

Приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы

УДК 621.317

АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА СРАВНЕНИЯ ОРТОГОНАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ГАРМОНИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

Н.Е. Карпова

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

Исследуется новый метод определения среднеквадратического значения тока, активной и реактивной мощности периодических сигналов по отдельным мгновенным значениям напряжения и тока. Метод основан на сравнении ортогональных составляющих напряжения и использовании дополнительных временных интервалов. Приводятся результаты оценки погрешности метода из-за отклонения реального сигнала от гармонической модели. Представлены графики зависимости погрешностей от угла сдвига фаз между первыми гармониками напряжения и тока и длительностью дополнительного временного интервала. Результаты показывают существующие зависимости погрешностей определения интегральных характеристик от длительности интервала времени, что позволяет увеличивать точность измерения за счет соответствующего выбора этого параметра. Полученные в работе результаты позволяют выбрать область применения метода в зависимости от гармонического состава сигнала.

Ключевые слова: интегральные характеристики, СКЗ тока, активная и реактивная мощность, мгновенные значения сигналов, гармоническая модель.

При проведении диагностического контроля оборудования часто возникает необходимость измерений на функционирующих системах. Возникающие при этом трудности объясняются:

- случайным характером ряда воздействий;
- ограниченностью экспериментальных данных;
- ограниченностью времени для обработки информации и принятия решений.

Причем обеспечение необходимого быстрого действия измерительных процессов связано с возможностью своевременного вмешательства в режим работы оборудования. Особенно это становится актуальным при развитии аварийной ситуации, когда время становится решающим фактором.

Надежда Евгеньевна Карпова (к.т.н.), доцент кафедры «Электронные системы и информационная безопасность».

Существуют различные способы решения этой проблемы. В частности – увеличение производительности вычислительных средств. Это приводит к удорожанию средств измерения и обработки.

В этом отношении положительно выделяется аппроксимационный подход, который наиболее эффективно решает поставленную задачу. Данный подход позволяет решать подобные вопросы для одного параметра сигнала, а также определять интегральные характеристики периодических сигналов (ИХПС).

Один из основных вопросов, который возникает при этом, – выбор мгновенных значений сигналов для определения ИХПС.

Изначально считается, что отсчеты сигналов равномерно распределены по периоду. В реальности это не выполняется, что приводит к появлению погрешности, которая зависит от колебания частоты входного сигнала и неточности деления периода на отрезки.

Проще всего методы ИХПС реализуются на определении интегральных характеристик гармонических сигналов (ИХГС).

Существуют различные методы определения ИХГС по их отдельным мгновенным значениям [1].

Широко используются методы определения ИХГС, в которых формируются дополнительные сигналы, сдвинутые по фазе относительно входных, а ИХГС определяются по мгновенным значениям как входных, так и дополнительных сигналов [1].

Известен метод, который использует такой подход и основан на формировании дополнительных сигналов напряжения и тока, сдвинутых относительно входных на 90° , измерении мгновенных значений сигналов в моменты равенства входного и дополнительного напряжений, входного и дополнительного тока и определении ИХГС по полученным значениям [1]. Однако реализация данного метода предусматривает использование двух фазосдвигающих блоков (ФСБ), осуществляющих сдвиг сигналов напряжения и тока на 90° , что требует дополнительных аппаратных затрат и может привести к возникновению дополнительной погрешности из-за отклонения углов ФСБ в каналах напряжения и тока. Кроме того, время измерения ИХГС достаточно велико и в общем случае зависит от интервала времени между моментами начала процесса измерения и равенства мгновенных значений либо входного и дополнительного сигналов тока, либо напряжения, а также от угла сдвига фаз между напряжением и током.

Наименьшее время требуется для измерения ИХГС по двум мгновенным значениям напряжения и тока, одновременно измеренным в произвольный момент времени, причем вторые мгновенные значения напряжения и тока сдвинуты относительно первых на угол 90° [2]. При этом время измерения не зависит от момента начала измерения, угла сдвига фаз между напряжением и током и периода входного сигнала. Однако реализация данного метода также предусматривает использование двух ФСБ.

Метод, использующий в качестве дополнительных сигналов ортогональные составляющие [3], свободен от вышеизложенных недостатков. Этот метод решает поставленные ранее задачи: сокращает время измерения и не требует деления периода сигнала на равные отрезки, так как интегральные характеристики определяются по двум мгновенным значениям напряжения и тока, одновременно измеренным в произвольные моменты времени. Он также является более простым в реализации, так как в нем формируется только дополнительный сигнал напряжения, сдвинутый относительно входного на 90° .

Таким образом, именно данный метод целесообразно использовать на практике. Следовательно, анализ погрешностей измерения ИХГС данным методом является важной и актуальной задачей.

Суть метода определения ИХГС по ортогональным составляющим [3] состоит в следующем.

В момент равенства входного и дополнительного сигналов напряжения измеряют мгновенное значение тока; через интервал времени Δt одновременно измеряют мгновенные значения входного и дополнительного сигналов напряжений и тока и определяют ИХГС по измеренным значениям.

Временные диаграммы, поясняющие метод, представлены на рис. 1.

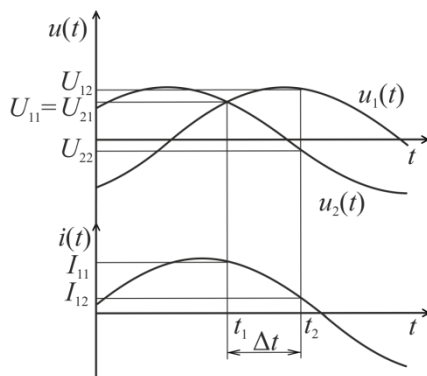


Рис. 1. Временные диаграммы, поясняющие метод измерения

Входные гармонические сигналы напряжения и тока и дополнительный сигнал напряжения имеют вид

$$u_1(t) = U_m \sin \omega t; \quad i(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi); \quad u_2(t) = U_m \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = U_m \cos \omega t,$$

где U_m, I_m – амплитудные значения сигналов напряжения и тока;

ω – угловая частота входного сигнала;

φ – угол сдвига фаз между входными сигналами напряжения и тока.

В момент времени t_1 , когда основной и дополнительный сигналы напряжения будут равны, выражения для мгновенных значений сигналов примут вид

$$U_{11} = U_m \sin \alpha_1; \quad U_{21} = U_m \cos \alpha_1; \quad I_{11} = I_m \sin \alpha_2,$$

где α_1, α_2 – фазы сигналов напряжения и тока в момент времени t_1 .

Мгновенные значения U_{11} и U_{21} будут равны при угле $\alpha_1 = \frac{\pi}{4} + \pi l$, где $l = 0, 1$. В этом случае мгновенные значения сигналов примут вид

$$U_{11} = \frac{U_m}{\sqrt{2}}; \tag{1}$$

$$I_{11} = I_m \sin\left(\varphi + \frac{\pi}{4}\right). \tag{2}$$

Через интервал времени Δt (в момент времени t_2) мгновенные значения сигналов будут равны

$$U_{12} = U_m \sin\left(\frac{\pi}{4} + \omega\Delta t\right); \quad (3)$$

$$U_{22} = U_m \cos\left(\frac{\pi}{4} + \omega\Delta t\right); \quad (4)$$

$$I_{12} = I_m \sin\left(\varphi + \frac{\pi}{4} + \omega\Delta t\right). \quad (5)$$

Используя мгновенные значения сигналов (1)–(5), можно получить выражения для определения основных ИХГС:

– среднеквадратические значения (СКЗ) напряжения и тока

$$U_{\text{СКЗ}} = |U_{11}|; \quad I_{\text{СКЗ}} = \frac{\sqrt{(I_{11}U_{22} - I_{12}U_{11})^2 + (I_{12}U_{11} - I_{11}U_{12})^2}}{|U_{22} - U_{12}|}; \quad (6)$$

– активная (АМ) и реактивная (РМ) мощности

$$P = \frac{|U_{11}|(I_{11}U_{22} - I_{12}U_{11})}{|U_{22} - U_{12}|}; \quad (7)$$

$$Q = \frac{|U_{11}|(I_{12}U_{11} - I_{11}U_{12})}{2|U_{22} - U_{12}|}. \quad (8)$$

Однако при применении метода, основанного на использовании гармонической модели, существует погрешность определения ИХГС, которая обусловлена несоответствием используемой гармонической модели сигнала его реальному виду. Возникает необходимость оценить эту погрешность.

Оценка погрешности результата измерения проводится по максимальному отклонению реального сигнала от гармонической модели. Погрешность результата измерения оценивается как погрешность вычисления функции, аргументы которой заданы приближенно с погрешностями, соответствующими максимальному отклонению модели от реального сигнала [4]. Значения абсолютных погрешностей определения СКЗ тока, активной и реактивной мощности соответственно равны [5]

$$\Delta I_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}} = \left[\left| \frac{\delta I_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}}}{\delta I_{11}} \right| + \left| \frac{\delta I_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}}}{\delta I_{12}} \right| \right] \Delta I_{\text{max}} + \left[\left| \frac{\delta U_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}}}{\delta U_{11}} \right| + \left| \frac{\delta U_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}}}{\delta U_{12}} \right| + \left| \frac{\delta U_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{c}}}{\delta U_{22}} \right| \right] \Delta U_{\text{max}}; \quad (9)$$

$$\Delta P = \left[\left| \frac{\delta P}{\delta U_{11}} \right| + \left| \frac{\delta P}{\delta U_{21}} \right| + \left| \frac{\delta P}{\delta U_{22}} \right| \right] \Delta U_{\text{max}} + \left[\left| \frac{\delta P}{\delta I_{11}} \right| + \left| \frac{\delta P}{\delta I_{12}} \right| \right] \Delta I_{\text{max}}; \quad (10)$$

$$\Delta Q = \left[\left| \frac{\delta Q}{\delta U_{11}} \right| + \left| \frac{\delta Q}{\delta U_{21}} \right| + \left| \frac{\delta Q}{\delta U_{22}} \right| \right] \Delta U_{\text{max}} + \left[\left| \frac{\delta Q}{\delta I_{11}} \right| + \left| \frac{\delta Q}{\delta I_{12}} \right| \right] \Delta I_{\text{max}}. \quad (11)$$

При этом ΔU_{max} и ΔI_{max} – это значения наибольшего отклонения значений модели от соответствующих значений сигналов.

Данные значения определяются как

$$\Delta U_{\text{max}} = \sup |u(t) - U_{m1} \sin(\omega t)|,$$

где $u(t) = U_{m1} \left\{ \sin(\omega t) + \sum_{k=2}^{\infty} [h_{uk} \sin(k\omega t + \psi_{uk})] \right\}$.

Здесь $u(t)$ – реальный сигнал напряжения в общем виде;
 U_{m1} – амплитудное значение 1-й гармоники сигнала напряжения;
 k – номер гармоники напряжения;
 h_{uk} – коэффициент k -той гармоники сигнала напряжения;
 ψ_{uk} – начальная фаза гармоник напряжения k -го порядка.

Для большинства сетей общего пользования среди высших гармоник наибольшее значение имеет третья гармоника.

В этом случае наибольшее отклонение реального сигнала напряжения, содержащего 1-ю и 3-ю гармоники, при $\psi_{uk} = 0$ от модели

$$\Delta U_{\max} = U_{m1} h_{u3}. \quad (12)$$

Аналогично

$$\Delta I_{\max} = \sup |i(t) - I_{m1} \sin(\omega t)|,$$

где $i(t) = I_{m1} \left\{ \sin(\omega t) + \sum_{k=2}^{\infty} [h_{ik} \sin(k\omega t + \psi_{ik})] \right\}$.

Здесь $i(t)$ – реальный сигнал тока в общем виде; I_{m1} – амплитудное значение 1-й гармоники сигнала тока; h_{ik} – коэффициент k -той гармоники сигнала тока; ψ_{ik} – начальная фаза гармоник тока k -го порядка.

