

А. Ф. БОРНГРАДТ, В. Д. ГРИШИН,
А. М. МОГИЛЬНИЦКИЙ, В. В. РАЗНИКОВ
(Москва)

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПО ЭФФУЗИОГРАММЕ ВЕЩЕСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Одной из главных характеристик молекулы, как известно, является молекулярный вес. Большинство спектральных методов не дает прямой информации о молекулярном весе соединения. Даже в случае использования масс-спектрометрии, когда отсутствует молекулярный ион, определение молекулярного веса представляет проблему. Одним из методов прямого определения молекулярного веса соединения является эффузиометрический. Смысл его состоит в измерении скорости истечения вещества, находящегося в газообразном состоянии, из замкнутого объема, или, другими словами, из эффузионной камеры. При этом параметры системы должны быть такими, чтобы могли обеспечить молекулярный режим истечения. Закон, по которому изменяется скорость истечения в этом случае, хорошо известен:

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}} = v_0 e^{-\frac{rt}{VM}}. \quad (1)$$

Достаточно определить показатель экспоненты, чтобы (после предварительной градуировки) вычислить молекулярный вес (M).

Разработанный хроматоэффузиомасс-спектрометр включает в себя как составную часть эффузионную камеру. В качестве детектора в этом приборе использован простой масс-спектрометр, позволяющий отделить сигналы легкого газа-носителя и примеси воздуха. Опыт эксплуатации этого прибора показывает, что основными факторами, снижающими точность определения молекулярного веса, а в ряде случаев делающими вообще невозможным его определение, являются фон колонки и сорбция анализируемого вещества на стенках эффузионной камеры. При разработке алгоритма обработки эффузиограмм мы и старались учесть эти мешающие факторы.

Математически задача свелась к следующему. Имеется сигнал, представляющий собой следующую сумму:

$$f(t) = c_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}} + c_s e^{-\frac{t}{\tau_s}} + I_\Phi + G + \xi. \quad (2)$$

Первая экспонента обусловлена молекулярным истечением исследуемого газа, вторая — сорбцией газа. Считается, что $\tau_s > \tau_M$; I_Φ — сигнал фона;

G — дрейф усилительного тракта; ξ — шум всей системы. Дрейф может быть исключен с помощью снятия нулевой линии при включенном ускоряющем напряжении. Исключить фон простым запоминанием сигнала фона после прохождения хроматографического пика нельзя: не позволяет оперативная память машины. Поэтому было предложено предварительно «сжать» информацию. В реальном масштабе времени машина вычисляет на следующих друг за другом интервалах длины T два интеграла:

$$I(k) = \int_{\tilde{t}_k}^{T(k+1)} f(t) dt; \quad I'(k) = \int_{\tilde{t}_k}^{T(k+1)} \Theta \left[t - T \left(\frac{k+1}{2} \right) \right] f(t) dt,$$

где

$$\Theta(t) = \begin{cases} -1; & t > 0; \\ +1; & t < 0. \end{cases} \quad (3)$$

Общее число интервалов не превышало 10.

После того как вычислены интегралы от основного сигнала, вычисляются те же интегралы фона и вычитаются из первых; в силу линейности всех операций полученные интегралы $\tilde{I}(k)$ и $\tilde{I}'(k)$ характеризуют сумму двух экспонент с наложенным шумом. Следует заметить, что при этой процедуре происходит как бы аккумулярование информации, поскольку шум при интегрировании в значительной степени ослабляется.

Если бы сигнал представлял собой одну экспоненту, то наиболее точную оценку ее показателя можно было бы получить, если по $\ln I(k)$ построить прямую по методу наименьших квадратов с весами и определить ее угловой коэффициент.

При наличии двух экспонент удается из вычислительных интегралов построить конструкцию, характеризующую одну экспоненту, например, с большим показателем, определение которого и является конечной целью всех вычислений.

Разность $I'(k) - \alpha I(k)$ при некотором α меняется, как $\exp[-rT(k)/\sqrt{M}]$. В самом деле, такая разность равна интегралу от сигнала с несколько измененной весовой функцией $\tilde{\Theta}(t) = \Theta(t) - \alpha$. Интеграл от более медленной экспоненты убывает быстрее с увеличением α и при некотором α становится равным 0. Задача, таким образом, свелась к поиску такого α , при котором разность $\tilde{I}'(k) - \alpha \tilde{I}(k)$ представляет одну экспоненту, а это происходит, когда сумма квадратов отклонений прямой от $\ln(\tilde{I}'(k) - \alpha \tilde{I}(k))$, проведенной по $\ln(\tilde{I}'(k) - \alpha \tilde{I}(k))$, минимальна. Таким образом, алгоритм сводится к следующему: происходит поиск $\min_{\alpha} \sum_k [\ln[\tilde{I}'(k) - \alpha \tilde{I}(k)] - \beta k - \gamma]^2$, где β и γ определены по методу наименьших квадратов с весами. При достижении минимума вычисленное значение β и будет равно показателю более быстрой экспоненты; зная r , можно определить молекулярный вес.

