

УДК 539.54

М. КАЛЬЮРАНД

АНАЛИЗ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПОТОКОВ ВЕЩЕСТВА: ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЬЮТЕРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представил О. Киррет)

В аналитической химии вообще и в хроматографии в частности предполагается, что исследуемый объект не изменяется за время процедуры анализа. Это предположение обычно соблюдается. Вопросы, связанные с анализом нестационарных объектов (быстро изменяющиеся во времени потоки жидкости или газа), обходят молчанием все современные учебники и монографии по аналитической химии (за исключением [1]). Поскольку аналитические приборы и методы обычно мало пригодны для анализа нестационарных потоков вещества, то это умолчание не удивительно.

Причины нестационарности объекта анализа бывают разные: ими могут быть, например, изменения в окружающей среде, реакции между компонентами пробы или процессы адсорбции-десорбции на поверхности. Степень нестационарности объекта определяет возможную частоту проведения анализов по методике исследователя. Поскольку для получения результата требуется определенное время, то анализ состава исследуемого объекта может быть только дискретным. Наикратчайший возможный интервал между последовательными отборами проб и получением результата анализов называется временным разрешением метода. Состояние исследуемого объекта следует считать стационарным, если результаты его анализов, проведенных с присущим данному методу временным разрешением, не выходят за пределы воспроизводимости. Ясно, что объект может быть стационарным только в течение некоторого промежутка времени, который обычно превышает во много раз временное разрешение метода. Таким образом, определение того, считается ли объект стационарным или нет, во многом зависит от используемой аппаратуры (или методики), а также от наших возможностей или терпения при проведении анализов.

Представительный анализ нестационарных объектов требует определенного соотношения между временным разрешением применяемого метода и скоростями, с которыми изменяется абсолютное или относительное содержание количества компонентов. Вывод этого соотношения, вытекающего из теоремы Котельникова (см., напр., [2]), приведен ниже, а здесь отметим, что на практике частота анализа нестационарных объектов обычно определяется аналитиком интуитивно или после специальных исследований.

Например, известно, что усредненное содержание полициклических углеводородов в воде морей и озер изменяется в течение месяца незначительно. Таким образом, для получения данных о тенденции загрязнения этих водоемов достаточно проанализировать воду один раз в месяц. С другой стороны, анализ состава воздуха вблизи оживленных транспортных магистралей большого города следует проводить через каждый час; проведение анализов с пониженной частотой (напр., через день) может привести к завышению или занижению данных о среднестатисти-

ческом содержании многих интересующих компонентов. При изучении состава компонентов какой-нибудь колебательной реакции недостаточное временное разрешение может дать совершенно неверное представление о процессе.

В исследованиях быстрых процессов выбор метода анализа, который гарантировал бы необходимое временное разрешение, становится весьма трудной проблемой, поскольку те из них, которые одновременно обеспечивают и адекватное временное разрешение, и всю полноту количественной и качественной информации об объекте, весьма дорогие (напр., масс-спектрометрия и инфракрасная фурье-спектрометрия). Одним из наиболее эффективных современных методов анализа сложных смесей является хроматография. Простота и умеренная стоимость аппаратуры делают хроматографию доступной для любой лаборатории. Временное разрешение традиционной хроматографии определяется продолжительностью элюирования всех компонентов пробы, которая для жидкостной хроматографии обычно составляет 30 мин, хотя возможны и более короткие времена анализа, порядка нескольких минут [3]. В газовой хроматографии это время варьирует от 2—3 мин до часа (при разделении сложных смесей на капиллярных колонках). Применение ЭВМ для управления экспериментами в хроматографии при изучении воспроизводимых нестационарных потоков газа и жидкости позволяет проводить измерения совершенно новым образом и уменьшить временное разрешение до миллисекундного диапазона. В данной статье формулируется необходимое соотношение между скоростью изменения изучаемого процесса и временным разрешением применяемого метода анализа. Показано, как компьютеризованный эксперимент в хроматографии позволяет организовать измерения по новой схеме и уменьшить временное разрешение на два-три порядка.

Теоретическое введение

Теорема Котельникова. Допустим, что нам необходимо измерить концентрации компонентов в каком-то изменяющемся потоке пробы. Хотя концентрации компонентов во времени изменяются непрерывно, получение их значений, как мы видели выше, возможно только через определенный интервал времени Δt . Этот интервал необходим для обработки сигнала измерительным прибором, и складывается он из таких величин, как время ввода пробы, постоянная времени детектора и время сканирования спектра или элюирования компонентов. После измерения получается набор численных значений количеств компонентов, и из них необходимо восстановить непрерывные функции изменения количеств компонентов пробы. По теореме Котельникова, такое восстановление возможно, если величина, обратная временному разрешению метода, $1/\Delta t$, в два раза превышает наибольшую частоту изменения в концентрациях компонентов потока. Частотный спектр сигнала (в данном случае сигнал — это функция, по которой изменяются количества компонентов в пробе) получается фурье-преобразованием этого сигнала. Если количество какого-то компонента изменяется как $C(t)$, то его фурье-преобразование обозначается как $F(f)$. Здесь t — время и f — частота соответственно. Максимальная частота в спектре сигнала — это такая наибольшая частота, при которой $F(f)$ обращается в нуль. Таким образом, теорема Котельникова гласит: *если найдется такая частота f_m , при которой $F(f) = 0$ для любой $f > f_m$, то Δt надо выбирать таким, чтобы выполнялось условие $\Delta t \leq 1/(2f_m)$.*

Встречающиеся в практике функции имеют спектры, которые обращаются в нуль только в бесконечности. С другой стороны, реальные сигналы содержат шумы, которые в области Фурье, начиная с некоторой

частоты, преобладают в спектре сигнала. Учитывая эти обстоятельства, можно вывести значение Δt для некоторых известных функций, при которых ошибка восстановления будет сравнима с мощностью шумов сигнала. Эти весьма сложные расчеты выполнены в [4,5]. Так, например, для восстановления сигнала, имеющего форму гауссовой кривой, с погрешностью 10%, необходимо измерить 6 точек (т. е. $\Delta t = \sigma$, где σ — стандартное отклонение гауссова пика); с погрешностью 1% — 8 точек и с погрешностью 0,1% — 12 точек на пик соответственно. Такие расчеты выполнены и для экспоненциальной и треугольной функций и лоренцевой кривой [4]. Беспредельное уменьшение Δt не имеет смысла, так как количество информации о поведении функции не возрастает, но возникают большие проблемы с обработкой и хранением полученных данных. Таким образом, необходим некоторый компромисс между требованием теоремы Котельникова и возможностями аппаратуры.

В аналитической химии проблемам преобразования непрерывного и нестационарного сигнала в цифровую форму стали уделять внимание с появлением ЭВМ для обработки результатов анализа. Так, например, в капиллярной хроматографии требуется до 20 преобразований сигнала детектора в секунду, а при использовании насадочных колонок достаточно одного преобразования в секунду. Частота фурье-преобразования сигнала в цифровую форму в ИК- или ЯМР-спектроскопии достигает десятков килогерц. Квадрупольные и магнитные масс-спектрометры, одни из наиболее популярных и мощных аналитических инструментов в современной аналитической химии, позволяют получать спектры с частотой 4—8 Гц (т. е. через 0,25—0,125 с) [6]. Инфракрасные спектрометры с фурье-преобразованием, работающие в режиме разрешения времени, позволяют анализировать процессы, протекающие в миллисекундном диапазоне [7]. В капиллярной газовой хроматографии в настоящее время изучаются возможности сверхбыстрого разделения компонентов пробы на коротких и узких колонках (с диаметром капилляра до 30 мкм). Применение ЭВМ для управления экспериментом и обработки сигнала, а также специальные устройства ввода пробы, базирующиеся на струйной технике, позволили проводить анализ нескольких компонентов за несколько секунд [8,9]. Такая замечательная скорость анализа достигнута в газовой хроматографии за счет некоторого усложнения аппаратуры.

Многократный ввод пробы в хроматограф под управлением компьютера. Как было сказано выше, временное разрешение в хроматографии определяется скоростью прохождения пробы через колонку. Если изучаемый процесс является воспроизводимым, то можно модифицировать эксперимент по схеме, согласно которой временное разрешение анализа определяется лишь скоростью срабатывания устройства ввода пробы.

Рис. 1. Блок-схема для стробоскопического ввода пробы в хроматограф: 1 — источник нестационарного воспроизводимого потока вещества, 2 — устройство ввода пробы, 3 — хроматограф, 4 — ЭВМ.

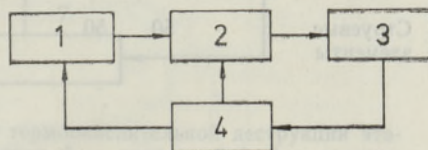


Схема компьютерного хроматографа с многократным вводом пробы (рис. 1) включает в себя источник пробы (проточный микрореактор) (1) и ЭВМ (4), управляющую вводом пробы в хроматограф (3) через клапаны (2). Допустим, что в источнике пробы происходит химическая реакция (напр., термолиз), которая периодически инициируется по команде из ЭВМ. При каждом запуске отбирается проба и вводится в хроматографическую колонку. Интервал времени между инициированием реакции и вводом пробы в хроматограф будет изменяться для

последовательных запусков реакции. Его сканируют от нуля до окончания реакции. Эта простая идея нашла применение уже давно, но до сих пор ввод пробы осуществлялся вручную (см., напр., [10]). Временное разрешение измеряется в таких опытах минутами. По-видимому, человек может воспроизвести и более короткие временные интервалы (одна-две секунды), но такая «акробатика» в течение протяженного опыта не под силу каждому хроматографисту и, кроме того, возможны значительные ошибки. ЭВМ позволяет задавать временные интервалы с точностью до микросекунды, и их последовательность и протяженность могут отвечать закону любой сложности. По аналогии с оптическими измерениями, такой ввод пробы можно назвать стробоскопическим. Как следует из постановки опыта, при стробоскопическом вводе пробы временное разрешение определяется быстродействием соответствующего устройства. Это устройство должно допускать автоматическое управление. Некоторые из устройств ввода пробы приведены в таблице.

Автоматические устройства ввода пробы в хроматограф

Наименование	Среднее время ввода, мс	Наикратчайшее время ввода, мс	Тип пробы	Преимущества	Недостатки	Литература
Механические клапаны	200	8	газ, жидкость	легко создать независимые газовые потоки	а) дорогие, б) сложная система управления, в) ограничения по возможным рабочим температурам	[11]
Робот с микрошприцем	500	нет данных	„	гибкость управления	дорогой	[12]
Пневматические клапаны типа Динса	100	нет данных	газ	а) нет движущихся частей, б) нет ограничений по рабочим температурам, в) легко изготовлять в лаборатории	сложность установления рабочего режима газовых потоков	[13]
Струевые элементы	50	50	„	большая скорость ввода пробы	а) большой расход газа, б) ограничения по возможным рабочим температурам	[14]
Модуляторы потока	1000	10	„	нет движущихся частей	работа зависит от типа пробы	[15]
Автоматический пневматический дозатор	1000	нет данных	жидкость	простота изготовления		[16]
Автоматический механический дозатор (автосамплер)	100	нет данных	газ, жидкость		а) сложная механика, б) дорогой	

Все устройства, кроме модуляторов потока и автосамплеров, требуют одного или нескольких магнитных клапанов для преобразования электрических сигналов в пневматические. Современные магнитные клапаны имеют быстроедействие в пределах 1—3 мс, что и определяет предельные возможности стробоскопического ввода пробы.

Пример. Термоокислительная деструкция этанола при сверхскоростном нагревании

Аналитический пиролиз органических веществ широко используется в практике для их качественного газохроматографического анализа. Образец быстро (менее чем за секунду) нагревается до заданной температуры, с которой обычно и коррелирует состав продуктов разложения. Стробоскопический ввод пробы открывает возможность исследования динамики изменения состава продуктов разложения в ходе нарастания температуры образца до конечного заданного значения.

Экспериментальная часть

Поток воздуха, насыщенный парами жидкого этанола в металлическом цилиндре (5) (рис. 2), проходил через ячейку (6), содержащую проволоку из ферромагнитного материала, нагреваемую высокочастотным током (пиролизатор типа 4-HG-1, изготовленный в СКБ АН ЭССР). Проволочка имела состав 50% Сг и 50% Ni, с точкой Кюри при 990 °С. Продукты окисления поступали через пневматический клапан (2) в атмосферу или в колонку (3) в зависимости от положения магнитного клапана (1). Включение пиролизатора и переключение магнитного клапана осуществляла персональная ЭВМ «Apple II» (7). Для разделения продуктов реакции применяли насадочную колонку (1 м×3 мм) с полимерным сорбентом «Тепасорб». Температура колонки — 120 °С. Детектор (4) — пламенно-ионизационный.

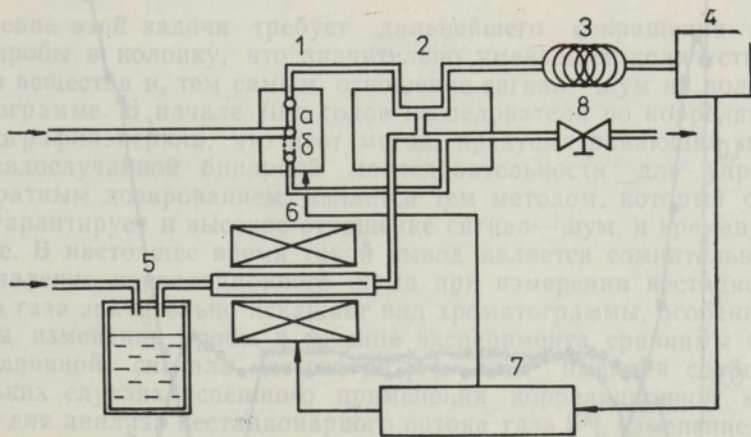


Рис. 2. Блок-схема аппаратуры для исследования термоокислительной деструкции этанола: 1 — магнитный клапан (а — ввод газа-носителя, б — ввод пробы), 2 — пневматический клапан, 3 — колонка, 4 — детектор, 5 — источник пробы, 6 — пиролизатор с высокочастотным нагревом, 7 — микро-ЭВМ, 8 — игольчатый вентиль.

Результаты и обсуждение

Задача экспериментов заключалась в измерении хода термоокисления этанола при нагревании ферромагнитной проволоки. По приблизительным оценкам, температура точки Кюри в данном пиролизаторе устанавливается за 1,4 с. Средняя температура в ячейке в течение

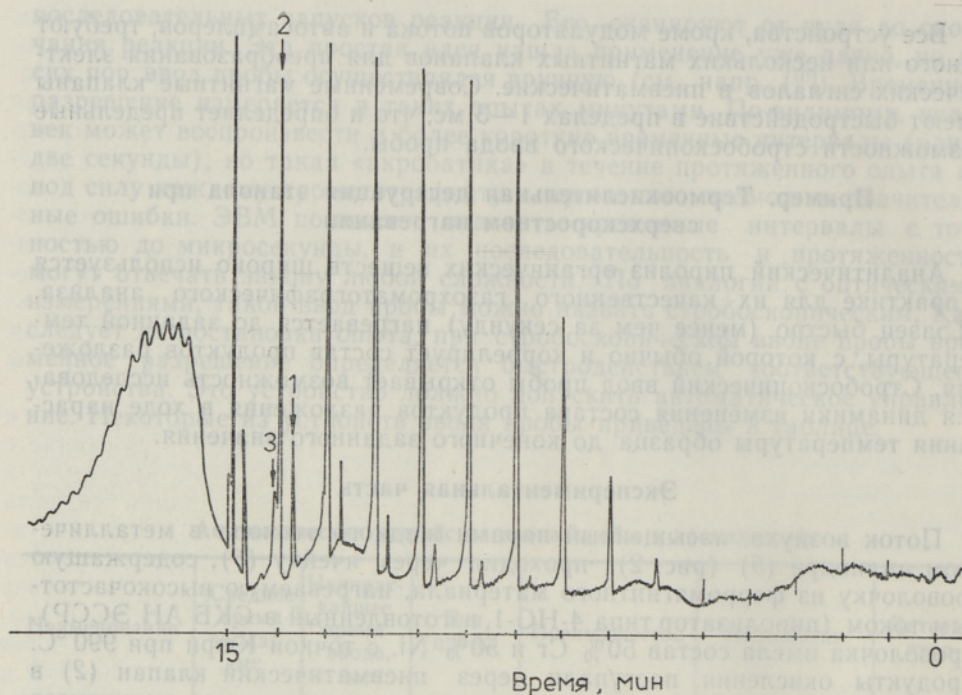


Рис. 3. Хроматограммы трех продуктов окисления этанола.

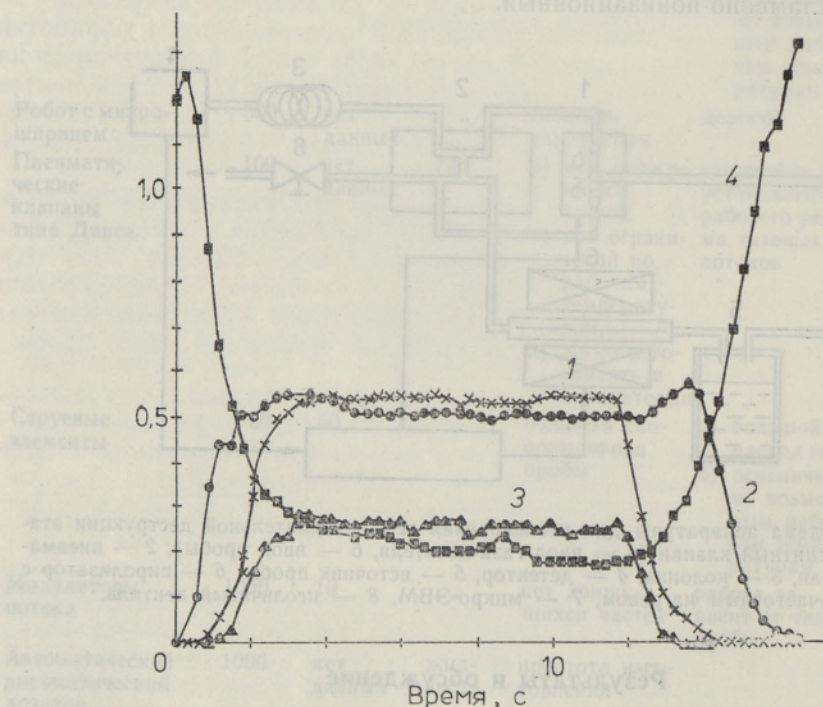


Рис. 4. Зависимость площадей пиков зарегистрированных компонентов от времени нагревания: пик 1 (1), пик 2 (2) и пик 3 (3), этанол (4). Нумерация пиков соответствует приведенной на рис. 3.

цикла нагревания достигает 850°C . Таким образом, скорость нагревания этанола была $600^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Хроматограммы проб, отобранные в течение первых 2 с после включения высокочастотного тока нагрева пиролизатора, представлены на рис. 3. Для ускорения анализа измерения площадей пиков продуктов в каждом цикле нагревания пиролизатора длительностью 12 с проводили, не дожидаясь выхода размытых зон неразложившегося этанола, время удерживания которого составляло 16 мин.

Временное разрешение в этих опытах составляло 0,15 с (время срабатывания клапанов). Зависимость площадей трех зарегистрированных продуктов и неразложившегося этанола от времени для интервала, равного 0,3 с, приведена на рис. 4.

Для оценки воспроизводимости результатов провели опыты с фиксированным интервалом времени между моментом включения тока нагрева и моментом ввода пробы в колонку. Площадь пика воспроизводится с погрешностью 2,4%. Во время опытов не было замечено никакого отклонения в величинах площадей пиков, которое указывало бы на какие-нибудь изменения в нагревательных свойствах проволоки при ее окислении в потоке воздуха.

Приведенный опыт является примером генерации в высшей степени нестационарного потока газа. Трудности описания распределения температуры в реакторе и определения ее точной величины не позволяют сделать в данном случае однозначных выводов о ходе реакции окисления; такая задача и не ставилась в настоящей работе. По этой же причине не была проведена и идентификация пиков на хроматограммах, являющаяся трудоемкой, но стандартной процедурой в газовой хроматографии. Из приведенного примера следует, что возможен надежный ГХ-анализ состава компонентов весьма быстрых реакций. Достигнутое временное разрешение не является, по-видимому, пределом, и нам представляется весьма реальным уменьшение этой величины еще на порядки.

Решение этой задачи требует дальнейшего сокращения времени ввода пробы в колонку, что значительно уменьшает количество дозируемого вещества и, тем самым, отношение сигнал—шум на получаемой хроматограмме. В начале 70-х годов исследователи по корреляционной хроматографии верили, что этот метод, предусматривающий применение псевдослучайной бинарной последовательности для управления многократным дозированием, является тем методом, который одновременно гарантирует и высокое отношение сигнал—шум, и временное разрешение. В настоящее время такой вывод является сомнительным, так как появление корреляционного шума при измерении нестационарных потоков газа значительно искажает вид хроматограммы, особенно когда пределы изменения пробы в течение эксперимента сравнимы со средней величиной сигнала детектора [17]. Хотя имеются сообщения о нескольких случаях успешного применения корреляционной хроматографии для анализа нестационарного потока газа [18], изменение состава потока в этих примерах было медленным. Корреляционная хроматография — это метод прежде всего подавления шума; нестационарность потока в корреляционной хроматографии усредняется по всей хроматограмме. Многие вопросы, связанные с достижением предельного временного разрешения в корреляционной хроматографии, требуют дальнейшего исследования.

Теоретически возможно применение идеи стробоскопического ввода пробы в корреляционной хроматографии. Этот метод, т. н. корреляционная хроматография по ансамблю, обсуждался в [17]. В таком эксперименте корреляционный шум не появляется. Корреляционная хроматография по ансамблю предъявляет совершенно новые требования к системе дозирования (около миллиона вводов пробы во время опыта) и

к вычислительной машине, так как необходимо обращение около тысячи матриц с размерностью 1000×1000 . Современные персональные компьютеры легко справляются с последней задачей, но конструкция магнитных клапанов, по-видимому, еще не очень хорошо подходит для этой цели. Для управления потоками газа требуются новые технические решения. Несмотря на кажущиеся трудности, постановка такого эксперимента представляется привлекательной хотя бы для выяснения предельных возможностей современной аналитической хроматографической аппаратуры.

Стробоскопический ввод пробы имеет хорошие перспективы применения при исследовании кинетики реакций хроматографическим методом. В нашей лаборатории недавно выполнено исследование реакции дегидратации *n*-бутанола в колонке, содержащей фосфорную кислоту на инертном носителе [19]. Стробоскопический ввод пробы позволил измерить константы скорости реакции при таких температурах, при которых они примерно на два порядка превышают соответствующие параметры, доступные измерению неавтоматизированными методами газовой хроматографии с остановками и изменением направления потока газаносителя [20, 21]. Для этого потребовалось временное разрешение 1 с. Применение стробоскопического ввода пробы, по-видимому, окажется эффективным и в парафазном анализе других реакционных систем, изучение которых традиционными хроматографическими методами лимитируется временем разделения продуктов (см., напр., [22]). Перспективным является применение стробоскопического ввода пробы и для изучения структуры и каталитических свойств поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева. В настоящее время для анализа веществ, выделяющихся в ходе термодесорбции, применяется в основном дорогостоящая масс-спектрометрия, поскольку хроматография (в применяемых до сих пор схемах опыта) не обеспечивает необходимого временного разрешения [23].

Выводы

Хроматографический анализ состава нестационарных потоков газа и жидкости с использованием метода стробоскопического ввода пробы возможен с временным разрешением 0,15 с. Для этого требуется обеспечение воспроизводимости состава потока и компьютерное управление вводом пробы. В будущем, с учетом параметров современных устройств ввода пробы, возможно уменьшение временного разрешения еще примерно на порядок.

Метод имеет хорошие перспективы применения при анализе состава паровой фазы различных реакционных систем, например, при изучении реакций термической деструкции и каталитических процессов, осуществляемых на поверхности твердого тела, а также термодесорбции в условиях быстрого программированного нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данцер К., Тан Э., Мольх А. Аналитика. Систематический обзор. М., 1981, 15.
2. Кюлик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М., 1978, 67.
3. Di Cesare, J. L., Dong, M. W., Ettre, L. S. Introduction to High-Speed Liquid Chromatography. "Perkin Elmer", 1981.
4. Ткач Ю. Рациональные условия записей спектров для обработки на цифровых вычислительных машинах // Ж. физ. хим., 1977, 52, 1916—1919.
5. Kelly, P. C., Horlik, G. Practical considerations for digitizing analog signals // Anal. Chem., 1973, 45, 518—527.
6. Holland, J. F., Enke, C. G., Allison, J., Shultz, J. T., Pinkston, J. D., Newcome, B., Watson, J. T. Mass spectrometry on the chromatographic time scale: realistic expectations // Anal. Chem., 1983, 55, 997A—1012A.