Следовательно, наибольшее отклонение реального сигнала тока, содержащего 1-ю и 3-ю гармоники, от модели при $\psi_{ik} = 0$

$$\Delta I_{\max} = I_{m1} h_{i3}. \quad (13)$$

Если взять соответствующие производные в выражении (9), используя (1)–(6), (12) и (13), и считать, что

$$\begin{aligned} h_{u3} &= h_{i3} = h_3; & U_m &= U_{m1}; \\ I_m &= I_{m1}, \end{aligned}$$

то получим предельное значение абсолютной погрешности определения СКЗ тока:

$$\Delta I_{\tilde{n}\hat{e}\zeta} = I_{m1} h_3 \left[\frac{|\sin(\varphi + \omega\Delta t)| + |\cos(\varphi + \omega\Delta t)| + |\cos(\omega\Delta t)| + 1}{\sqrt{2} |\sin \omega\Delta t|} \right]. \quad (14)$$

Относительная погрешность определения СКЗ тока по максимальному отклонению $\delta_{I_{\text{СКЗ}}}$ определяется выражением [1]

$$\delta_{I_{\tilde{n}\hat{e}\zeta}} = \frac{\Delta I_{\tilde{n}\hat{e}\zeta}}{\frac{I_{m1}}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + h_3^2}},$$

а ее значение с учетом (14)

$$\delta_{I_{\tilde{n}\hat{e}\zeta}} = \frac{h_3}{\sqrt{1 + h_3^2}} \left[\frac{|\sin(\varphi + \omega\Delta t)| + |\cos(\varphi + \omega\Delta t)| + |\cos(\omega\Delta t)| + 1}{|\sin \omega\Delta t|} \right]. \quad (15)$$

График зависимости $\delta_{СКЗ}$ от φ приведен на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что погрешность минимальна (около 1 %) при значении $\omega\Delta t$, стремящемся к 90° . Углом $\varphi = 90^\circ$ и 120° также соответствуют минимальные значения погрешности определения СКЗ тока.

Следовательно, при определении СКЗ тока при использовании метода, основанного на сравнении ортогональных составляющих гармонических сигналов, наименьшая погрешность измерения достигается при соотношении угловой частоты входного сигнала ω и интервалов времени Δt $\omega\Delta t=90^\circ$, а также при фазовом сдвиге между входными сигналами напряжения и тока, равном 90° или 120° .

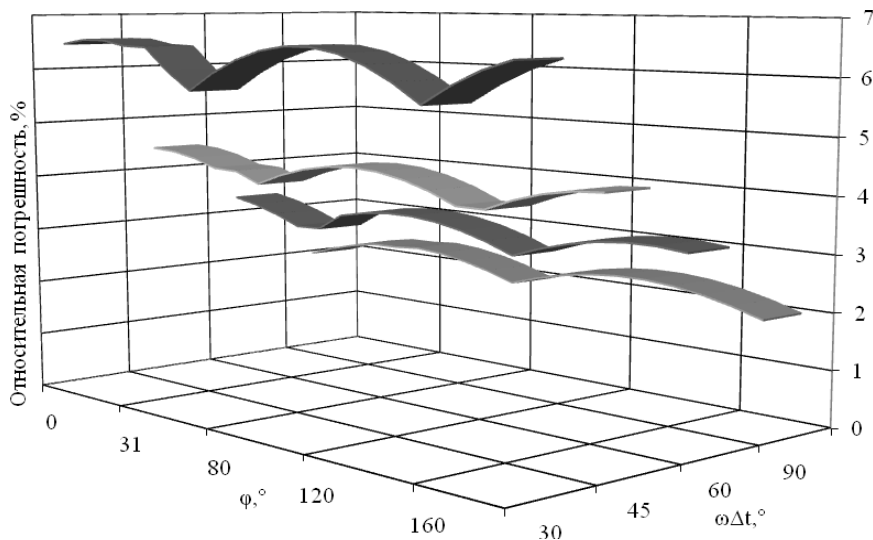


Рис. 2. Относительная погрешность определения СКЗ тока

Предельное значение абсолютной погрешности определения активной мощности в соответствии с (7) и (10) с учетом принятых ранее допущений имеет вид

$$\Delta P = \frac{h_3}{2\sqrt{2} \sin \omega\Delta t} U_{m_1} I_{m_1} [1 + |\cos(\omega\Delta t)| + |\sin(\omega\Delta t)|(1 + 2|\cos \varphi|) + 2|\sin \varphi|]. \quad (16)$$

Предельное значение абсолютной погрешности определения реактивной мощности в соответствии с (8) и (11) с учетом принятых ранее допущений имеет вид

$$\Delta Q = \frac{h_3}{4\sqrt{2}} U_{m_1} I_{m_1} \frac{[1 + |\cos(\omega\Delta t)| + |\sin(\omega\Delta t)| + |\cos \varphi| + 2|\sin \varphi| + 2|\sin \omega\Delta t \cos \varphi|]}{|\sin \omega\Delta t|}. \quad (17)$$

Оценим приведенные погрешности определения активной и реактивной мощности.

Известно, что

$$\gamma_P = \frac{\Delta P}{S} 100\%, \text{ а } \gamma_Q = \frac{\Delta Q}{S} 100\%,$$

где S рассчитывается как

$$S = U_{m_1} \frac{\sqrt{1+h_{u_3}^2}}{\sqrt{2}} I_{m_1} \frac{\sqrt{1+h_{i_3}^2}}{\sqrt{2}}.$$

Тогда с учетом (16), (17) и ранее принятых допущений

$$\gamma_P = \frac{h_3 \left[1 + |\cos(\omega\Delta t)| + |\sin(\omega\Delta t)|(1 + 2|\cos\phi|) + 2|\sin\phi| \right]}{(1+h_3^2)\sqrt{2}|\sin(\omega\Delta t)|} 100\%; \quad (18)$$

$$\gamma_Q = \frac{h_3 \left[1 + |\cos(\omega\Delta t)| + |\sin(\omega\Delta t)| + |\cos\phi| + 2|\sin\phi| + 2|\sin\omega\Delta t \cos\phi| \right]}{2\sqrt{2}(1+h_3^2)|\sin\omega\Delta t|} 100\%. \quad (19)$$

Если считать, что реальный сигнал близок к гармоническому, то принимаем значение $h_3=0,01$.

При таком значении h_3 график определения приведенной погрешности γ_{PA} принимает следующий вид (рис. 3).

