

УДК 543.544.7.087.9:004.4

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И РАСЧЕТА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ППП MATHCAD

<sup>1</sup>Фаерман В.А., <sup>2</sup>Макарычева А.И., <sup>2</sup>Слизов Ю.Г.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: vaf@tpu.ru;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, e-mail: sandra\_tsu@mail.ru

Проведено исследование путей автоматизации обработки экспериментальных хроматографических данных и разработано программное решение, позволяющее производить расчет таких параметров, как приведенные времена и объемы удерживания, удельные объемы удерживания, а также термодинамические параметры сорбции – дифференциальные мольные свободные энергии адсорбции, парциальные мольные энтальпии растворения и изостерические теплоты адсорбции для неограниченного количества аналитов. Предложенное решение автоматизирует процессы обработки и хранения хроматографической информации, сохраняя при этом возможность модификации алгоритма обработки данных без привлечения специалистов в области программирования. Последнее достигается за счёт совместного использования программы в ППП Mathcad, осуществляющей обработку данных в соответствии с заданными алгоритмами, и электронных таблиц в среде MS Excel, позволяющих наглядно представлять как исходные, так и результирующие данные. Разработанное программное решение было успешно апробировано при оценке хроматографической полярности Силохроме С80, модифицированного 8-оксихинолинатами металлов.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, параметры удерживания, ППП Mathcad, автоматизация обработки экспериментальных данных

## AUTOMATIZATION OF DATA PROCESSING AND CALCULATION OF CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS USING MATHCAD

<sup>1</sup>Faerman V.A., <sup>2</sup>Makarycheva A.I., <sup>2</sup>Slizhov Y.G.

<sup>1</sup>National research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vaf@tpu.ru;

<sup>2</sup>National research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: sandra\_tsu@mail.ru

The study of ways of automated chromatographic data processing for scientific purposes was carried out. The program method of calculation of the adjusted retention time, corrected retention volume, specific retention volume, as well as of the thermodynamic parameters of adsorption – differential molar free adsorption energy, partial molar dissolution enthalpy and isosteric adsorption heat for an unlimited number of analytes was developed. The suggested approach automates the processing and storage of chromatographic information and has the ability to modify data processing algorithm without help of a programmer. This is accomplished by simultaneous using Mathcad program for data processing and MS Excel spreadsheets for data representation. The approach was successfully tested during the chromatography polarity evaluation of the modified Silochrome S-80.

**Keywords:** gas chromatography, retention parameters, chelating sorbents, Mathcad, chromatographic data processing

В настоящее время, несмотря на значительный прогресс в аппаратном оформлении метода хроматографического анализа, программные решения в области обработки хроматографических данных несколько ограничены в применимости [3]. Известны многочисленные разновидности как зарубежных, так и отечественных программных продуктов для обработки хроматографических данных («Chemstation», «Мультихром» «Кристалл» и др.). Однако большинство из них не в полной мере отвечают потребностям исследователей, что связано с многообразием реальных аналитических задач и специфичностью связанных с их решением расчётов. В частности, основной задачей подобных программных продуктов является автоматизация проведения количественного газохроматографического анализа, в то

время как для характеристики новых хроматографических материалов требуется специфический набор алгоритмов для обработки параметров удержания аналитов и расчёта ряда величин на их основе. Так, изучение полярности и селективности сорбентов осложнено существованием различных подходов к определению данных понятий [5], в связи с чем у исследователя возникает необходимость модификации способов обработки экспериментальных данных и, следовательно, внесения изменений в реализуемые программно методики расчетов.

### Анализ путей автоматизации обработки хроматографических данных

Недостатки подхода к ручной (с использованием инженерного калькулятора) обработки результатов экспериментальных

исследований в общем и хроматографических данных в частности представляются очевидными. Во-первых, анализ большого объема данных требует значительных временных затрат. Во-вторых, со сложностью применяемых математических методов обработки данных возрастает вероятность внесения исследователем ошибки в результаты, обнаружение и устранение которых требует дополнительных усилий [4]. В-третьих, как исходные данные, так и результаты их анализа хранятся без строгой привязки определенному формату, что усложняет их дальнейшее применение и затрудняет их восприятие другими членами коллектива. Все вышеописанные трудности имеют место при обработке хроматографических параметров, и в этой связи представляется необходимой автоматизация процесса.