7. Daschbach, J., Heisler, D., Pons, S. Time-resolved infrared spectroelectrochemistry // Appl. Spectrosc., 1986, 40, 489—491.
8. Janssen, A., Bally, R., Cramers, C., Rijks, J. Sample introduction in high speed capillary gas chromatography: input band width and detection limits // HRC & CC, 1987, 10, 273—279.
9. Schutjes, C. P. M., Vermeer, E. A., Rijks, J. A., Cramers, C. A. Increased speed of analysis in isothermal and temperature programmed capillary gas chromatography by reduction of the column inner diameter // J. Chromatogr., 1982, 253, 1—16.
10. Shushunova, A. F., Prokhorova, L. Y. Kinetic investigation of the thermal decomposition of organic peroxides by pulse chromatography // J. Chromatogr., 1984, 283, 365—370.
11. Harvey, M. C., Stearns, S. D. High-speed switching of liquid chromatographic injection valves // Anal. Chem., 1984, 56, 837—839.
12. Lochmuller, C. H., Lloyd, T. L., Lung, K. R., Kaljurand, M. An application of laboratory robotics in a study of transesterification kinetics // Anal. Lett., 1987, 20, 1237—1251.
13. Deans, D. R. A new gas sampling device for gas chromatography // J. Chromatogr., 1984, 289, 43—51.
14. Gaspar, G., Arpino, P., Guiochon, G. Study in high speed gas chromatography injections of narrow sample plugs // J. Chromatogr. Sci., 1977, 15, 256—261.
15. Phillips, J. B., Luu, D., Lee, R. Application of thermal desorption modulators to small diameter gas chromatography capillary columns // J. Chromatogr. Sci., 1986, 24, 396—399.
16. Формен Дж., Стоквелл П. Автоматический химический анализ. М., 1978, 242.
17. Кюлик Э., Кальюранд М. Компьютерная хроматография с многократным вводом пробы. Препринт Ин-та химии АН ЭССР. Таллин, 1986.
18. Valentin, J. R., Carle, G. C., Phillips, J. B. Determination of methane in ambient air by multiplex gas chromatography // Anal. Chem., 1985, 57, 1035—1039.
19. Kaljurand, M., Lamberg, M., Küllik, E. Stroboscopic sampling into gas chromatograph: the possibility of studying nonstationary gas flows // Proc. Acad. Sci. ESSR. Chem., 1988, 37, N 2, 78—82.
20. Иоффе Б. В., Катсанос И. А., Коковина Л. А., Мариничев А. Н., Столяров Б. В. Изучение кинетики жидкофазных химических реакций, осложненных массообменом, методом газовой хроматографии с обращением потока // Кинетика и катализ, 1987, 28, вып. 4, 805—810.
21. Иоффе Б. В., Катсанос И. А., Коковина Л. А., Мариничев А. Н., Столяров Б. В. Изучение кинетики обратимых жидкофазных реакций, осложненных массообменом, методом ГХЦП // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Куйбышев, 1987, 154—156.
22. Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Lycourghiotis, A. Kinetics of carbon monoxide oxidation over CO containing catalysts studied by the reverse flows technique. — J. Can. Chem., 1983, 61, 1853—1861.
23. Складаров А. В. Реакция на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева // Успехи химии, 1986, 55, 450—459.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/V 1988

M. KALJURAND

MITTESTATSIONAARSETE GAASIVOOGUDE ANALÜÜS: RAALKROMATOGRAAFIA VÕIMALUSED

On vaadeldud mittestatsionaarse gaasivoo analüüsiks vajalikku sagedust ning kasutades Kotelnikovi teoreemi formuleeritud tingimusi uuritava objekti muutumise kiiruse ja meetodi aeglahutuvuse vahel. Personaalarvutite kasutamine kromatograafilise eksperimenti juhtimiseks lubab märkimisväärselt vähendada traditsiooniliste instrumentide aeglahutust. Artiklis on toodud näiteid reaktsioonisegude uurimisest aeglahutusega 0,15 sek.

M. KALJURAND

STUDY OF NONSTATIONARY SUBSTANCE FLOWS: THE POSSIBILITIES OF COMPUTERIZED CHROMATOGRAPHY

The required analysis frequency of the flows whose composition changes in time is considered in the paper. It is shown that the Kotelnikov's theorem, known from radio-physics, is valid in this case as well. The possibilities of chromatography are considered in the analysis of nonstationary objects. The use of personal computers in the experiment control enables to decrease the time resolution of traditional instruments considerably. Examples of the analysis of reaction systems with time resolution of 0.15 s are given.