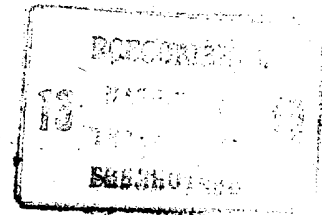




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3575366/18-24

(22) 07.04.83

(46) 07.07.84, Бюл. № 25

(72) М.Ш.Насыров, Р.Б.Рассказова,
Ш.У.Аминов и Ф.С.Максудов

(71) Ордена Трудового Красного Зна-
мени институт кибернетики с Вычис-
лительным центром Узбекского научно-
производственного объединения

"Кибернетика" АН Узбекской ССР

(53) 681.335(088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 544975, кл. G 06 G 7/18, 1972.

2. Авторское свидетельство СССР
№ 970391, кл. G 06 G 7/18, 1981.

3. Авторское свидетельство СССР
№ 702384, кл. G 06 G 7/18, 1977
(прототип).

(54)(57) 1. УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕ-
НИЯ ПЛОЩАДИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА,
содержащее блок определения ампли-
туды пика, подключенный входом к
входу устройства и к первому входу
первого компаратора, а информацион-
ным выходом - к входу формирователя
экспоненциального напряжения и к
первому входу множительного блока,
соединенного выходом с выходом уст-
ройства, а вторым входом - с выходом
блока определения среднеквадратичного
отклонения, подключенного первым
и вторым входами к выходам первого
и второго блоков памяти соответ-
ственно, информационные входы кото-
рых соединены с выходом функциональ-
ного генератора, управляющий вход
первого блока памяти подключен к
выходу первого компаратора, о т л и-
ч а ю щ е е с я тем, что, с целью

повышения точности устройства, в не-
го дополнительно введены ключ, блок
задержки и второй компаратор, соеди-
ненный первым входом с выходом бло-
ка задержки, вторым входом - с выхо-
дом формирователя экспоненциального
напряжения и с вторым входом перво-
го компаратора, а выходом - с управ-
ляющим входом второго блока памяти и
с первым управляющим входом ключа,
подключенного вторым управляющим
входом к импульсному выходу блока
определения амплитуды пика и к вхо-
ду запуска функционального генерато-
ра, сигнальным выходом - к входу
устройства, а выходом - к входу бло-
ка задержки.

2. Устройство по п.1, о т л и-
ч а ю щ е е с я тем, что блок опре-
деления среднеквадратического откло-
нения содержит делительный блок,
вычитающий блок, суммирующий блок
и множительный блок, выход которого
является выходом блока определения
среднеквадратического отклонения, пер-
вый вход подключен к шине ввода пер-
вого опорного сигнала, а второй
вход - к выходу суммирующего блока,
соединенного первым входом с первым
входом блока определения среднеквад-
ратичного отклонения, а вторым вхо-
дом - с выходом вычитающего блока,
подключенного первым входом к выхо-
ду делительного блока, соединенного
первым входом с шиной ввода второго
опорного сигнала, а вторым входом -
с вторым входом блока определения
среднеквадратичного отклонения и с
вторым входом вычитающего блока.

Изобретение относится к области автоматике и вычислительной техники, в частности к устройствам автоматизированной обработки хроматографической информации.

Известно устройство для определения площади хроматографического пика, содержащее блок определения амплитуды пика, формирователь экспоненциального напряжения, блок определения временного интервала, блок извлечения квадратного корня и множительный блок [1].

Недостатком устройства является пониженная точность определения площади пиков из-за неучета асимметрии реальных хроматографических пиков.

Известно также устройство для определения площади хроматографического пика, содержащее блок задержки, блок определения амплитуды пика, компаратор, блоки памяти, делительные блоки, блок извлечения квадратного корня, блок вычисления логарифма и множительный блок [2].

Недостатком данного устройства является пониженная инструментальная точность определения площади пиков.