Несмотря на то, что наиболее очевидным и простым решением представляется использование специализированных программных продуктов, ориентированных на обработку данных, полученных в ходе физико-химических исследований, их применение оказывается всё же ограниченным. Таким образом, можно говорить о «гибкости» как об одном из ключевых требований к используемым программным решениям, что накладывает ограничения на применение проприетарных продуктов с закрытым исходным кодом.

В качестве альтернативного решения может рассматриваться разработка собственного программного продукта, в полной мере удовлетворяющего потребностям коллектива исследователей на одном из объектно-ориентированных языков программирования высокого уровня, таких как C#, Visual Pascal, C++ и аналогичных. Однако недостатком такого подхода является необходимость привлечения группы квалифицированных программистов для разработки и сопровождения программного продукта, с одной стороны, и специалиста в области системного анализа для формализации задачи и подготовке технического задания, с другой стороны. Стоит отметить, что небольшие исследовательские коллективы, как правило, не обладают достаточными финансовыми ресурсами для привлечения сторонних специалистов.

В связи с вышеизложенным все большее распространение получают программные средства обработки и хранения экспериментальных данных, разработанные на базе доступных офисных приложений и математических пакетов без привлечения программистов [7]. Так, например, распространённым решением обработки химических данных является среда электронных таблиц

MS Excel [7]. Широкое применение данного программного решения обусловлено, с одной стороны, широкой доступностью пакета MS Office, частью которого является MS Excel, а с другой стороны – наличием базовых навыков использования электронных таблиц у значительной части исследователей, специализацией которых не являются информационные технологии.

Очевидным преимуществом использования MS Excel является структурированность и наглядность представления имеющихся экспериментальных данных и результатов их обработки. Кроме того, электронные таблицы позволяют относительно просто организовывать обработку больших объёмов однотипных данных в соответствии с несложными алгоритмами, ограничивающимися последовательностью арифметических операций, проверок логических условий [7]. Тем не менее ограниченность набора предзаданных функций и их нацеленность на работу с табулированными данными затрудняет реализацию в Excel более сложных алгоритмов обработки результатов экспериментов, требующих, например, экстраполяции значений по некоторым наборам данных, построения регрессионных моделей, решение систем дифференциальных уравнений, выполнений преобразований Фурье и применения других алгоритмически сложных математических методов. Указанный недостаток в значительной степени обуславливается невозможностью непосредственной реализации в среде электронных таблиц циклов и рекурсий [7]. Несмотря на то, что реализация этих алгоритмических конструкций в MS Excel возможна посредством специальных программ, написанных на языке Visual Basic for Applications (VBA) [7], это требует привлечения профессионалов.

Большой применимостью с точки зрения реализации подобных алгоритмов обладают математические пакеты. Преимуществом последних является то, что они сочетают в себе большой набор разнообразных математических функций и основные средства программирования, достаточно простые, чтобы эффективно использоваться не программистами [1]. Часто используемыми при обработке данных и автоматизации научной деятельности в целом, в особенности в академической среде, являются математические пакеты Mathcad и Matlab. Данные программные продукты обладают в целом схожими возможностями (применительно к решению обобщенной задачи обработки данных, полученных в ходе химических экспериментов), но и имеют собственную специфику. При этом Mathcad,

отличающийся визуально-ориентированным входным языком, более прост в освоении и представляется более предпочтительным решением [1]. Кроме того, в качестве достоинства Mathcad можно отметить более низкую стоимость академической лицензии.

Тем не менее при использовании математического пакета непосредственно для обработки данных (а также их визуализации), предпочтительно сохранить наглядность представления числовых данных, обеспечиваемую применением электронных таблиц. В связи с этим была принята концептуальная модель разрабатываемого решения, представленная на рис. 1.