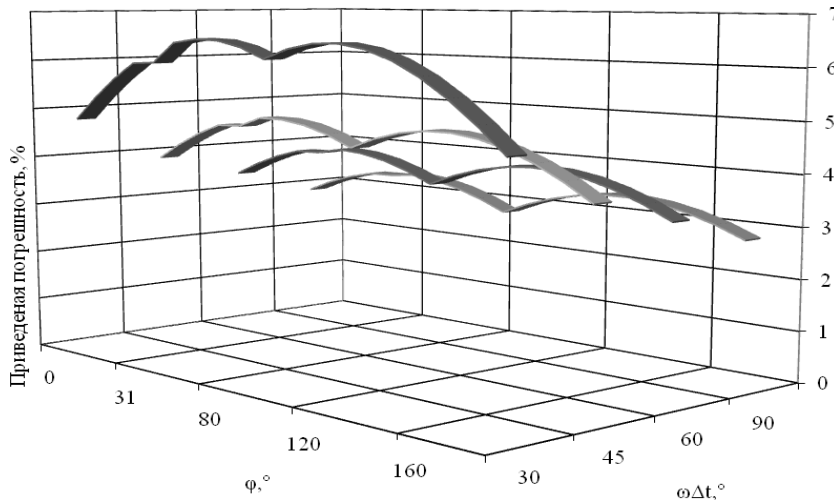


Рис. 3. Приведенная погрешность определения активной мощности γ_P

Из рис. 3 видно, что погрешность резко возрастает (достигает 7 %) при значениях $\omega\Delta t$, близких к 0° , и минимальна (около 2 %) при значениях $\omega\Delta t = 90^\circ$.

Следовательно, при определении активной мощности при использовании метода, основанного на сравнении ортогональных составляющих гармонических сигналов, наименьшая погрешность измерения достигается при соответствии угловой частоты входного сигнала ω и интервала Δt значению $\omega\Delta t=90^\circ$, а также при фазовом сдвиге между входными сигналами напряжения и тока, равном 120° .

График погрешности γ_Q приведен на рис. 4. Из рисунка видно, что погрешность минимальна (около 1 %) при значениях $\omega\Delta t$, близких к 0° .

Следовательно, при определении реактивной мощности при использовании метода, основанного на сравнении ортогональных составляющих гармонических

сигналов, наименьшая погрешность измерения достигается при соотношении угловой частоты ω входного сигнала и интервала времени Δt $\omega\Delta t=0^\circ$, а также при фазовом сдвиге между входными сигналами напряжения и тока, равном 90° .

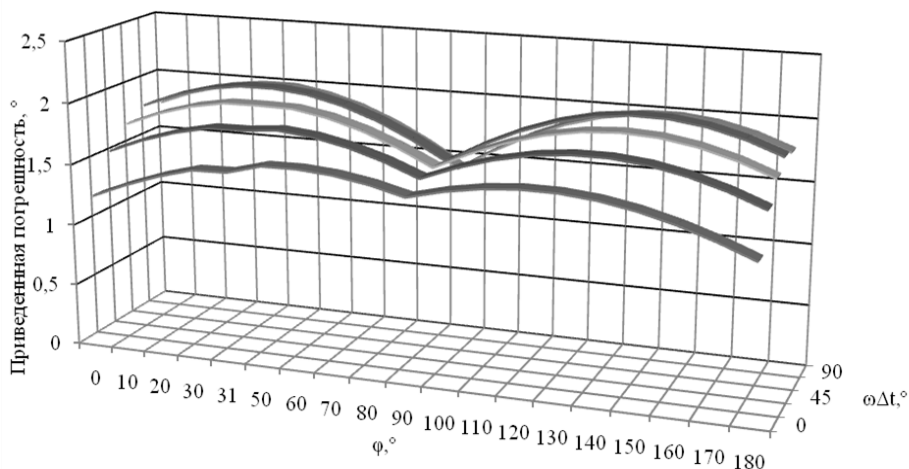


Рис. 4. Приведенная погрешность определения реактивной мощности γ_Q

Анализ зависимостей, представленных на рис. 2–4, показывает, что погрешность измерения можно существенно снизить за счет выбора соотношения угловой частоты ω входного сигнала и интервала времени Δt .

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Погрешности определения СКЗ тока, активной и реактивной мощности зависят от угла сдвига фаз между напряжением и током и соотношения $\omega\Delta t$, то есть периода входного сигнала $T = \frac{1}{2\pi\omega}$ и интервала времени Δt .

Поскольку угол сдвига фазы φ в общем случае является случайной величиной, то снижение погрешностей может быть достигнуто за счет соответствующего выбора интервала времени Δt .

На основании полученных выше результатов можно отметить, что наименьшая погрешность измерения достигается при соотношении $\omega\Delta t = 90^\circ$.

Полученные результаты могут быть использованы для определения частотной области применения метода при известных спектрах входных сигналов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мелентьев В.С., Батищев В.И. Аппроксимационные методы и системы измерения и контроля параметров периодических сигналов. – М.: Физматлит, 2011. – 240 с.
2. Мелентьев В.С. Метод измерения интегральных характеристик на основе сравнения ортогональных составляющих гармонических сигналов / Мелентьев В.С., Иванов Ю.М., Симонов А.В. // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. – 2013. – № 2(4). – С. 58-62.
3. Мелентьев В.С. Синтез методов измерения интегральных характеристик по мгновенным значениям ортогональных составляющих гармонических сигналов / Мелентьев В.С., Иванов Ю.М. и др. // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 84-90.
4. Картова Н.Е. Сравнительный анализ погрешностей методов измерения активной и реактивной мощности и коэффициента мощности по отдельным мгновенным значениям сигналов //

Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2011. – № 3 (31). – С. 61-68.

5. Иванов Ю.М. Анализ метода измерения параметров гармонических сигналов по мгновенным значениям их ортогональных составляющих // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2012. – № 4(36). – С. 121-125.

Статья поступила в редакцию 24 мая 2016 г.

THE ANALYSIS OF INACCURACY OF THE METHODS OF THE ACTIVE AND REACTIVE POWER AND POWERS FACTOR MEASUREMENT ON INSTANT SIGNAL SAMPLINGS

N.E. Karpova

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

In the paper the methods of accuracy of the active and reactive power determination are investigated, as well as power factor of periodic signal on instant voltage and current samplings. The analysis of different methods of the measurement of the integral parameters of periodic signal is considered. The results of inaccuracy estimation of the method are given because of the deviation of real signal from harmonic model. Dependence error diagrams from phase shift angle are shown between the first tension harmonics, current and additional time interval duration. Integral characteristic errors depend on time interval which allows to increase the measurement accuracy by this parameter choice. The obtained results allow to choose use method area by means of harmonic signal composition.