Наиболее близким к изобретению является устройство для определения площади хроматографического пика, содержащее блок определения амплитуды пика, подключенный входом к входу устройства и к первому входу первого компаратора, а информационным выходом - к входу формирователя экспоненциального напряжения и к первому входу множительного блока, соединенного выходом с выходом устройства, а вторым входом - с выходом блока определения среднеквадратичного отклонения, подключенного первым и вторым входами к выходам первого и второго блоков памяти соответственно, информационные входы которых соединены с выходом функционального генератора, а управляющий вход первого блока памяти подключен к выходу первого компаратора, соединенного вторым входом с выходом делительного блока, подключенного первым входом к выходу функционального генератора, а вторым входом - к выходу второго множительного блока, соединенного входами с выходом формирователя экспоненциального напряжения и с выходом второго блока памяти, подключенного управляющим входом к им-

пульсному выходу блока определения амплитуды пика, а вход запуска функционального генератора соединен с шиной запуска устройства, причем блок определения среднеквадратичного отклонения содержит делительный блок, вычитающий блок, суммирующий блок, блок извлечения квадратного корня и множительный блок [3].

Недостатком известного устройства является пониженная точность определения площади хроматографического пика из-за необходимости выполнения большого количества математических операций и влияния нестабильности работы функционального генератора, запускаемого в момент ввода пробы в хроматограф и формирующего напряжение, пропорциональное квадратному корню из текущего времени анализа (которое может достигать до нескольких часов).

Целью изобретения является повышение точности устройства.

Поставленная цель достигается тем, что в устройство для определения площади хроматографического пика, содержащее блок определения амплитуды пика, подключенный входом к входу устройства и к первому входу первого компаратора, а информационным выходом - к входу формирователя экспоненциального напряжения и к первому входу множительного блока, соединенного выходом с выходом устройства, а вторым входом - с выходом блока определения среднеквадратичного отклонения, подключенного первым и вторым входами к выходам первого и второго блоков памяти соответственно, информационные входы которых соединены с выходом функционального генератора, управляющий вход первого блока памяти подключен к выходу первого компаратора, дополнительно введены ключ, блок задержки и второй компаратор, соединенный первым входом с выходом блока задержки, вторым входом - с выходом формирователя экспоненциального напряжения и с вторым входом первого компаратора, а выходом - с управляющим входом второго блока памяти и с первым управляющим входом ключа, подключенного вторым управляющим входом к импульсному выходу блока определения амплитуды пика и к входу запуска функционального генератора, сигнальным

входом - к входу устройства, а выходом - к входу блока задержки.

При этом блок определения средне-квadraticного отклонения содержит делительный блок, вычитающий блок, суммирующий блок и множительный блок, выход которого является выходом блока определения среднеквadraticного отклонения, первый вход подключен к шине ввода первого опорного сигнала, а второй вход - к выходу суммирующего блока, соединенного первым входом с первым входом блока определения среднеквadraticного отклонения, а вторым входом - с выходом вычитающего блока, подключенного первым входом к выходу делительного блока, соединенного первым входом с шиной ввода второго опорного сигнала, а вторым входом - с вторым входом блока определения среднеквadraticного отклонения и с вторым входом вычитающего блока.

На фиг.1 изображена блок-схема устройства для определения площади хроматографического пика; на фиг.2 - график, поясняющий работу устройства.

Устройство для определения площади хроматографического пика (фиг.1) содержит блок 1 определения амплитуды пика, формирователь 2 экспоненциального напряжения, функциональный генератор 3, ключ 4, блок 5 задержки, первый и второй компараторы 6 и 7, первый и второй блоки 8 и 9 памяти, множительный блок 10 и блок 11 определения среднеквadraticного отклонения. Блок 1 определения амплитуды пика подключен входом к входу устройства и к первому входу первого компаратора 6, а информационным выходом - к входу формирователя 2 экспоненциального напряжения и к первому входу множительного блока 10. Блок 10 соединен выходом с выходом устройства, а вторым входом - с выходом блока 11 определения среднеквadraticного отклонения. Блок 11 подключен первым и вторым входами к выходам блоков 8 и 9 памяти соответственно, информационные входы которых соединены с выходом функционального генератора 3. Управляющий вход блока 8 подключен к выходу компаратора 6. Второй компаратор 7 соединен первым входом с выходом блока 5 задержки, вторым входом - с выходом формирователя 2 и с вторым входом компаратора 6, а выходом - с управляющим

входом блока 9 памяти и с первым управляющим входом ключа 4. Ключ 4 подключен вторым управляющим входом к импульсному выходу блока 1 определения амплитуды пика и к входу запуска генератора 3, сигнальным входом - к входу устройства, а выходом - к входу блока 5 задержки.

Блок 11 определения среднеквadraticного отклонения может быть выполнен, например, содержащим делительный 12, вычитающий 13, суммирующий 14 и множительный 15 блоки. Блок 15, выход которого является выходом блока 11, подключен первым входом к шине ввода первого опорного сигнала, а вторым входом - к выходу суммирующего блока 14. Блок 14 соединен первым входом с первым входом блока 11, а вторым входом - с выходом вычитающего блока 13. Блок 13 подключен первым входом к выходу делительного блока 12, соединенного первым входом (входом делимого) с шиной ввода второго опорного сигнала, а вторым входом (входом делителя) - с вторым входом блока 11 и с вторым входом вычитающего блока 13.

В основе принципа действия устройства лежит представление асимметричного хроматографического пика кривой бигауссова распределения

$$S = \sqrt{\frac{\pi}{2}} h (\zeta_1 + \zeta_2) \quad (1)$$

где S - площадь пика;

h - амплитуда пика;

ζ_1 - удвоенная полуширина пика на уровне $0,882h$ справа от его высоты;

ζ_2 - удвоенная полуширина пика на уровне $0,882h$ слева от его высоты.

Другими словами ζ_1 и ζ_2 представляют собой среднеквadraticные отклонения пиков, один из которых имеет параметры, соответствующие параметрам левой половины асимметричного пика, другой - правой половины.

Если из вершины P пика (фиг.2), левая половина которого аппроксимирована аналогично правой половине кривой Гаусса со среднеквadraticным отклонением провести экспоненту

$$y = h \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

где k_1 - постоянная времени экспоненты;

t - промежуток времени между моментом $t_{\text{макс}}$ начала формирования экспоненты и текущим временем,

то величина δ_1 может быть определена из условия совпадения ординат y_1 пика и экспоненты в момент их пересечения (точка α на фиг.2) по соотношению

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{t_1}{2k_1}} \quad (3)$$

где t_1 - промежуток времени от момента $t_{\text{макс}}$ достижения основным сигналом своей максимальной ординаты h до момента пересечения основного сигнала с экспонентой.

Аналогичным образом значение среднеквадратичного отклонения δ_2 для левой половины асимметричного пика может быть получена из условия совпадения ординат y_2 задержанного пика и экспоненты в момент их пересечения (точка β на фиг.2) по соотношению

$$\delta_2 = \frac{\tau - t_2}{\sqrt{2k_1 t_2}} \quad (4)$$

где τ - установленное время задержки;

t_2 - промежуток времени от момента $t_{\text{макс}}$ достижения основным сигналом своей максимальной ординаты h до момента пересечения задержанного сигнала с экспонентой.

Подставляя соотношения (3) и (4) в (1) и преобразуя, получаем выражение для определения площади асимметричного пика в виде

$$S = kh \left(\sqrt{t_1} + \sqrt{\frac{\tau}{t_2}} - \sqrt{t_2} \right) \quad (5)$$

Работа устройства основывается на определении площади пика по соотношению (5).

Устройство работает следующим образом.

В исходном состоянии ключ 4 заперт на первом входе делительного блока 12 установлено значение временной задержки τ , на первом входе множительного блока 15 - значение коэффициента K .

Сигнал с выхода хроматографа поступает на вход блока 1 определения амплитуды пика, который в момент про-

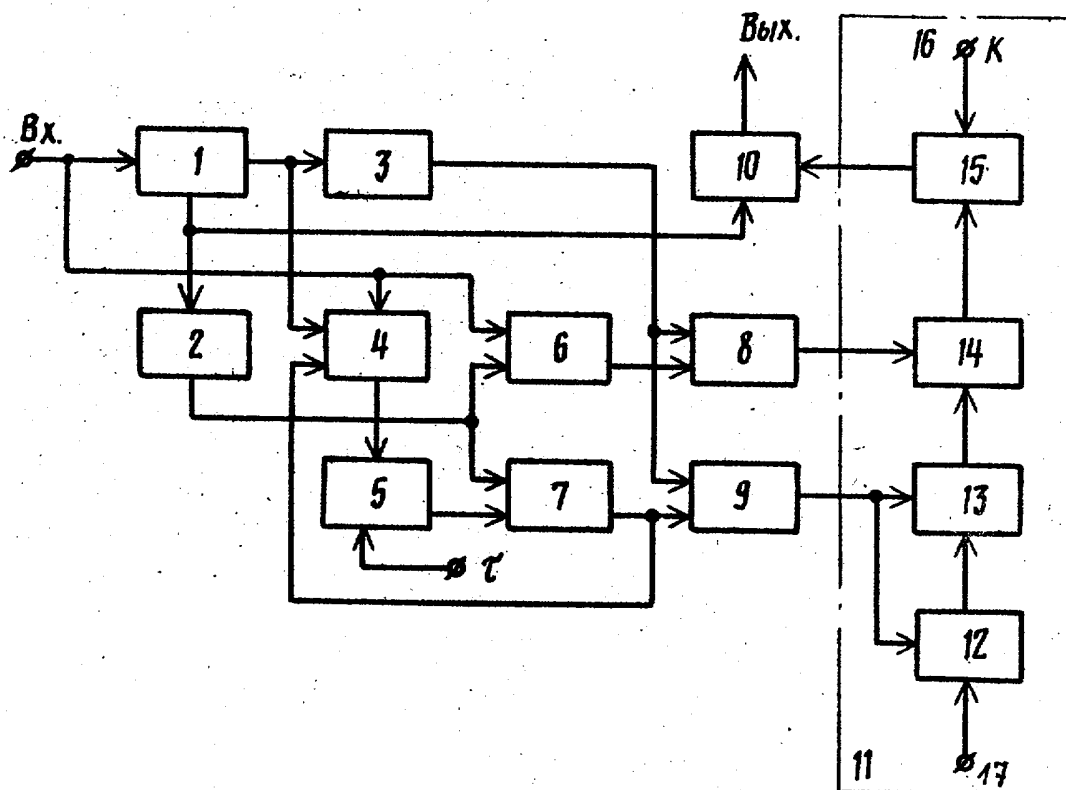
хождения хроматографической функции через максимум запоминает измеренную величину амплитуды пика h и выдает это значение по информационному выходу на вход формирователя 2 экспоненциального напряжения и на первый вход множительного блока 10. Напряжение с выхода детектора хроматографа поступает также на первый вход первого компаратора 6, на второй вход которого, а также на второй вход второго компаратора 7 поступает экспоненциальное напряжение с выхода формирователя 2 экспоненциального напряжения. Блок 1 также формирует в момент прохождения максимума хроматографического пика импульс, который через импульсный выход блока 1 передается на вход запуска функционального генератора 3 и на второй управляющий вход ключа 4, отпирает его, и напряжение с входа устройства через ключ 4 и блок 5 задержки поступает на первый вход второго компаратора 7, который выдает импульс в момент сравнения экспоненциального напряжения и напряжения задержанного сигнала (точка β на фиг.2). Первый компаратор 6 срабатывает в момент сравнения экспоненциального напряжения и напряжения основного сигнала (точка α на фиг.2). Импульсы с выходов первого 6 и второго 7 компараторов поступают на соответствующие управляющие входы первого 8 и второго 9 блоков памяти, на информационные входы которых в эти моменты проходит информация с выхода функционального генератора 3, который запускается в момент достижения хроматографическим пиком своего максимума и генерирует на выходе напряжение, пропорциональное корню квадратному из текущих значений. Таким образом, в первый блок 8 памяти считывается напряжение, пропорциональное корню квадратному из промежутка времени между моментом достижения хроматографическим пиком своего максимума и моментом сравнения основного сигнала и экспоненциального напряжения. Соответственно во второй блок 9 памяти считывается напряжение, пропорциональное корню квадратному из промежутка времени между моментом достижения хроматографическим пиком своего максимума и моментом сравнения задержанного сигнала и экспоненциального

напряжения. Причем в момент срабатывания второго компаратора 7 импульсом с его выхода, поступающим на первый управляющий вход ключа 4, последний запирается. Запирание ключа 4 вызывает необходимость блокировки компаратора 7, который может "ложно" сработать в момент второго сравнения экспоненциального напряжения и напряжения задержанного сигнала (точка с на фиг.2).

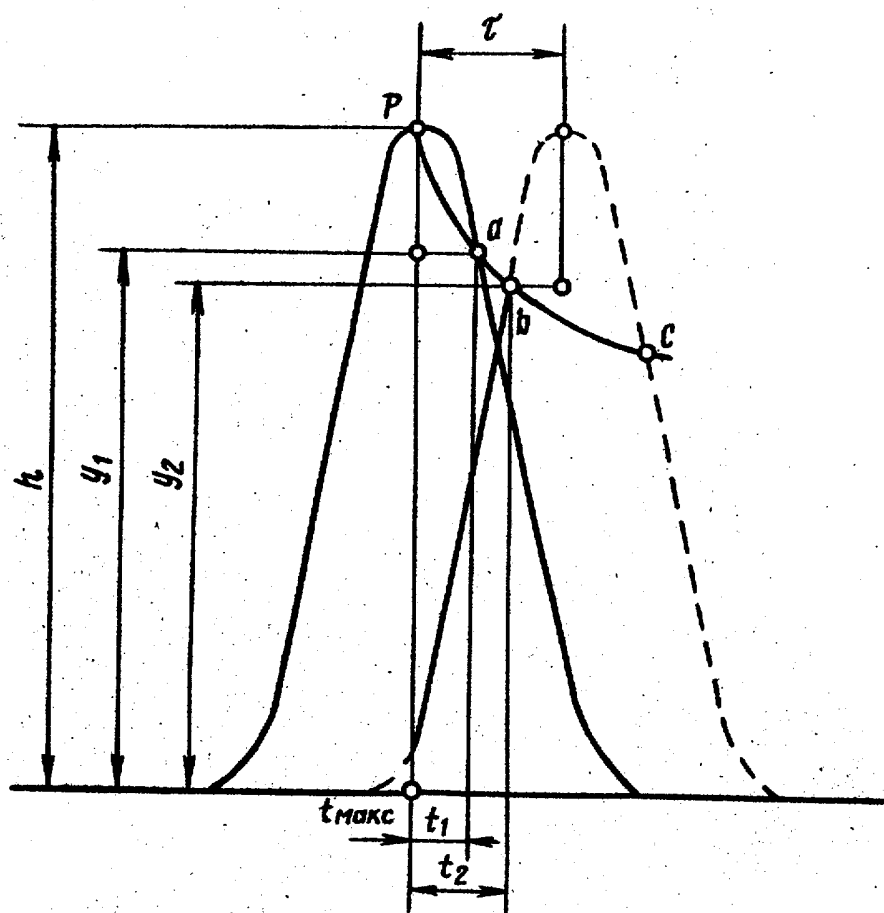
Напряжение, соответствующее $\sqrt{t_1}$, поступает на первый вход блока 11 определения среднеквадратичного отклонения, проходит на первый вход суммирующего блока 14. Напряжение, соответствующее $\sqrt{t_2}$, проходит на второй вход блока 11 определения среднеквадратичного отклонения, поступая на второй вход (вход вычитаемого) вычитающего блока 13 и одновременно на второй вход (вход делителя) делительного блока 12, на первый вход которого (вход делимого) поступает напряжение, соответствующее времени задержки τ . Результат деления, поступая на первый вход (вход уменьшаемого) вычитающего блока 13, уменьшается в нем на величину $\sqrt{t_2}$.

Результат вычитания проходит на второй вход суммирующего блока 14, где складывается с $\sqrt{t_1}$. В множительном блоке 15 производится умножение результата, полученного на выходе суммирующего блока, на постоянный коэффициент К. Окончательное определение площади производится в множительном блоке 10 в соответствии с выражением (5).

Предлагаемое техническое решение позволяет повысить точность определения площади хроматографического пика по сравнению с известным устройством. Повышение точности достигается путем упрощения аналитического выражения, по которому осуществляется определение площади. Исключение некоторых математических операций приводит к уменьшению методической погрешности определения площади хроматографического пика. Соответствующее увеличение точности достигается также заменой нескольких блоков, входящих в известное устройство, блоками, имеющими меньшую инструментальную погрешность. Повышение точности обработки хроматографической информации приводит к повышению эффективности хроматографического анализа в целом.



Фиг.1



Фиг. 2

Редактор Иванова Составитель С.Казинов
Техред С. Мигунова Корректор Л.Пилипенко

Заказ 4770/34

Тираж 699

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4