анализа для ряда сорбентов, среди которых силикагель марки Силохром С80, а также сорбенты на его основе, адсорбционно модифицированные 8-оксихинолинатами меди(II), кобальта(II) и никеля(II) [6]. Для оценки хроматографической полярности и селективности исследуемых хроматографических материалов использовали органические соединения различных классов: алканы, алкены, спирты, альдегиды и кетоны, нитросоединения, а также ароматические соединения.

Времена удерживания тестовых соединений определялись на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820А (Agilent Technologies)

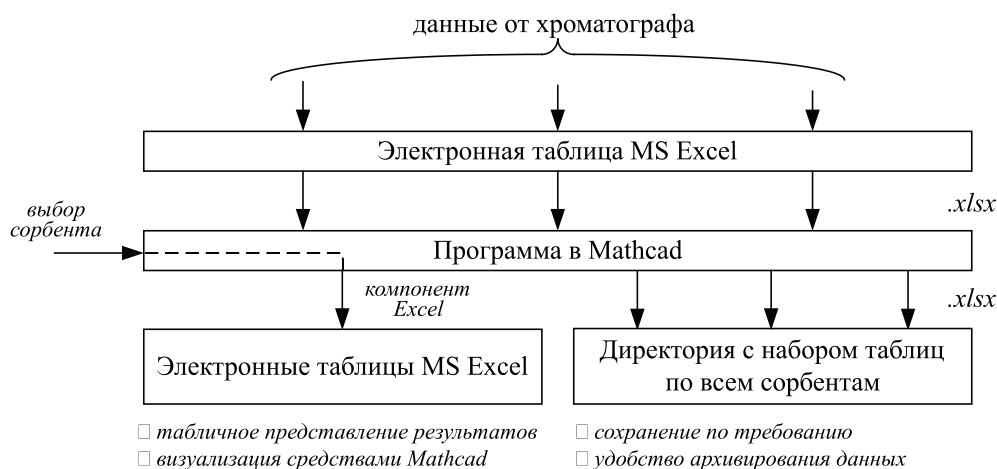


Рис. 1. Концептуальная схема решения

Такое решение обладает рядом достоинств как на этапе его реализации, так и на этапе практического применения. В частности, используемые в качестве «среды разработки» программные продукты являются широко доступными для академических коллективов [2], а сама процедура реализации решения представляет собой сравнительно простую задачу, которая сводится к формализации алгоритма обработки данных и не требует привлечения сторонних специалистов. Другим достоинством является то, что исходные (экспериментальные) данные представляются в виде электронных таблиц, что позволяет не только унифицировать их формат, но и посредством встроенных средств MS Excel контролировать его соблюдение и производить автоматическое форматирование [7].

#### Получение экспериментальных данных

В работе в качестве первичных экспериментальных данных были обработаны времена удерживания тестовых соединений и параметры хроматографического

с пламенно-ионизационным детектором в различных изотермических режимах. Сигналы детектора обрабатывались с помощью программного продукта ChemStation. Дальнейшая обработка экспериментальных данных осуществлялась в соответствии с формулами и алгоритмами описанными в разделе далее.

#### Обработка экспериментальных данных

Приведенное время удерживания ( $t'_R$ ) определяется по формуле [3]

$$t'_R = t_R - t_m,$$

где  $t_m$  – время пребывания в хроматографической системе неудариваемого вещества, мин, в качестве которого использовали метан.

Приведенный удариваемый объем (исправленный объем ударивания)  $V'_R$  [3]:

$$V'_R = (t_r - t_m) F_c = V_R - V_m,$$

где  $F_c$  – объемная скорость газа-носителя, мл/мин.