Keywords: *integral parameters, active and reactive power, instant signal samplings, harmonic model.*

УДК 681.391:543/545

МУЛЬТИДЕТЕКТОРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА

Р.Т. Сайфуллин, С.С. Александров

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

Рассматривается процесс формирования сигналов в мультidetекторной хроматографической системе. Перечисляются этапы процесса получения результатов качественного и количественного состава сложных смесей. Отмечаются специфические особенности первичной обработки хроматограмм применительно к мультidetекторной хроматографии. Приведен алгоритм разделения совмещенных сигналов с целью повышения достоверности определения состава смеси. Представлена методика сопоставления (дифференциации) мультidetекторных хроматограмм, соответствующих различным образцам, с целью определения их идентичности. Приведены различные варианты последовательного и параллельного размещения детекторов хроматографа при реализации мультidetекторной хроматографической информационно-измерительной системы (ИИС).

Ключевые слова: хроматограмма, состав компонентов, разделение сигналов, мультidetекторный хроматограф.

Введение

Внедрение в исследовательскую практику многопараметрических информационно-измерительных систем (ИИС) на порядок увеличивает объем регистрируемой информации, при этом существенно усложняется анализ полученных данных. Особое место в структуре многопараметрических ИИС занимают приборы, позволяющие регистрировать данные большим количеством датчиков (детекторов) в течении длительного времени. Актуальным при этом является процесс автоматизации анализа и классификации огромного массива полученной информации. Одной из сфер применения подобного рода ИИС являются аналитические измерения.

Для определения качественного и количественного состава сложных смесей веществ используются гибридные методы, которые сочетают в себе достоинства хроматографии, позволяющей разделять компоненты сложных смесей, с многомерным детектированием, когда идентификацию компонентов можно производить по их спектрам. Это хромато-масс-спектрометрия, хроматография с ИК-спектроскопическим детектированием и т. д. Эти методы обладают уникальными возможностями, однако сложность их реализации и высокая стоимость оборудования ограничивают их применение в аналитической практике [1].

Современные аналитические приборы позволяют получить огромные массивы экспериментальных данных. При этом из-за мультиколлинеарности, присутствия мешающих компонентов в исследуемых образцах доля полезной информации в таком массиве может быть относительно невелика. Для выделения значимой информации необходимо использовать методы сжатия данных, основанные

Раухат Талгатович Сайфуллин (д.т.н.), профессор кафедры «Информационно-измерительная техника».

Сергей Сергеевич Александров, аспирант.

на представлении исходных данных через новые переменные. Сжатие данных позволяет представить полезную информацию в более компактном виде, удобном для визуализации, классификации и интерпретации.

При количественном хроматографическом анализе сложных веществ возникает задача разделения совмещенных хроматографических пиков, что в свою очередь должно привести к повышению точности определения площадей пиков отдельных компонентов и, следовательно, к повышению точности измерения массовой концентрации содержания компонентов в сложных веществах и смесях.

Разделение совмещенных сигналов сводится обычно к решению обратной измерительной задачи. Однако, во-первых, решение обратной задачи требует знания функционального вида аппаратной функции прибора, а во-вторых, эта обратная задача является некорректно поставленной. Для получения устойчивого решения требуется ее регуляризация [2].

Принципиально новый подход к разделению совмещенных сигналов без использования математических моделей позволяет реализовать мультidetекторная хроматографическая информационно-измерительная система. В этой связи перспективным является использование в качестве первичного преобразователя ИИС мультidetекторного хроматографа, который, как и хромато-масс-спектрометрия, формирует многомерный сигнал и позволяет за счет внедрения новых программно-алгоритмических средств обработки данных, основанных на последних достижениях хемометрики, информатики и прикладной математики, осуществлять классификацию хроматографических сигналов, а также повысить достоверность определения качественного и количественного состава сложных многокомпонентных смесей.

Определение качественного и количественного состава компонентов сложных смесей с использованием мультidetекторной хроматографической ИИС

Процесс получения результатов качественного и количественного состава компонентов сложных смесей можно разбить на три этапа:

1. Получение и регистрация непрерывного электрического сигнала на выходе хроматографического анализатора, несущего информацию о физико-химических особенностях анализируемого вещества (в мультidetекторной хроматографии с М-детекторами регистрируется М хроматограмм).

2. Первичная обработка – оценка параметров выходного сигнала анализатора и нахождение по ним некоторых информативных параметров (площадь пика, положение пика и т. д.), характеризующих анализируемое вещество.

3. Вторичная (полная) обработка – получение по информативным параметрам результатов количественного и качественного анализа.

Пик на хроматограмме имеет следующие характеристики: время удерживания (качественная характеристика анализируемого компонента) – время от начала анализа до выхода максимума пика; площадь (количественная характеристика компонента) – область, ограниченная профилем пика и базовой линией.

Пики на хроматограмме могут быть одиночными (начало и конец пика принадлежат базовой линии) и совмещенными (неразделенными – конец первого пика переходит в начало второго пика, и эта точка не принадлежит базовой линии).

Точное измерение площадей пиков важно не только при количественном анализе, но и при идентификации компонентов сложных смесей, когда для увеличения достоверности идентификации используется отношение сигналов детекторов.

Однако в сложных многокомпонентных смесях не удастся добиться полного разделения всех компонентов смеси, а неполное разделение хроматографических пиков сказывается на точности определения площадей пиков. В связи с этим актуальной является разработка алгоритма разделения совмещенных хроматографических сигналов с использованием мультидетекторного хроматографа [3].

В основу разделения можно положить некоторые математические преобразования сигналов, полученных с нескольких детекторов, по-разному преобразующих одну и ту же хроматограмму. Такие сигналы на выходе двух детекторов показаны на рис. 1.

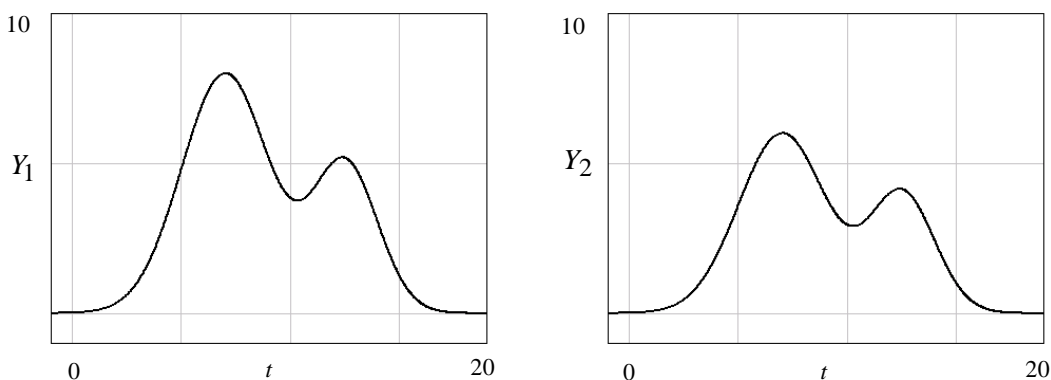


Рис. 1. Сигналы с параллельно работающих детекторов

Например, если брать отношение сигналов различных детекторов, то будет получена следующая зависимость:

$$R_{i,j}^K = \frac{Y_i^K}{Y_j^K}, \quad (1)$$

где $R_{i,j}^K$ – коэффициент;

Y_i^K, Y_j^K – сигналы соответственно i -го и j -го детектора;

K – номер компонента.

Причем берутся не только отношения сигналов, но и отношения производных в следующем порядке.

1. Для системы из M детекторов, применяющихся для анализа M -компонентной смеси, сигналы от $(M-1)$ детекторов делятся на сигнал с N -го детектора. В результате получаем $(M-1)$ значений коэффициентов как функций времени.

2. Полученные кривые дифференцируются.

3. Берутся отношения производных относительно одной из них. В результате получаем $(M-2)$ кривые.

4. Подобные операции дифференцирования и деления повторяются до тех пор, пока не останется одна кривая.

При анализе двухкомпонентной смеси достаточно взять одно отношение, трехкомпонентной смеси – два и т. д.

Информация, полученная в результате проведения этих операций, используется впоследствии для составления систем линейных уравнений, решения которых позволяют восстановить компоненты исходной смеси.

Например, для двухкомпонентной смеси указанные решения позволяют получить следующие соотношения:

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

$$Y_2^B = Y_2 \frac{R_{1,2}^A - R_{1,2}}{R_{1,2}^A - R_{1,2}^B}. \quad (3)$$

Для получения численных значений Y_2^A , Y_2^B необходимо знать коэффициенты отношений $R_{1,2}^A$, $R_{1,2}^B$. Здесь $R_{1,2}$ – отношение сигнала первого детектора к сигналу второго детектора.

Разделение совмещенных сигналов двухкомпонентной смеси второго детектора представлено на рис. 2.

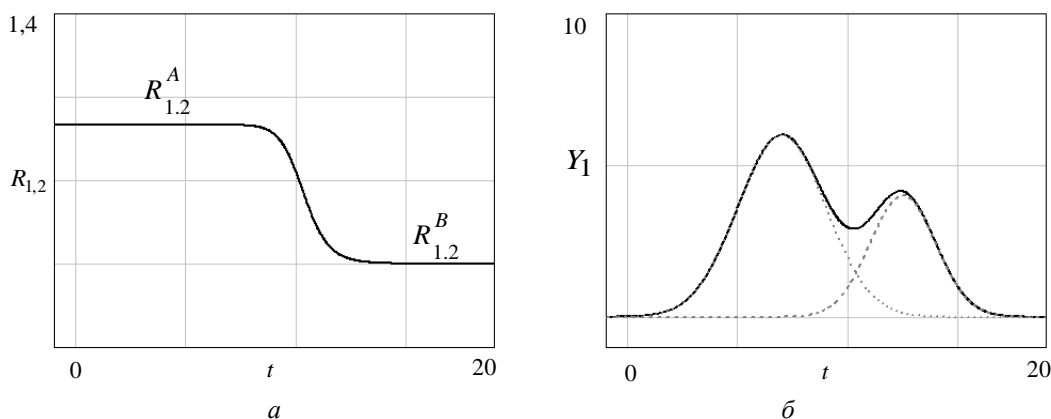


Рис. 2. Разделение совмещенных сигналов второго детектора:
 a – отношение Y_1 к Y_2 ; b – восстановленные компоненты

Относительная погрешность $\delta_{y_2^A}$ вычисления отсчетов хроматографического пика y_2^A по соотношению (2) может быть представлена в виде

$$\delta_{y_2^A} = \delta_{y_2} + \delta(R_{1,2}^B - R_{1,2}) + \delta(R_{1,2}^B - R_{1,2}^A),$$

где $\delta_{y_2^A}$ – относительная погрешность отсчетов хроматографического сигнала с выхода второго детектора; $\delta(R_{1,2}^B - R_{1,2})$ и $\delta(R_{1,2}^B - R_{1,2}^A)$ – относительные погрешности вычисления коэффициентов соотношения (2) соответственно числителя и знаменателя. На практике $\delta_{y_2^A} \cong (1,5 \div 3)\delta_{y_2}$.

Для получения результатов качественного и количественного анализа с повышенной точностью рекомендуется использовать информативные параметры пиков совмещенных сигналов, восстановленных с использованием мультidetекторного хроматографа.

Сопоставление площадей хроматографических пиков позволяет оценить количественный состав смеси (например, методом внутренней нормализации) [4].

Идентификация – отнесение пиков на хроматограмме к тому или иному компоненту из списка базы данных. При этом производится сравнение рассчитанных параметров удерживания всех обнаруженных на хроматограмме пиков с информацией, хранящейся в базе данных.

В мультidetекторной хроматографии целесообразно для более достоверной идентификации применять наряду со временем удерживания дополнительный параметр – отношение площадей пиков соответствующих детекторов. Вначале пик идентифицируется по времени удерживания на ведущем детекторе. Затем сравнивается отношение площадей пиков на различных детекторах с отношением, хранящимся в базе данных.

Задача сокращения размерности многоканального хроматографического сигнала

Одним из основных способов сжатия данных и сокращения размерности следует считать метод главных компонент (МГК), который является разновидностью мультикорреляционного анализа и основан на обработке корреляционных матриц большой размерности [5].

Алгоритм обработки мультиканальных хроматографических сигналов с использованием МГК состоит из следующих этапов:

1. Регистрация многоканальных хроматограмм на выходе хроматографа.
2. Формирование на основе многоканальных хроматограмм матрицы отсчетов.
3. Получение факторов (параметров) из матрицы отсчетов.
4. Сравнение факторов (параметров) между собой на основе анализа и расчета коэффициентов парной корреляции.

Пусть в результате эксперимента сформирована матрица данных X . Это могут быть, например, многоканальные хроматограммы, регистрируемые на выходах многоволнового детектора на основе диодной матрицы (жидкостная хроматография) [6], либо сигналы на выходах детекторов разного принципа действия, соединенных последовательно или параллельно (газовая хроматография). Число каналов определяется либо числом используемых детекторов, либо числом длин волн, на которых регистрируются выходные хроматографические сигналы.

Таким образом,

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots & x_{1N} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots & x_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{M1} & x_{M2} & x_{M3} & \cdots & x_{MN} \end{pmatrix}.$$

Здесь M – число детекторов;

N – число отсчетов хроматограммы.

Исходная матрица данных X подвергается предварительной обработке, которая включает операции центрирования и нормирования.

МГК заключается в нахождении для исходных данных такого их ортогонального преобразования в новую систему координат, для которого выполняются следующие условия:

1. Выборочная дисперсия данных максимальна вдоль первой координаты.
2. Выборочная дисперсия данных вдоль k -й координаты максимальна при условии ортогональности первым $(k-1)$ координатам.

В векторной форме проекция многоканального хроматографического сигнала на главные компоненты может быть представлена в виде

$$Y = AX,$$

где X – исходная матрица отсчетов размерности $(M \times N)$; A – матрица преобразования размерности $(K \times M)$; Y – некоррелированный многомерный временной ряд размерности $(K \times N)$, представляющий собой проекцию исходного сигнала на K главных компонент.

Процедура построения матрицы A включает в себя следующие шаги:

1. Для исходной матрицы отсчетов X производится расчет ковариационной матрицы $C = \{c_{ij}\}_{M \times M}$. Элементы ковариационной матрицы определяются как

$$c_{ij} = \text{cov}(X_i, X_j) = \frac{1}{N-1} X_i X_j^T, \quad i, j = \{1, 2, \dots, M\},$$

где X_i и X_j – строки матрицы X .

2. Осуществляется поиск собственных значений λ_i и собственных векторов F_i к ковариационной матрице C .

3. Матрица преобразования A формируется из первых K собственных векторов F_i , расположенных в порядке убывания соответствующих собственных значений λ_i ковариационной матрицы C :

$$A = (F_1, F_2, \dots, F_K)^T,$$

где

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_K \geq 0, \quad 0 < K \leq M.$$

МГК работает как фильтр: сигнал содержится в основном в проекции на первые главные компоненты, а в остальных компонентах пропорции шума намного выше. В соответствии с этим оценка числа главных компонент производится по правилу «сломанной трости».

Основным показателем сходства или различия факторов при их сравнении выбирается коэффициент корреляции R . Согласно Джаффе корреляция считается удовлетворительной, если $0,94 < R < 0,97$; хорошей, если $0,97 < R < 0,99$, и отличной при $R > 0,99$ [7].

Сравнение многокомпонентных хроматограмм, соответствующих анализируемым образцам, осуществляется путем сравнения наборов расчетных линейно-независимых факторов (ЛНФ) с помощью матрицы коэффициентов корреляции ЛНФ исследуемых образцов и контрольного образца.

Исходные матрицы мультidetекторных хроматограмм обычно описываются тремя-четырьмя ЛНФ. Максимальный вклад четвертого, пятого факторов, как правило, находится на уровне ошибок проведения хроматографического эксперимента. При идентификации образцов целесообразно ограничиться числовыми значениями первых трех факторов. Таким образом, критерием идентичности об-

разца являются коэффициенты корреляции, соответствующие данному образцу факторов $F_1 - F_3$. Полностью идентичными образцами можно считать образцы, для которых коэффициенты попарной корреляции факторов F_1 не ниже 0,99; F_2 не ниже 0,98; F_3 не ниже 0,96.

Реализация мультidetекторной хроматографической ИИС

Возможны различные варианты последовательного и параллельного размещения детекторов после хроматографической колонки друг относительно друга. При последовательном соединении все детекторы за исключением последнего должны быть недеструктивного типа. При параллельном соединении необходимо учитывать количество вещества, попадающего в каждый детектор и определяемого делением потока газом-носителем. Важно также, чтобы работа проводилась с количествами компонентов, соответствующими линейному диапазону каждого из детекторов. ИИС для мультidetекторной хроматографии с параллельно подключенными детекторами представлена на рис. 3, а, с последовательно подключенными детекторами – на рис. 3, б.

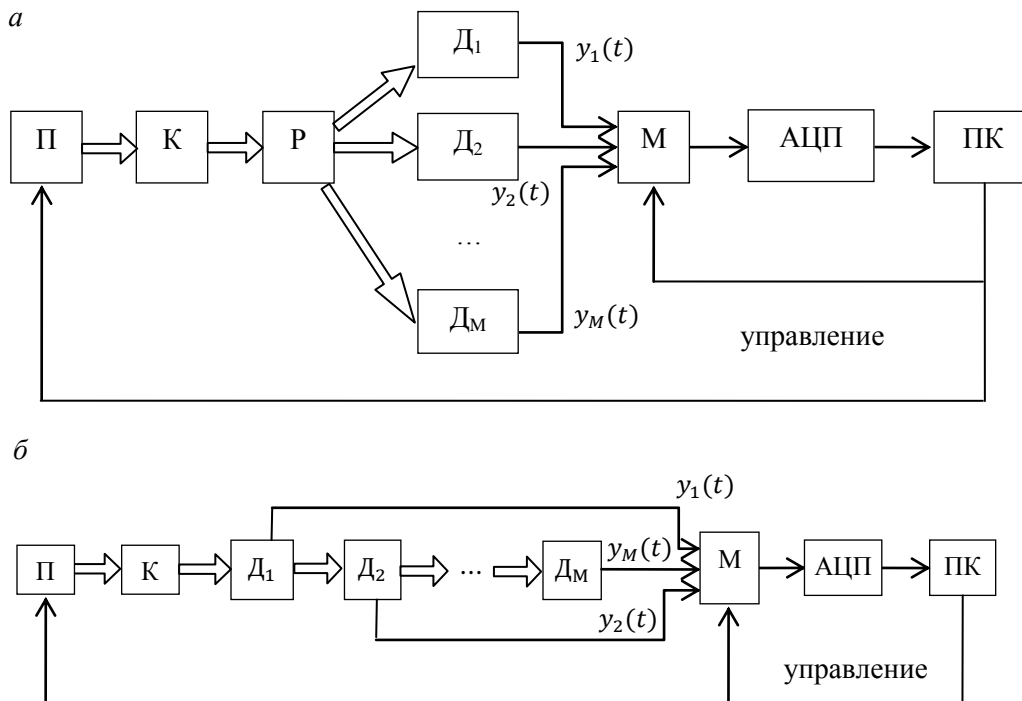


Рис. 3. Мультidetекторная хроматографическая ИИС:

а – параллельное подключение детекторов; б – последовательное подключение детекторов:
 П – автоматический пробоотборник, К – колонка, Р – распределитель (делитель потока),
 $D_1 - D_m$ – детекторы, М – мультиплексор, АЦП – аналого-цифровой преобразователь,
 ПК – персональный компьютер

Автоматический пробоотборник подает в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси. В хроматографической колонке осуществляется разделение смеси на отдельные компоненты, попадающие в детектор. Детектор регистрирует присутствие веществ, отличающихся по физическим или физи-

ко-химическим свойствам от газа-носителя, и преобразует возникающие изменения в электрический сигнал.

Используют следующие типы детекторов: ПИД – пламенно-ионизационный детектор, ДТП – детектор по теплопроводности (катарометр), ЭЗД – электронно-захватный детектор, ПФД – пламенно-фотометрический детектор, ТИД – термоионный детектор, ФИД – фотоионизационный детектор. Детекторы могут объединяться в аналитическом модуле в различных комбинациях.

Далее происходит нормировка и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. В мультидетекторном хроматографе выходные сигналы детекторов поступают на вход АЦП через мультиплексор, который осуществляет циклический поочередный опрос всех каналов хроматографа. Для каждого из детекторов ПК формирует зависимости сигнала от времени (хроматограммы).

Для мультидетекторной хроматографической ИИС разработана диалоговая система «Мультидетект». Основные блоки диалоговой системы:

- *блок предварительной настройки* предусматривает введение некоторой предварительной априорной информации: количество используемых детекторов, быстродействие детекторов, интервал дискретизации, общее время анализа и т. д.;

- *блок регистрации* предназначен для съема информации с детекторов хроматографа. Зарегистрированные хроматограммы размещаются в виде специальных файлов экспериментальных данных;

- *блок разделения* совмещенных хроматографических сигналов предназначен для вычисления разделенных пиков. Вычисленная хроматограмма с разделенными пиками при необходимости может сохраняться в непараметрическом банке хроматограмм;

- *блок первичной обработки* предназначен для оценки параметров выходного сигнала анализатора и нахождения по ним информативных параметров (площадь пика, положение пика и т. д.), характеризующих анализируемое вещество;

- *блок вторичной (полной) обработки* предназначен для получения по информативным параметрам результатов качественного и количественного анализа.

Заключение

Рассмотрены положения, лежащие в основе мультидетекторной хроматографии. Показано, что алгоритм обработки данных, используемый в мультидетекторной хроматографии, сводится к решению систем уравнений.

Приводится эффективный алгоритм восстановления пиков неразделенного хроматографического сигнала. При этом возможны различные варианты неразделенных сигналов: двухкомпонентные сигналы, трехкомпонентные сигналы, четырехкомпонентные сигналы и т. д.

Рассмотрены специфические особенности первичной обработки хроматограмм применительно к мультидетекторной хроматографии при решении задач определения информативных параметров пиков.

Представлена методика сопоставления мультидетекторных хроматограмм, соответствующих различным образцам, с целью определения их идентичности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Керасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию. – М.: Мир, 1993. – 236 с.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979. – 285 с.

3. Сайфуллин Р.Т., Александров С.С. Обработка сигналов мультidetекторного хроматографа // Информационно-измерительные и управляющие системы: сб. науч. статей. Выпуск 2(10). – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2014. – С. 90-95.
4. Гуревич А.Л., Русинов Л.А., Сягаев Н.А. Автоматический хроматографический анализ. – Л.: Химия, 1980. – 192 с.
5. Померанцев А.Л. Метод главных компонент [Электронный ресурс] // Российское хеометрическое общество. – 2008. – Режим доступа: <http://rcs.chph.ras.ru/>
6. Гаврилина В.А., Сычев С.Н. Исходные гипотезы для распознавания многокомпонентных физико-химических систем комбинацией «высокоэффективная жидкостная хроматография – метод главных компонент» // Сорбционные хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып. 5. – С. 798-805.
7. Jaffe H.H. Reexamination of the Hammett equation // Chem. Rev., 1953. – v. 53. – № 2. – p. 191-254.

Статья поступила в редакцию 13 января 2017 г.

DATA ACQUISITION SYSTEM FOR MULTIDETECTOR CHROMATOGRAPHY

R.T. Saifullin, S.S. Aleksandrov

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

The process of signals formation in multidetector chromatography system is considered. Stages of the results obtaining of the qualitative and quantitative analysis of complex mixtures are defined. Specific features of primary processing of chromatograms, with reference to the multidetector chromatography are noted. An algorithm for separating the superposed signals in order to increase the reliability of determination of the substance composition is described. The technique for comparison (differentiation) multidetector chromatograms corresponding to different samples to determine their identity is presented. The realization of data acquisition system for multidetector chromatographic complex is considered. The various options for serial and parallel placement of the GC detectors is analyzed.

Keywords: chromatogram, composition components, signal separation, multidetector chromatograph.

*Rauhat T. Saifullin (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Sergey S. Aleksandrov, Postgraduate Student.*