной сигнал $\tilde{y}_1(t)$ первого детектора с учетом накладываемой на него помехи может быть представлен в виде

$$\tilde{y}_1(t) = y_1(t) + n_1(t),$$

где $y_1(t)$ – полезная составляющая сигнала, несущая информацию об анализируемых компонентах смеси; $n_1(t)$ – высокочастотная помеха, распределенная по нормальному закону с нулевым математическим ожиданием и дисперсией помехи $\sigma_{n_1}^2$ (σ_{n_1} – СКО помехи):

$$n_1(t) \sim N(0, \sigma_{n_1}^2).$$

По аналогии выходной сигнал $\tilde{y}_2(t)$ второго детектора:

$$\tilde{y}_2(t) = y_2(t) + n_2(t).$$

Здесь $y_2(t)$ – полезная составляющая второго детектора, $n_2(t)$ – высокочастотная помеха:

$$n_2(t) \sim N(0, \sigma_{n_2}^2).$$

Для генерирования помехи была использована программа *randn* MATLAB. Заданные значения СКО помехи: $\sigma_{n_1} = 0.02$, $\sigma_{n_2} = 0.02$.

Для конкретного примера выходные сигналы детекторов с наложенной помехой представлены на рис. 8.

Восстановление компонентов совмещенных сигналов требует в соответствии с (4) вычисления отношения сигналов $R_{1,2}$. В условиях помех значение этого коэффициента как функции времени определяется по формуле

$$\tilde{R}_{1,2}(t) = \frac{\tilde{y}_1(t)}{\tilde{y}_2(t)}.$$

Характер изменения этого отношения для представленного примера показан на рис. 9.

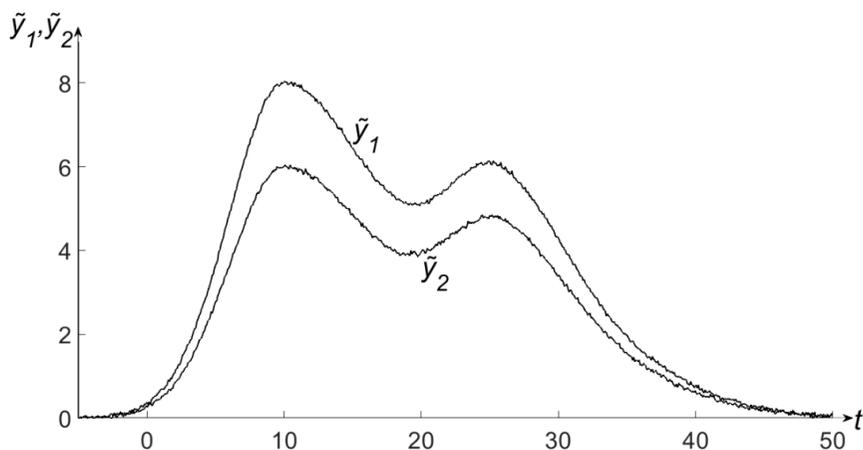


Рис. 8. Выходной сигнал первого детектора $\tilde{y}_1(t)$ с наложенной помехой $n_1(t)$: $\sigma_{n_1} = 0.02$; $W = 0.65$; выходной сигнал второго детектора $\tilde{y}_2(t)$ наложенной помехой $n_2(t)$: $\sigma_{n_2} = 0.02$; $W = 0.65$