В качестве относительных параметров ударивания, которые не зависят от случайных

небольших колебаний параметров хроматографического анализа, были рассчитаны индексы Ковача согласно формуле [3]

$$I = 100 \frac{\log t'_{R(x)} - \log t'_{R(n)}}{\log t'_{R(n+1)} - \log t'_{R(n)}} + 100n,$$

где  $t'_{R(x)}$ ,  $t'_{R(n)}$ ,  $t'_{R(n+1)}$  – приведенные времена удерживания тестового вещества и *n*-алканов с числом углеродных атомов *n* и *n* + 1, элюирующихся до и после исследуемого сорбата.

Значения дифференциальной молярной свободной энергии адсорбции тестовых соединений вычисляются по формулам [6]

$$\Delta G_{CH_2} = -2,3RTb;$$

$$\Delta G_i = -2,3RT \left[ \frac{I - 100n}{100} b + \log \frac{V_{gn} T}{273} \right],$$

где  $R = 8,314$  Дж/моль·К;  $T$  – температура колонки, К;  $I$  – индекс удерживания вещества при температуре колонки  $T$ ;  $n$  – число атомов углерода одного из реперных *n*-алканов;  $b = \log t'_{r(n+1)} - \log t'_{r(n)}$ ;  $t'_r$  – приведенное время удерживания;  $V_{gn}$  – удельный удерживаемый объем *n*-алкана с числом атомов углерода равным *n*.

Величины удельных удерживаемых объемов определяются в соответствии с формулой [3]

$$V_g = \frac{3(t_R - t_M) F_C \cdot 273,15 \left( \frac{p_i}{p_o} \right)^2 - 1}{2 W_S T_C \left( \frac{p_i}{p_o} \right)^3 - 1},$$

где  $F_C$  – объемная скорость газа-носителя, мл/мин;  $W_S$  – масса сорбента, г;  $T_C$  – темпе-

ратура колонки, °С;  $p_o$  – барометрическое давление, Па;  $p_i$  – давление на входе в колонку, Па.

Также на основе удельного удерживаемого объема производится расчет термодинамических характеристик адсорбции. Значения парциальной мольной энтальпии растворения:

$$\Delta H = 2,306R \frac{\log V_{g(1)} - \log V_{g(2)}}{T_1^{-1} - T_2^{-1}},$$

где  $\Delta H$  – парциальная мольная энтальпия растворения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $V_{g(1)}$  и  $V_{g(2)}$  – удельные объемы удерживания при температуре колонки  $T_1$ ,  $T_2$ .

Изостерические теплоты адсорбции:

$$Q = \frac{\ln(V_{g(1)}/T_1) - \ln(V_{g(2)}/T_2)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

где  $Q$  – изостерическая теплота адсорбции;  $V_{g(1)}$  и  $V_{g(2)}$  – удельные объемы удерживания при температуре колонки  $T_1$ ,  $T_2$ .

### Описание программы

В качестве исходных данных в виде двумерного массива на вход реализованного в Mathcad алгоритма поступали времена удерживания тестовых соединений, которые агрегировались в файле MS Excel. При этом значение времени удерживания, соответствующее определенному тестовому веществу и условиям экспериментов (температуре колонки и сорбенту), содержалось в ячейке, расположенной на пересечении строки, соответствующей тестовому веществу и столбца, соответствующего условиям эксперимента. Фрагмент электронной таблицы, содержащей исходные данные, представлен на рис. 2.