Небольшое добавление к описанной выше процедуре — это режим подбора коэффициента компенсации фона. Дело в том, что уровень фона при снятии эффузиограммы основного вещества и после прохождения хроматографического пика может меняться из-за несовершенства конструкции запирающего клапана. Поэтому и был предусмотрен такой режим, при котором интегралы от фона умножаются на некоторый множитель q вблизи единицы и происходит поиск минимума уже по двум параметрам q и α .

Были оценены ожидаемые погрешности метода при уровне шума 10^{-3} от максимального сигнала (реальные эксперименты по регистрации этого

шума у прибора показали, что он не превосходит этой величины). Оказалось, что в случае отсутствия сорбции может быть достигнута погрешность определения молекулярного веса порядка 0,1%; при заметной сорбции она зависела от ее уровня и соотношения характеристических времен соответствующих экспонент и составляла 0,5—1%. Конечно, при этом не были учтены многие факторы, например нелинейность регистрирующей системы.

Этот алгоритм был реализован на специализированной вычислительной машине, предназначенной для обработки выходных сигналов масс-спектрометров, радио-спектрометров и хроматографов в реальном масштабе времени, решения некоторых задач качественного и количественного анализа, а также для подготовки спектроаналитической информации для ввода в универсальные вычислительные машины. Спектроаналитический вычислитель построен как программный асинхронный параллельный вычислитель, выполняющий арифметические операции с фиксированной запятой.

В разработанном асинхронном устройстве управления вычислителя выполнение команд организовано схемно; при этом использован общий для всех автоматов команд фазируемый генератор тактов машинного времени, что позволяет сократить количество логических схем и обеспечить совмещение во времени ряда операций.

Особенностью каналов ввода — вывода, отражающей одну из сторон специализации вычислителя в направлении обслуживания спектроаналитических приборов, является использование в составе каналов аналого-цифровых преобразователей, согласованных с параметрами выходных сигналов обслуживаемых приборов, а также возможность управления приборами со стороны вычислительной машины (например, программирование развертки).

В состав системы памяти вычислителя входит оперативное запоминающее устройство небольшого объема и долговременное запоминающее устройство, выполненное конструктивно в виде сменных кассет и позволяющее постоянно хранить программы обработки. Программа обработки сигналов хроматоэффузиометра и расчета молекулярного веса исследуемого вещества составила около 1500 команд и была помещена в одну из сменных кассет долговременной памяти (ДЗУ). В эту же кассету были помещены подпрограммы выполнения арифметических операций с уменьшенной вдвое погрешностью и плавающей запятой, необходимые для обеспечения требуемой точности расчета.

Для отладки программы и проверки точности расчета в ДЗУ вычислителя были введены исходные числовые данные, имитирующие эффузиограмму, содержащую сорбционную составляющую и фон (соотношения $\tau_m/\tau_s = 0,5$, $c_0/c_s = 8$, $I_\phi/c_0 = 0,05$). В результате вычислений была получена относительная погрешность расчета молекулярного веса 0,02%.

Обработка реальных эффузиограмм производилась при совместной работе вычислителя с хроматоэффузиометром. В хроматографическую колонку прибора вводился газ *n*-гептон, а вычислителю задавался режим: «запись эффузиограммы». Пуск программы в вычислителе производился автоматически при закрывании входного клапана эффузиометрической камеры. Во время истекания вещества из камеры в вычислителе выполнялись следующие операции: счет заданного интервала времени, соответствующего немолекулярному истеканию вещества, грубая оценка постоянной времени для выбора интервала интегрирования, интегрирование входного сигнала на заданном числе интервалов, останов и сигнализация об окончании 1-го этапа измерений. В ходе выполнения

этого этапа измерений на печать выводилась величина интервала интегрирования.

После получения сигнализации об окончании измерений клапан открывался и ожидалось окончание хроматографического пика. Затем процедура повторялась для регистрации фона колонки — в этом состоял 2-й этап измерений. По окончании этого этапа измерений вычислитель автоматически переходил к расчету молекулярного веса, полагая $q=1$. Величина α изменялась с шагом $1/128$ и $1/4096$ в области минимума. Результаты расчета, а также значения интегралов выводились на печать.

Для более точной компенсации фона вычислителю задавался режим «расчет эффузиограммы», при котором, помимо изменения α , производилось изменение q в диапазоне: $7/8—9/8$ с шагом $1/128$. Результаты расчета выводились на печать.

Весьма затруднительным оказался подбор задержки на время немолекулярного истекания вещества из камеры. Так, первые эксперименты дали следующие результаты (усреднение по пяти измерениям):

$$\frac{\Delta\tau_{1cp}}{\tau_{1cp}} \cdot 100 = 1,53\%; \quad \frac{\Delta\tau_{2cp}}{\tau_{2cp}} \cdot 100 = 0,939\%; \quad \frac{\sigma M_2}{M_{2cp}} \cdot 100 \approx 1,8\%.$$

Второй результат получен в режиме подбора коэффициента q . Более тщательный подбор задержки и дополнительная регулировка хроматоэффузиометра позволили получить значительное снижение погрешности:

$$\frac{\sigma M_2}{M_{2cp}} \cdot 100 \approx 0,1\%.$$

*Поступила в редакцию
3 января 1972 г.*