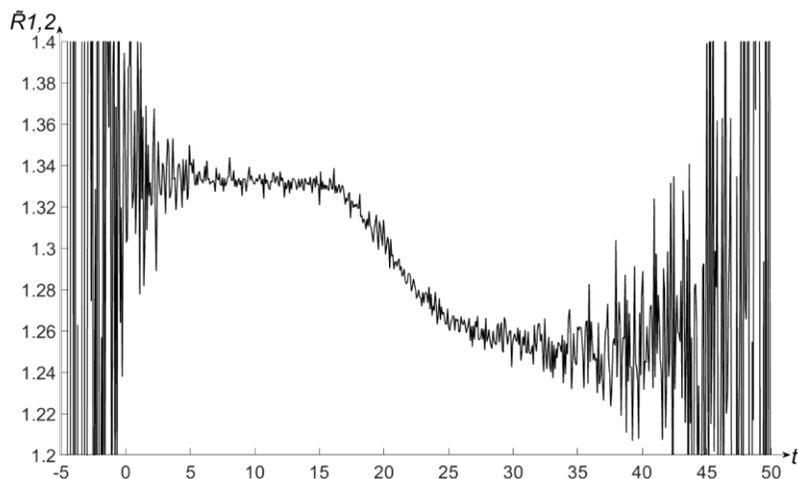


Рис. 9. Отношение зашумленного сигнала $\tilde{y}_1(t)$ к сигналу $\tilde{y}_2(t)$

Для нахождения восстановленных значений компонентов \tilde{Y}_2^B и \tilde{Y}_2^A воспользуемся соотношениями (12) и (13), где в качестве выходного сигнала Y_2 берется \tilde{Y}_2 , а отношение $R_{1,2}$ заменяется на оценку $\tilde{R}_{1,2}$.

Результаты вычисления представлены на рис. 10.

На графике видно возрастание помехи на восстановленных сигналах $\tilde{y}_2^B(t)$ и $\tilde{y}_2^A(t)$ по сравнению с исходной хроматограммой $y_2(t)$ (см. рис. 8).

Для получения сглаженных значений восстановленных сигналов можно воспользоваться стандартной процедурой MATLAB: циклическое усреднение отсчетов на коротком интервале (5 отсчетов на цикл). Эта процедура дает хорошие результаты сглаживания, но приводит к увеличению ширины пиков. Результат сглаживания показан на рис. 11.

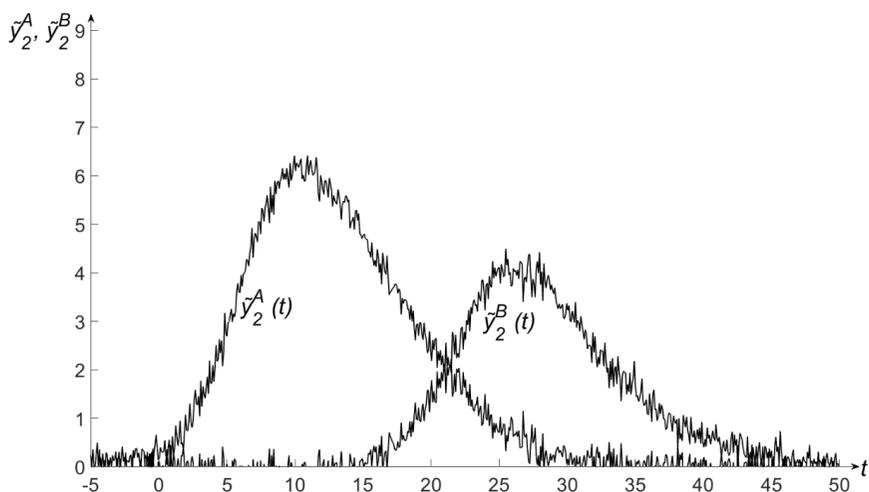


Рис. 10. Восстановленные компоненты сигнала $\tilde{y}_2^A(t)$ и $\tilde{y}_2^B(t)$

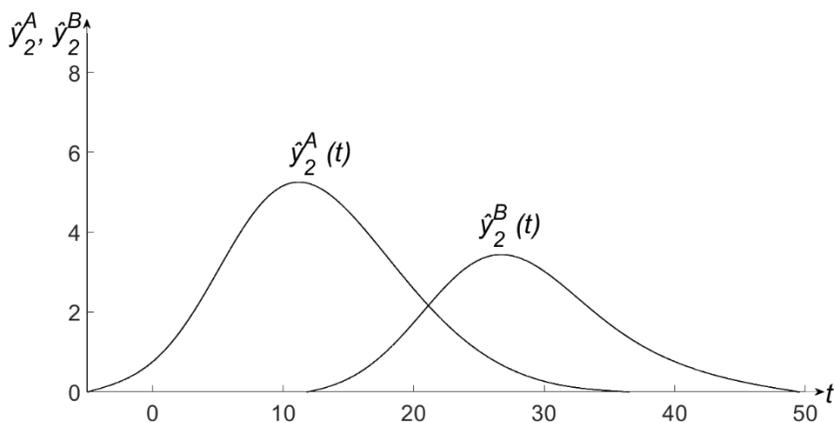


Рис. 11. Сглаженные значения выходного сигнала \tilde{y}_2^A и \tilde{y}_2^B

Более интересный результат дает подход, основанный на аппроксимации отношения $\tilde{R}_{1,2}$ некоторой аналитической зависимостью. Анализ характера изменения $\tilde{R}_{1,2}$ во времени позволяет в качестве такой зависимости выбрать функцию тангенс гиперболический [13] в виде

$$f(t) = \frac{pe^{\alpha_i(t-t_0)}}{e^{\alpha_i(t-t_0)} + e^{-\alpha_i(t-t_0)}} + b,$$

где α_i – параметр формы, $i=1,2$; $\alpha_i = \alpha_1$ при $t \leq t_0$, $\alpha_i = \alpha_2$ при $t > t_0$ (для симметричных хроматографических пиков $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$); t_0 – положение центра координат функции; p – параметр размаха высоты; b – параметр сдвига по оси ординат.

Для нахождения параметров настройки p , α , t_0 , b используется метод наименьших квадратов [14]. Критерии оптимальности:

$$\theta = \sum_{i=1}^n [\tilde{R}_{1,2}(t_i) - f(t_i)]^2 \rightarrow \min ,$$

где n – число отсчетов в области локализации пиков.

В результате минимизации этого критерия находятся оценки \hat{p} , $\hat{\alpha}$, \hat{t}_0 , \hat{b} . Для конкретного примера, представленного на рис. 9, значения оценок этих параметров равны ($\hat{p} = -0.08$, $\hat{\alpha}_1 = 0.22$, $\hat{\alpha}_2 = 0.22$, $\hat{t}_0 = 21$, $\hat{b} = 1.335$), а график оценки $\hat{R}_{1,2}$ представлен на рис. 12.

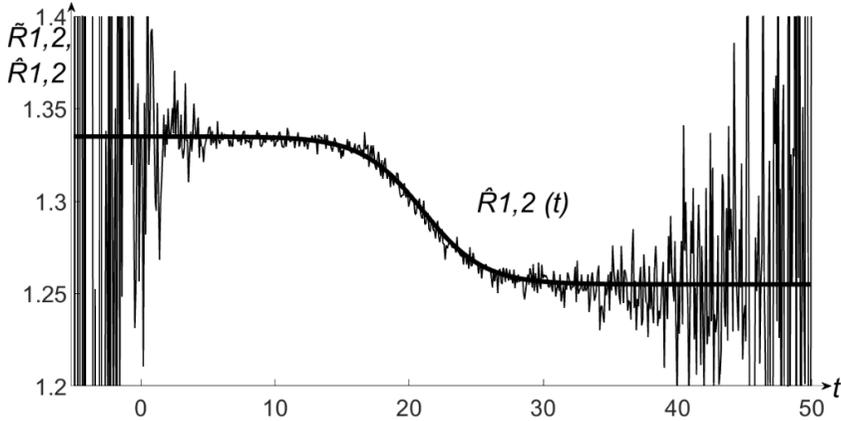


Рис. 12. Аппроксимация отношения зашумленных сигналов $\tilde{R}_{1,2}(t)$ функцией тангенса гиперболического $\hat{R}_{1,2}(t)$

Восстановленные компоненты сигнала \hat{y}_2^A и \hat{y}_2^B , полученные с использованием аппроксимации отношения зашумленных сигналов детекторов функцией тангенса гиперболического, показаны на рис. 13.

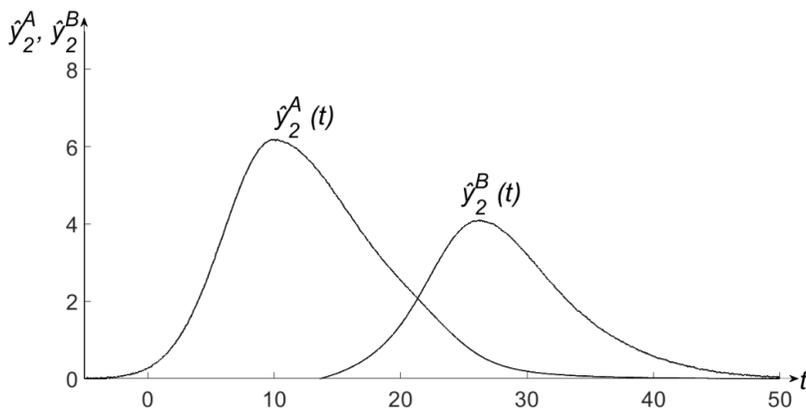


Рис. 13. Восстановленные компоненты сигнала \hat{y}_2^A и \hat{y}_2^B

Благодаря использованию представленных алгоритмов восстановления компонентов неразрешенных сигналов удастся построить эффективные алгоритмы обработки данных, поступающих по нескольким каналам.

Погрешности оценок площадей восстановленных пиков, полученных на основе разработанного метода, представлены в табл. 2. Площади пиков вычислялись численным интегрированием по методу трапеций [15] (программа *trapz* MATLAB). Алгоритм разделения обеспечивает относительную погрешность оценки площади пика не выше 1.75 % при заданных значениях степени разрешения.

Таблица 2

Погрешности оценок площадей восстановленных пиков*

Вид хроматограммы	Пик в группе	Rs	Площадь истинная	Разраб. метод	Абс. погр.	Отн. погр., %
Без помехи	1	0.51	87.23	87.31	0.08	0.09
	2		54.74	54.54	0.2	0.34
	1	0.65	87.23	87.31	0.08	0.09
	2		54.74	54.63	0.11	0.2
Зашумленные со сглаживанием	1	0.65	87.23	87.91	0.68	0.77
	2		54.74	54.28	0.94	1.71
Использование тангенса гиперболического	1	0.65	87.23	87.9	0.67	0.76
	2		54.74	53.79	0.95	1.73

*Площади пиков приведены в условных безразмерных единицах.

Таким образом, для получения результатов качественного и количественного анализа в случае совмещенных сигналов рекомендуется использовать информативные параметры пиков, восстановленных с использованием двухканальной обработки данных.

Заключение

На основе двухканальной обработки данных разработан метод разделения совмещенных хроматографических сигналов, не требующий использования математических моделей хроматографических пиков.

Показано, что предложенный метод разделения хроматографических сигналов может быть использован в случае пиков несимметричной формы. Представлены примеры восстановленных пиков хроматографического сигнала для различных значений степени разрешения.

Проведено исследование предложенного метода разделения хроматографических сигналов в условиях помех. Для получения сглаженных значений восстановленных пиков использована стандартная процедура MATLAB: циклическое усреднение отсчетов на коротком интервале. Эта процедура дает хорошие результаты, но приводит к увеличению ширины пиков.

Предложен алгоритм разделения сигналов в условиях помех, основанный на аппроксимации отношения сигналов детекторов функцией тангенса гиперболического. Это позволяет сохранить ширину восстановленных пиков. Приводятся примеры.

Практическая значимость разработанного метода обработки хроматографических сигналов определяется перспективой использования двухканальной обработки данных для анализа широкого спектра веществ в условиях недостаточного разрешения выходных сигналов.

Материал статьи подготовлен на основе ВКР Сайфулин М.Ж. Двухдетекторная хроматографическая информационно-измерительная система: магистерская диссертация 12.04.01 / М.Ж. Сайфулин. Самар. гос. техн. ун-т, Самара, 2023. 81 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю.* Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1987. 261 с.
2. *Гиошон Ж., Гнийемен К.* Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч. I. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 582 с.
3. *Русинов Л.А.* Автоматизация аналитических систем определения состава и качества веществ. Л.: Химия, 1984. 158 с.
4. *Русинов А.Л., Гуревич А.Л.* Алгоритмическое обеспечение информационно-измерительных систем с аналитическими приборами // Измерения, контроль, автоматизация. 1982. № 3. С. 9–16.
5. *Кюлик Э.А., Кальюранд М.Р., Коэль Э.Н.* Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука, 1979. 127 с.
6. *Силис Я.Я., Кофман А.М., Розенблит А.Б.* Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. Рига: Зинатне, 1980. 127 с.
7. *Керасик Ф., Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию. М.: Мир, 1993. 236 с.
8. *Смит А.* Прикладная ИК-спектрометрия. М.: Мир, 1982. 328 с.
9. *Манойлов В.В., Новиков Л.В.* Оценка параметров масс-спектрометрического пика в дублете // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 3. С. 30–35. EDN: PBNHSPN.
10. *Отто М.* Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Т. II. Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2004. 288 с.
11. *Бочкарев А.В.* Повышение точности количественного хроматографического анализа с помощью новой модели пика // Автоматизация в промышленности. 2022. № 7. С. 36–41. DOI: 10.25728/avtprom.2022.07.11. EDN: EPPYCW.
12. *Felinger A.* Data Analysis and Signal Processing in Chromatography. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science B.V., 1998. 413 p.
13. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1981. 720 с.
14. *Трубников С.В., Порошин Б.В.* Вычислительная математика: учеб. пособие. Брянск: БГТУ, 2005. 396 с. EDN: QJQACV.
15. *Misra S., Wahab M., Patel D.* The utility of statistical moments in chromatography using trapezoidal and Simpson's rules of peak integration // Journal of Separation Science. 2019. Vol. 42. DOI: 10.1002/jssc.201801131. EDN: REVVNH.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025

USING DUAL-CHANNEL DATA PROCESSING FOR SEPARATION OF OVERLAPPED CHROMATOGRAPHIC SIGNALS

*M.Z. Sayfulin*¹

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

E-mail: sayfulinmarsel@yandex.ru

Abstract. *This article addresses the problem of separating overlapped chromatographic signals using a dual-detector chromatograph. Traditional chromatographic signal processing technology typically employs a single-detector chromatograph. The proposed approach utilizes multi-channel data processing, where the separation process in the column is recorded by multiple detectors. In the case of a dual-detector chromatographic information-measuring system (IMS), two non-selective detectors with different sensitivities to the sample components are used. This enables a fundamentally new approach to separating overlapped signals.*

The separation is based on special mathematical transformations of the overlapped signals from the two chromatographic detectors. The ratio of the first detector's signal to the second detector's signal (and vice versa) is calculated, yielding certain coefficients as functions of time. Using these coefficients, relationships are derived to reconstruct the unresolved components of the signals from the first and second detectors, respectively. The proposed separation method can be applied to both symmetric and asymmetric peaks. Examples of peak reconstruction for various resolution values are presented.

To obtain smoothed values of the reconstructed peaks during signal separation in noisy conditions, a standard MATLAB procedure of cyclic averaging over a short interval is employed. To preserve the width of the reconstructed peaks in the separation algorithm under noisy conditions, it is proposed to approximate the ratio of the detector signals using a hyperbolic tangent function. Examples demonstrating the effectiveness of smoothing are provided.

Keywords: *chromatography, quantitative analysis, resolution, overlapped peaks, dual-channel processing, signal separation, noise, chromatographic IMS.*

REFERENCES

1. *Sakodinskij K.I., Brazhnikov V.V., Volkov S.A., Zelvenskij V.Yu.* Pribory dlya hromatografii [Chromatography instruments]. M.: Mashinostroenie, 1987. 261 p. (In Russian)
2. *Gioshon Zh., Gnijemen K.* Kolichestvennaya gazovaya hromatografiya dlya laboratornyh analizov i promyshlennogo kontrolya [Quantitative gas chromatography for laboratory analysis and industrial control]: V 2-h chastyah. Ch. I. Per. s angl. M.: Mir, 1991. 582 p. (In Russian)
3. *Rusinov L.A.* Avtomatizaciya analiticheskikh sistem opredeleniya sostava i kachestva veshchestv [Automation of analytical systems for substance composition and quality determination]. L.: Himiya, 1984. 158 p. (In Russian)
4. *Rusinov A.L., Gurevich A.L.* Algoritmicheskoe obespechenie informacionno-izmeritel'nyh sistem s analiticheskimi priborami [Algorithmic support for information-measurement systems



© The Author(s), 2025

¹ *Marsel Zh. Sayfulin, Postgraduate Student, Dept. of Information and Measurement Technology.*

- with analytical instruments] // *Izmereniya, kontrol', avtomatizatsiya*. 1982. № 3. P. 9–16. (In Russian)
5. *Kyullik E.A., Kalyurand M.R., Koel E.N.* Primenenie EVM v gazovoj hromatografii [Computer applications in gas chromatography]. M.: Nauka, 1979. 127 p. (In Russian)
 6. *Silis Ya.Ya., Kofman A.M., Rozenblit A.B.* Pervichnaya obrabotka hromatogram i spektrov na EVM [Primary processing of chromatograms and spectra using computers]. Riga: Zinatne, 1980. 127 p. (In Russian)
 7. *Kerasik F., Klement R.* Vvedenie v hromato-mass-spektrometriyu [Introduction to chromatography-mass spectrometry]. M.: Mir, 1993. 236 p. (In Russian)
 8. *Smit A.* Prikladnaya IK-spektrometriya [Applied IR spectroscopy]. M.: Mir, 1982. 328 p. (In Russian)
 9. *Manojlov V.V., Novikov L.V.* Ocenka parametrov mass-spektrometricheskogo pika v dublete [Evaluation of mass-spectrometric peak parameters in doublets] // *Nauchnoe priborostroenie*. 2012. V. 22, № 3. P. 30–35. (In Russian)
 10. *Otto M.* Sovremennye metody analiticheskoy himii (v 2-h tomah) [Modern methods of analytical chemistry]. V. II. Per. s nem. pod red. A.V. Garmasha. M.: Tekhnosfera, 2004. 288 p. (In Russian)
 11. *Bochkarev A.V.* Povyshenie tochnosti kolichestvennogo hromatograficheskogo analiza s pomoshchyu novej modeli pika [Improving accuracy of quantitative chromatographic analysis using a new peak model] // *Avtomatizatsiya v promyshlennosti*. 2022. № 7. P. 36–41. DOI: 10.25728/avtprom.2022.07.11. (In Russian)
 12. *Felinger A.* Data Analysis and Signal Processing in Chromatography. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science B.V., 1998. 413 p.
 13. *Bronshtejn I.N., Semendyaev K.A.* Spravochnik po matematike [Handbook of mathematics]. M.: Nauka, 1981. 720 p. (In Russian)
 14. *Trubnikov S.V., Poroshin B.V.* Vychislitel'naya matematika: ucheb. posobie [Computational mathematics]. Bryansk: BGTU, 2005. 396 p. (In Russian)
 15. *Misra S., Wahab M., Patel D.* The utility of statistical moments in chromatography using trapezoidal and Simpson's rules of peak integration // *Journal of Separation Science*. 2019. Vol. 42. DOI: 10.1002/jssc.201801131.

Original article submitted 28.05.2025