	A	C	D	F	G	H	I	L
1	Name	Sylochrome 80	Sylochrome 80	CSO 4 Cu(Oxh) 2	CSO 4 Cu(Oxh) 2	CSO 4 Cu(Oxh) 2	CSO 4 Ni(Oxh) 2	CSO 4 Co(Oxh) 2
2	Date	2014 (n/a)	2015 (n/a)	2015 (Feb)	2015 (Feb)	2015 (Feb)	2015 (Feb)	2015 (Feb)
3	Temperature	150	170	150	170	200	150	150
4	Tc	423	443	423	443	473	423	423
5	Fc	30	30	30	30	30	30	30
6	Ws	3.347	3.347	2.469	2.469	2.469	3.693	3.558
7	Pi	41510	43890	48780	53370	55160	80000	37710
8	Po	99860	99860	102700	102700	102700	102392	99858
9	to	0.139	0.135	0.156	0.142	0.138	0.16	0.17
10	Fc	30	30	30	30	30	30	30
11	hexane	0.306	0.255	0.347	0.273	0.207	0.477	0.407
12	heptane	0.427	0.324	0.513	0.371	0.249	0.805	0.636
13	octane	0.613	0.438	0.774	0.524	0.347	1.595	0.997
14	nonane	0.914	0.61	1.289	0.825	0.461	2.871	1.968
25	nitropropane	2.414	1.234	1.433	0.824	0.394	3.147	3.027
26	heptene-1	0.543	0.371	0.584	0.411	0.273	0.948	0.839
27	benzene	0.43	0.335	0.445	0.338	0.241	0.683	0.655
36	mek	3.847	1.842	1.637	0.831	0.346	1.595	2.257
38	etanol	1.469	0.741	0.719	0.396	0.212	0.658	1.118
42	pyridine	20.652	7.479	9.352	3.269	1.017	26.533	14.846

Рис. 2. Фрагмент электронной таблицы MS Excel, содержащей исходные данные

В связи с тем, что каждый столбец исходных данных, поступающих на вход программы, представлял собой набор результатов экспериментов с различными тестовыми веществами, производимых при фиксированной температуре колонки и с одним сорбентом, его обработка могла осуществляться независимо от остальных данных, а ее результаты должны были фиксироваться обособленно. Таким образом, для выбора анализируемых данных, в среде Mathcad с помощью VBScript (Visual Basic Scripting Edition) был реализован стандартный элемент управления ListBox, позволяющий выбрать единственный вариант из предложенного набора, количество элементов в котором определялось числом столбцов в исходном массиве. При формировании набора строк, отображаемых в элементе управления, использовалась следующая информация, также извлекаемая из электронной таблицы: название используемого сорбента, температура колонки, дата проведения экспериментов. Примерный вид элемента управления ListBox представлен на рис. 3.

ставлялись в формате MS Excel, с применением компонента интеграции электронных таблиц в Mathcad. Фрагменты таблиц, содержащих результаты обработки экспериментальных данных, представлены на рис. 4.

### Заключение

С использованием математического пакета Mathcad в сочетании с возможностями электронных таблиц MS Excel был разработан способ обработки хроматографической информации, позволяющий оперировать большим числом данных, которые отражают как информацию о дате и объектах исследования (природа аналитов, используемые сорбционные материалы), физических параметрах хроматографического процесса (температура колонки, скорость газа-носителя, давление на входе в колонку и др.), так и непосредственно результаты хроматографического анализа (времена удерживания аналитов). Полученный метод позволяет быстро и с достаточной точностью обрабатывать хроматографические данные, представляя результаты расчета параметров

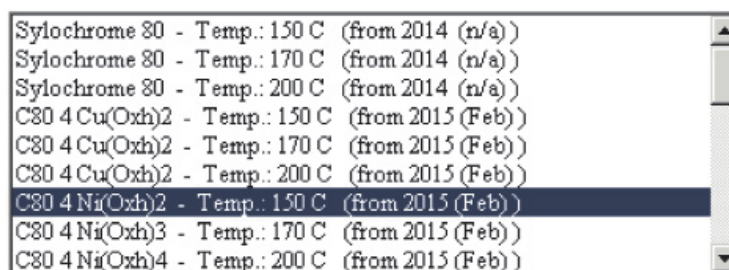


Рис. 3. Элемент управления ListBox

	A	B	C	D	E	F	G
1	<b>C80 4 Ni(Oxh)2 - Temp.: 150 C (from 2015 (Feb))</b>						
2	<b>agents</b>	<b>tr</b>	<b>tr'</b>	<b>Vr'</b>	<b>Vg</b>	<b>Covachs index</b>	<b>ΔG</b>
8	heptene-1	0.948	0.788	23.64	4.62	725	-7062.66
9	benzene	0.683	0.523	15.69	3.06	668	-5488.07
17	acetone	0.805	0.645	19.35	3.78	697	-6347.22
18	mek	1.595	1.435	43.05	8.41	808	-9127.45
20	etanol	0.658	0.498	14.94	2.92	662	-5310.32
23	pyridine	26.533	26.373	791.19	154.55	1210	-18009.85

