

ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ МУЛЬТИПЛЕКСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Платонов В. И.,^а Сайфулин М.Ж.,^б Сайфуллин Р.Т.^б

^аФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева" (Самарский университет)

Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет"

Молодогвардейская, д. 244, г. Самара, 443100

ims@samgtu.ru

Проблема повышения качества хроматографических сигналов может быть решена за счет использования мультимплексной хроматографии с вычислением усредненной хроматограммы. Хроматограф рассматривается как линейная динамическая система, на вход которой поступает определенная последовательность проб. При этом ввод проб производится без ожидания выхода хроматограммы от предыдущего ввода пробы. Нахождение усредненной хроматограммы сводится к решению уравнения Винера-Хопфа и связано с вычислением оценок автокорреляционной функции $R_{xx}(t)$ последовательности ввода проб $x(t)$ и взаимно-корреляционной функции $R_{xy}(t)$ входного и выходного мультимплексного сигнала $y(t)$.

План эксперимента представляет собой совокупность вводов проб на отрезке, равном (или большем) длительности хроматограммы от однократного ввода пробы. Для формирования входных последовательностей ввода проб предложено использовать псевдослучайные QRB и QRT – последовательности с двоичным алфавитом (1, 0): 1 – соответствует вводу пробы, 0 – отсутствию ввода.

С учетом новых разновидностей входных последовательностей ввода проб изложен алгоритм вычисления усредненной хроматограммы в дискретной форме. Например, при числе вводов пробы $P=36$, коэффициент подавления помехи равен 0,23.

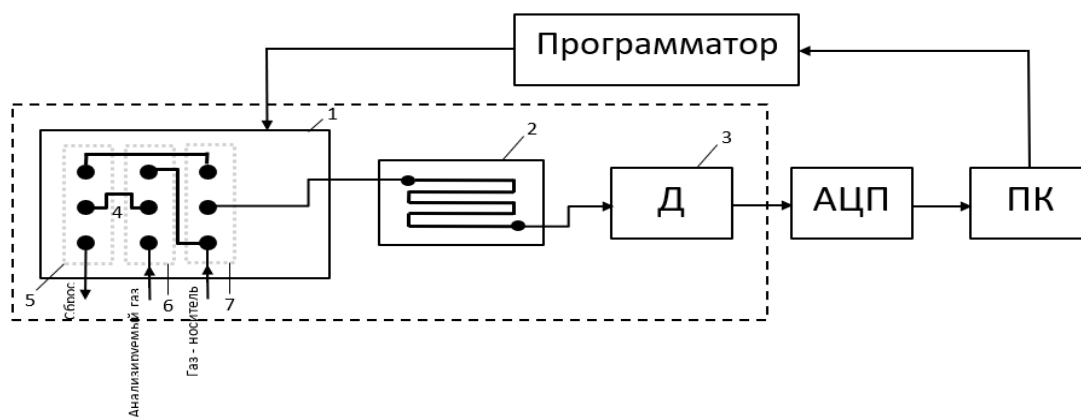


Рис 1. Структурная схема ИИС для мультимплексной хроматографии

1-микродозатор; 2-микроколона; 3-детектор; 4-дозировочная петля; 5-7-ЭПР; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ПК – персональный компьютер

Структурная схема ИИС для мультимплексной хроматографии, использованная для проведения эксперимента, представлена на рисунке 1. Программатор управляет многократным вводом проб анализируемого образца. Планарный шестипортовый дозатор 1 содержит дозирующую петлю 4 и малогабаритные электропневмораспределители (ЭПР), предназначенные для переключения потоков газов. Входной информацией для ПК являются последовательность ввода проб и файл экспериментальных данных.

Результаты практической апробации в полной мере подтвердили эффективность корреляционной обработки для усреднения хроматограмм и повышения отношения сигнал/шум.

УДК 678.85: 661.183

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТАМИ Ce(III), Nd(III), Eu(III) И Yb(III)

В.В. Камоцкий, Ж.В. Фаустова, Ю.Г. Слизов, В.В. Хасанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия,

г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

E-mail: kamotskiiyvlad@mail.ru

Хелатные комплексы этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) с редкоземельными элементами являются термостабильными полидентантными соединениями, имеющими несколько активных центров. Эти свойства делают их перспективными модификаторами для получения газохроматографических сорбентов.

В работе синтезированы сорбенты на основе Хроматона N-AW+SiO₂ с нанесенными комплексами ЭДТА Ce(III), Nd(III), Eu(III) и Yb(III), которые получали в водном растворе нитрата РЗЭ и Трилона Б в соотношении 1:1. Далее упаривали раствор до 50 мл и высаливали образцы этанолом. Полученные комплексы сушили при 120 °С в течение 3 часов. Модифицирование поверхности Хроматона N-AW+SiO₂ осуществляли методом испарения растворителя (воды) при комнатной температуре.

Газохроматографическое изучение адсорбции тестовых соединений на синтезированных сорбентах выполняли на хроматографе «МАЭСТРО 7820А» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. В работе использовали металлические набивные колонки длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии ($\Delta \bar{S}_{1,C}^0$) и дифференциальной мольной теплоты адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$) рассчитывали исходя из линейной зависимости (1).

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1 \quad (1)$$

Для полярных соединений (спирты, кетоны, 1-нитропропан) значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ на модифицированных сорбентах возрастают вследствие появления дополнительных центров адсорбции. Для алканов и бензола теплота адсорбции снижается на 4–17 кДж/моль из-за уменьшения удельной площади поверхности. Абсолютные значения энтропии адсорбции после модифицирования возрастают для полярных соединений и снижаются для неполярных.

Таблица №1. Дифференциальные мольные теплоты адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$)(кДж/моль)

и изменения энтропии при адсорбции ($\Delta \bar{S}_{1,C}^0$) (Дж/моль*К) на исходном (1) и модифицированном Хроматоне N-AW +SiO₂ (Ce^{III}(ЭДТА)(2), Nd^{III}(ЭДТА)(3), Eu^{III}(ЭДТА)(4), Yb^{III}(ЭДТА)(5)

Соединение	1		2		3		4		5	
	q	ΔS	q	ΔS	q	ΔS	q	ΔS	q	ΔS
Гексан	38	-128	31	-111	30	-108	36	-127	35	-125
Гептан	44	-135	37	-122	31	-105	39	-128	38	-126
Октан	49	-141	42	-126	33	-104	40	-126	41	-128
Нонан	53	-147	46	-132	36	-109	41	-122	44	-130