

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giddings J.C. Plate height of nonuniform chromatographic columns // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V. 35. – № 3. – P. 353–356.
2. Differential Acceleration Chromatography: US Patent Appl. Number 2009139934, filed 12.03.2007, published 06.04.2009.
3. Snijder H., Janssen H., Cramers C. Optimization of temperature-programmed gas chromatographic separation // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – V. 718. – P. 339–355.
4. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – P. 4805–4816.
5. Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H. Plate Height in gas chromatography // *Analytical Chemistry*. – 1960. – V. 32. – № 7. – P. 867–870.
6. Grushka Eli. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 76. – № 18. – P. 2586–2593.
7. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // *Gas Chromatography*. – London: Butterworths, 1958. – P. 36–55.
8. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. – 1965. – V. 7. – P. 308–313.
9. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. – Springer, 1999. – 656 p.
10. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in C. The art of scientific computing. – Cambridge: University Press, 1992. – 994 p.

Поступила 06.09.2011 г.

УДК 543.544.72

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ В СЛУЧАЕ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

О.В. Жданеев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhdaneev@slb.com

Описана теория хроматографической системы с прямоугольной колонкой переменной геометрии. Результаты моделирования позволяют заключить, что использование прямоугольного профиля колонки позволяет сохранить все основные преимущества модулирования геометрии хроматографической системы одновременно открывая путь к промышленному применению предложенной технологии.

Ключевые слова:

Хроматография, переменная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, variable geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Согласно принятой распоряжением Правительства РФ стратегии развития геологической отрасли до 2030 г. «стоящие перед геологической отраслью проблемы определяют необходимость разработки новых подходов, научных теорий, методов и технологий поисков и разведки». Компонентный анализ пластовых жидкостей в режиме реального времени позволяет оперативно принимать решения об изменении плана каротажных работ в соответствии с особенностями залежи, оценке запасов и оборудовании производственных площадей.

Работа посвящена разработке новых принципов и оборудования хроматографического анализа пластовых жидкостей.

Хроматография является частью аналитической химии, занимающейся разделением сложных смесей газов и жидкостей с целью идентификации и/или количественной оценки компонентного состава. Классическая хроматография использует открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки (ХК) фиксированной геометрии,

в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка.

Традиционная хроматографическая сепарация осуществляется за счет различной скорости перемещения компонентов в ХК. Распределение компонентов между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемой смеси (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения и позволяет осуществить разделение компонентов смеси.

В данной работе представлено развитие идей хроматографии переменной геометрии на случай [1] прямоугольных хроматографических колонок, которые более технологичны в изготовлении по сравнению с традиционными ХК круглого сечения.

**Хроматографические колонки
прямоугольного сечения**

Изготовление хроматографических колонок круглого сечения при использовании технологии микро-электро-механических систем является очень сложной задачей и применение ХК прямоугольной формы более перспективно. По этой причине был проведен анализ влияния модулирования профиля ХК прямоугольного сечения и оптимизация параметров системы.

Начальным пунктом для описания работы ХК прямоугольного сечения является уравнение переноса, описывающее движение компонента через колонку.

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} + v_g \frac{\partial N_m}{\partial x} = D_m \frac{\partial^2 N_m}{\partial x^2} - N_m \frac{\partial v_g}{\partial x},$$

где N_m – концентрация компонента в подвижной фазе; D_m – коэффициент диффузии для молекул компонента в подвижной фазе; v_g – средняя скорость газа-носителя. Последний член в правой части уравнения, отвечающий за конвекцию, традиционно опущен из рассмотрения по причине малости вносимых поправок.

Анализ моментов позволяет записать решение уравнения для дисперсии концентрации компонента в следующем виде:

$$\sigma_i^2 = \frac{L_{\text{column}}^2 m_2}{m_1^2} = L_{\text{column}} \left(\frac{2D_{m_i} j_1}{v_i} + \frac{0,9 + 2k_i + 35k_i^2}{96(1+k_i)^2} \frac{W_{\text{column}_i}^2}{D_{m_i}} v_i j_1 + \frac{2}{3} \frac{k_i}{(1+k_i)^2} \frac{d_{f_i}^2}{D_{st_i}} Y v_i j_2 \right),$$

где в случае использования подхода Спанглера [2] и Гиддингса–Грушки [3, 4]:

$$Y_{S-G} = 1,$$

в случае следования работе Голя [5]:

$$Y_G = \frac{(W + H)^2}{H^2},$$

где k_i – коэффициент распределения; $D_{m, st}$ – коэффициенты диффузии в газе и стационарной фазе; W_{column} и H_{column} – ширина и высота ХК; d_f – толщина стационарной фазы; γ – отношение входного и выходного давлений; η_{He} – вязкость гелия;

$$v_0 = \frac{W_{\text{column}} H_{\text{column}} P_{\text{out}}}{16\eta_{\text{He}}(T, p)L_{\text{column}}} (\gamma^2 - 1);$$

j_1 и j_2 – коэффициенты сжимаемости:

$$j_1 = \frac{9(\gamma^2 - 1)(\gamma^4 - 1)}{8(\gamma^3 - 1)^2}, \quad j_2 = \frac{3(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)}.$$

Следуя методологии, примененной для моделирования ХК круглого сечения [1], можно оценить влияние изменения диаметра колонки и толщины стационарной фазы по длине ХК.

Скорость передвижения зоны компонента вдоль ХК может быть определена как

$$v_i = \frac{v_0 \eta_{\text{He}_0} W_i^2 H_i^2}{P_i \eta_{\text{He}_i} W_0^2 H_0^2} \frac{W_0^2 + H_0^2}{W_i^2 + H_i^2}.$$

Для описания профиля давления по длине ХК использовалась формула:

$$P(x) = P_{\text{out}} \sqrt{\gamma^2 - \frac{F_x}{F_L} (\gamma^2 - 1)},$$

где P_{out} – давление на выходе колонки; L_{column} – длина колонки. Для случая линейного изменения ширины вдоль ХК F_x и F_L будут иметь вид:

$$F_x = \frac{\ln(W_{\text{in}} H_{\text{in}}) \left(\ln \left(\frac{H_{\text{in}}}{L_{\text{column}}} \frac{W_f - W_m}{L_{\text{column}}} x \right) - 1 \right)}{H_{\text{in}} \frac{W_f - W_m}{L_{\text{column}}}},$$

$$F_L = \frac{\ln \left(\frac{W_f}{W_{\text{in}}} \right)}{H_{\text{in}} \frac{W_f - W_{\text{in}}}{L_{\text{column}}}}.$$

Влияние переменной геометрии оценивалось для пары линейных изомеров гексана и гептана $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$. В целом ХК круглого и прямоугольного сечений ведут себя подобным образом, за исключением разрешения за единицу времени (РЗЕВ), для пары компонент $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ РЗЕВ определяется как разрешение между парой $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ деленное на время удерживания $n\text{-C}_7$, которое для случая прямоугольной геометрии растет при увеличении градиента изменения размеров колонки и толщины СФ.

Начальные условия для расчетов: ширина ХК – 75 мкм, высота ХК – 75 мкм, толщина СФ – 2 мкм; температура колонки 100 °С, давление на входе колонки 35 кПа. В случае модулирования профиля: ширина ХК на выходе – 150 мкм, высота ХК на выходе – 150 мкм, толщина СФ на выходе – 1 мкм. Давление на выходе ХК варьировалось в диапазоне от 7 до 10³ кПа.

Разрешающая способность повышается при переходе от ХК постоянного размера к ХК с увеличивающимися по длине шириной и высотой, а также при уменьшении толщины стационарной фазы. Расчет подтверждает более высокую эффективность увеличения разрешающей способности и сокращения времени удержания при изменении высоты ХК по сравнению с модулированием ее ширины (рис. 1–3).

Аппроксимации Голя и Гиддингса–Грушки дают немного отличающиеся результаты при моделировании, особенно для компонентов с более высокой молекулярной массой. Это объяснимо тем, что для ХК одинаковой геометрии при использовании в случае применения метода Голя член отражающий вклад в дисперсию пика неравновесных эффектов имеет множитель $(W+H)^2/H$. Для легких компонент

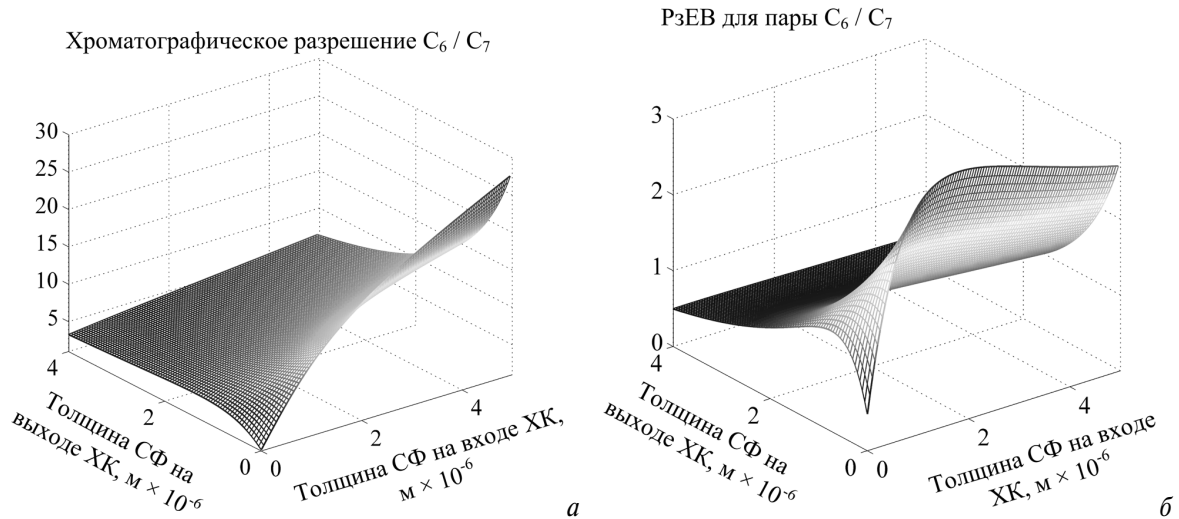


Рис. 1. Влияние изменения толщины стационарной фазы на разрешающую способность (а) и параметр РЗЕВ (б) для пары $n-C_6/n-C_7$

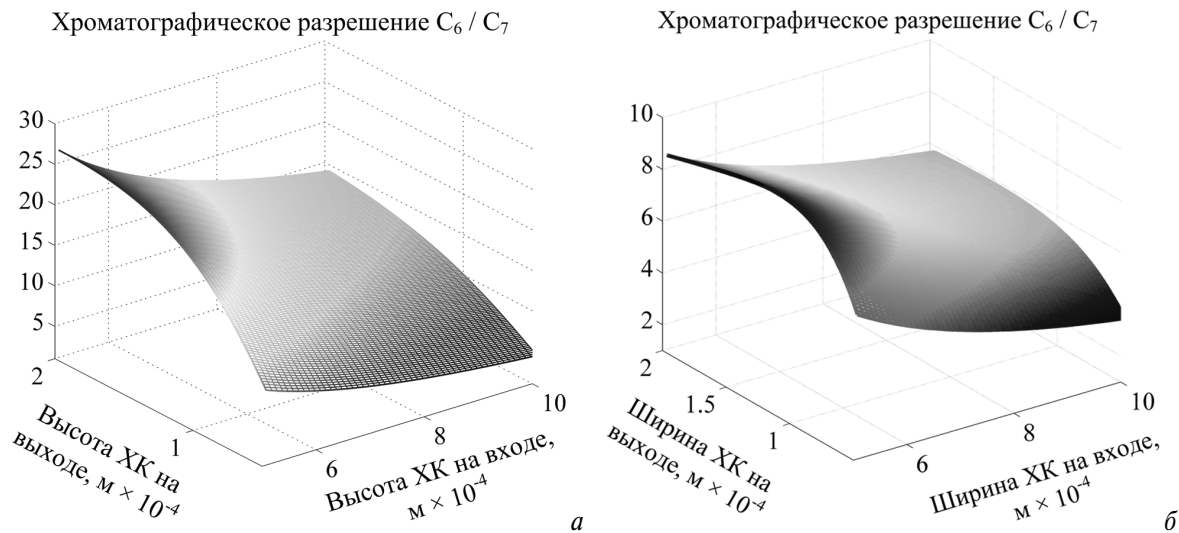


Рис. 2. Влияние изменения ширины (а) и высоты (б) ХК на разрешающую способность пары $n-C_6/n-C_7$

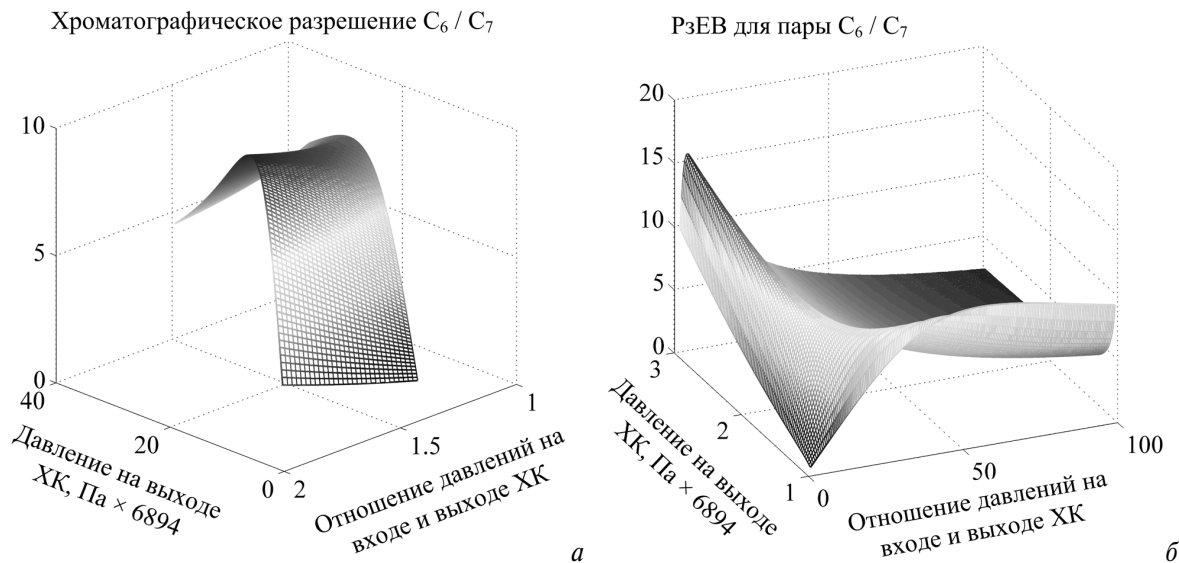


Рис. 3. Влияние величины давления на выходе ХК и отношения входного и выходного давлений на разрешающую способность (а) и параметр РЗЕВ (б) для пары при линейном изменении ширины ХК и толщины СФ $n-C_6/n-C_7$

вклад неравновесных эффектов в стационарной фазе пренебрежим по сравнению со вкладом дисперсии подвижной фазы, но для высокомолекулярных элементов данный вклад может определяющим.

Во время разработки хроматографической системы должны учитываться такие нежелательные эффекты как уширение полосы пика вне хроматографической колонки. Время ввода пробы в колонку и внеколоночная дисперсия связанная с наличием соединительных линий, отличных от нуля объема детектора и инжектора, являются одними из наиболее важных параметров, которые могут повлиять на эффективность хроматографической системы. В частности, в случае использования более короткой ХК необходимо добиваться сокращения времени ввода пробы в колонку по причине более сильного влияния внеколоночной дисперсии на работу хроматографической системы.

Оптимизация колонки

Для оптимизации параметров хроматографической колонки были разработаны программы на основе градиентного и симплекс метода скоростного спуска (используя [6]). Выходным параметром данных программ является набор параметров хроматографической системы, включая ширину, высоту, длину ХК, толщина стационарной фазы, давление на входе и температурный режим колонки, для достижения максимального разрешения между парой целевых компонент.

Разрешение между компонентами R_s есть функция нескольких переменных $W_1, \dots, W_m = \vec{R}$: параметры колонки и СФ, отношение давлений на входе и выходе ХК, температура системы. Для более эффективной работы оптимизационных алгоритмов производилась перенормировка: от $W_m \in [W_{m_{\min}}, W_{m_{\max}}]$ к $W_m^k \in (-\infty, +\infty)$ с Якобианом JRR :

$$JRR = \begin{pmatrix} \frac{\partial W_1^k}{\partial W_1} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial W_2^k}{\partial W_2} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \frac{\partial W_{m-1}^k}{\partial W_{m-1}} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial W_m^k}{\partial W_m} \end{pmatrix}.$$

Перенормировка производилась следующими преобразованиями:

$$W_m^k = \arctan \left\{ \frac{\pi(W_m - W_{m_{\min}})}{W_{m_{\max}} - W_{m_{\min}}} - \frac{\pi}{2} \right\},$$

$$W_m = \frac{(W_{m_{\max}} - W_{m_{\min}}) \left(\tan \left(W_m^k + \frac{\pi}{2} \right) \right)}{\pi} + W_{m_{\min}}.$$

По причине того, что разрешение между компонентами R_s является функцией времени удержания и ширины пика:

$$R_s = \frac{2(t_{ret_2} - t_{ret_1})}{\sigma_1 + \sigma_2},$$

для оптимизационной процедуры с использованием метода градиентного спуска дополнительно применяются два Якобиана JRs и JP :

$$JR_s = \begin{pmatrix} \frac{\partial R_s}{\partial t_{ret_1}} & \frac{\partial R_s}{\partial t_{ret_2}} & \frac{\partial R_s}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial R_s}{\partial \sigma_2} \end{pmatrix},$$

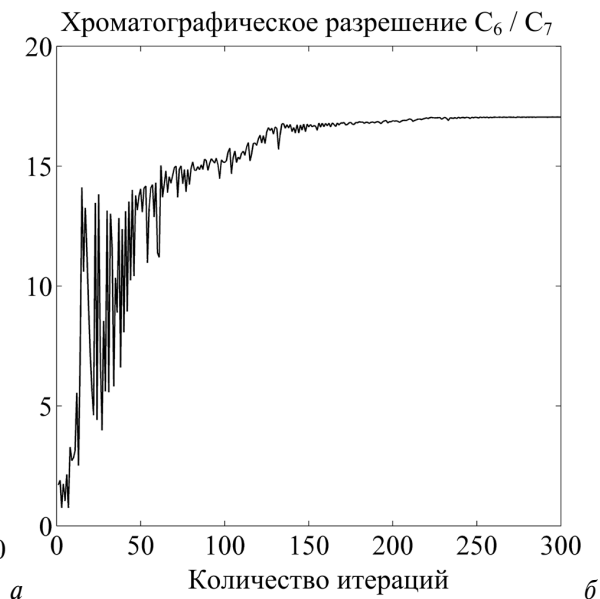
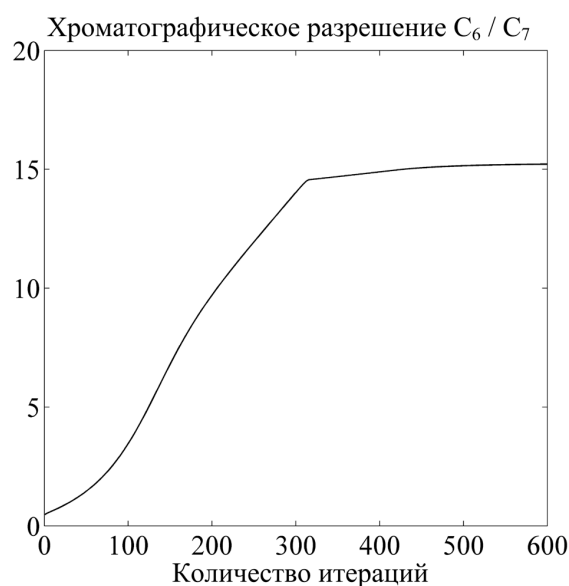


Рис. 4. Изменение разрешения между парой $n-C_6/n-C_7$ во время оптимизационных итераций при использовании: а) метода градиентного спуска; б) симплекс метода скоростного спуска

$$JP = \begin{pmatrix} \frac{\partial t_{ret_1}}{\partial W_1^k} & \dots & \dots & \frac{\partial t_{ret_1}}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial t_{ret_2}}{\partial W_1^k} & \dots & \dots & \frac{\partial t_{ret_2}}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial \sigma_1}{\partial W_1^k} & \dots & \dots & \frac{\partial \sigma_1}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial W_1^k} & \dots & \dots & \frac{\partial \sigma_2}{\partial W_m^k} \end{pmatrix}.$$

Конечная формула для оптимизации хроматографической системы будет иметь следующий вид:

$$\bar{R}^{l+1} = \bar{R}^l + \nabla R_s(\bar{R}^l) \cdot h^l,$$

где

$$\nabla R_s(\bar{R}^l) = JR_s \times JP \times JRR.$$

Дополнительно использовалась процедура изменения шага оптимизационного алгоритма [7]:

$$R_s(\bar{R}^l + h^l \cdot \nabla R_s(\bar{R}^l)) \leq R_s(\bar{R}^l) + c \cdot h^l \cdot \|\nabla R_s(\bar{R}^l)\|^2.$$

Пример результата оптимизации с использованием метода градиентного спуска представлен на рис. 4, а.

При использовании симплекс метода скоростного спуска численная оценка производных не тре-

буется, что позволяет значительно сократить время оптимизационной процедуры [8]. Пример работы данного метода приведен на рис. 4, б.

Заключение

Модулирование геометрии с использованием прямоугольных хроматографических колонок позволяет существенно повысить разрешающую способность и скорость работы хроматографической системы. Прямоугольный профиль позволяет оптимизировать производство хроматографических колонок с модулированным профилем с использованием технологии кремния на изоляторе, что было бы невозможно для традиционных колонок круглого сечения.

Развитие предложенных идей и разработка каротажных приборов на их основе позволят повысить эффективность геологического изучения недр, воспроизводства и использования минерально-сырьевой базы страны.

Автор признателен компании Шлюмберже за возможность опубликовать результаты данной работы.

Работа отмечена премией 2011 г. Российского геологического общества и Федерального агентства по недропользованию МПР России за заслуги в области науки, техники и организации геологоразведочного производства в номинации «Внедрение инновационных технологий в проведение геологоразведочных работ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданев О.В. Хроматография переменной геометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 100–104.
2. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // Analytical Chemistry. – 1998. – V. 70. – P. 4805–4816.
3. Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H. Plate Height in gas chromatography // Analytical Chemistry. – 1960. – V. 32. – № 7. – P. 867–870.
4. Grushka Eli. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // Journal of Physical Chemistry. – 1973. – V. 76. – № 18. – P. 2586–2593.
5. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // Gas Chromatography. – London: Butterworths, 1958. – P. 36–55.
6. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // Computer Journal. – 1965. – V. 7. – P. 308–313.
7. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. – Springer, 1999. – 656 p.
8. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in C. The art of scientific computing. – Cambridge: University Press, 1992. – 994 p.

Поступила 12.09.2011 г.