Рис. 4. Фрагменты электронных таблиц, содержащих рассчитанные параметры сорбции (а – тестовых соединений; б – алканов) для Силохрома С80, модифицированного оксихинолином никеля(II)

Опираясь на значения времён удерживания, содержащихся в выбранном массиве, для каждого из использованных тестовых веществ производились вычисления искомых величин. Результаты расчетов пред-

удерживания и термодинамических величин сорбции аналитов в формате, удобном для их дальнейшей интерпретации. Так, на примере Силохрома С80, модифицированного 8-оксихинолинами металлов,

проведена оценка хроматографической полярности с использованием программно рассчитанных величин  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$ .

Реализованное программное решение позволяет хроматографу самостоятельно вносить изменения и дополнения в алгоритм обработки данных, что расширяет границы его применимости для расчета разнообразных параметров хроматографического удерживания в целях детального изучения и характеристики новых сорбционных материалов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

### Список литературы

1. Максфилд Б. Mathcad в инженерных расчётах: пер. с англ. – СПб., Киев: Корона-Век, МК-Пресс, 2010. – 368 с.
2. Нуриев Н.К., Пашуков Е.В. Обработка экспериментальных данных в задачах химического профиля методом наименьших квадратов в программных средах Microsoft Office Excel и Mathcad // Вестник Марийского государственного университета. – 2011. – № 7. – С. 116–118.
3. Практическая газовая и жидкостная хроматография: учебное пособие / Б.В. Столяров и др. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.
4. Танганов Б.Б., Крупеникова В.Е. Перспективы компьютеризации химических исследований // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 5. – С. 35–38.
5. Abraham M.H. Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography / M.H. Abraham, C.F. Poole, S.K. Poole // J. Chromatogr. A. – 1999. – № 842. – P. 79–114.
6. Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G., Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for

Gas Chromatography, Advanced Materials Research. – 2014. – 1040. – P. 405–409.

7. De Levie R. How to Use Excel in Analytical Chemistry And in General Scientific Data Analysis. – Cambridge University Press, 2004. – 501 p.

### References

1. Maksfild B. Mathcad v inzhenernyh raschjotah, Kiev: Korona-Vek, MK-Press, 2010, 368 p.
2. Nuriev N.K., Pashukov E.V. Obrabotka eksperimentalnyh dannyh v zadachah himicheskogo profilja metodom naimenshih kvadratov v programmnyh sredah Microsoft Office Excel i Mathcad, Vestnik Marijskogo gosudarstvennogo universiteta, 2011, no 7, pp. 116–118.
3. Stoljarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G., Karcova L.A., Zenkevich I.G., Kalmanovskij V.I., Kalambet Ju.A. Prakticheskaja gazovaja i zhidkostnaja hromatografija: uchebnoe posobie, M: S.-Peterburg. un-ta, 2002, 616 p.
4. Tanganov B.B., Krupennikova V.E. Perspektivy komp'yuterizacii himicheskikh issledovanij, Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij, 2011, no 5, pp. 35–38.
5. Abraham M.H., Poole C.F., Poole S.K., Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography, J. Chromatogr. A., 1999, 842, pp. 79–114.
6. Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G., Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for Gas Chromatography, Advanced Materials Research, 2014, 1040, p. 405–409.
7. De Levie R. How to Use Excel in Analytical Chemistry And in General Scientific Data Analysis, Cambridge University Press, 2004, 501 p.

### Рецензенты:

Дунаевский Г.Е., д.т.н., профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск;

Берестнева О.Г., д.т.н., профессор кафедры прикладной математики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск.