

experimental results shown that double peak phenomenon has close relationship with column stationary phase composition, column initial tem-

perature, and especially, heat of evaporation of solvent. It could be eliminated by using an solvent with low heat of evaporation.

色谱峰 EMG 模型参数的计算方法

何大森 李似姣 赵雷洪*

(浙江师范大学化学系, 金华, 321004)

(提要) 根据实验数据比较了计算 EMG 参数的五种方法。当采样周期较小时, 五种方法的计算值吻合; 当采样周期较大时, 经典的 Yau 方法误差较大。本研究提出的图解法改进公式, 与文献方法比较, 测试简单, 有较好的拟合精度, 而且更能反映 EMG 参数间的关系。

实际色谱峰大多是拖尾峰, 研究表明⁽¹⁾, 指数修正的高斯模型(即 EMG 函数)用于拖尾峰的全谱图拟合可取得满意的结果。这个数学模型为:

$$h(t) = \frac{S}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t-t_g}{\tau}\right) \int_{-\infty}^z \exp(-x^2) dx \quad (1)$$

式中 S 为峰面积; σ 与 t_g 为高斯峰的标准偏差与中心位置; τ 为指数衰减的时间常数; t 为流出时间; $z = \left(\frac{t-t_g}{\sigma} - \frac{\sigma}{\tau}\right) / \sqrt{2}$ 。

EMG 模型在重叠峰解谱、面积校正、色谱优化与预测等方面已有广泛应用⁽¹⁾, 也已提出了许多由色谱峰计算 EMG 模型参数的方法。早期, 采用最小二乘拟合方法^(2,3); 后来, W.Yau⁽⁴⁾ 经数学推导, 提出一种被广泛采用的计算方法。为简化计算, 文献[5]根据色谱图的 D_α 值(参考图 1), 由标准曲线计算 EMG 参数。二年后, Foley 与 Dorsey⁽⁶⁾ 提出 $\alpha=0.1$ 及 $\alpha=0.5$ 时由 D_α 值计算参数的经验公式。后来 Anderson 等⁽⁷⁾ 又改进了经验公式。另外, 张玉奎等⁽¹⁾ 首次提出用 EMG 参数与保留时间之间的线性关系来估算 EMG 参数, 对此方法, 我们将在另一篇文章中讨论。

本文改进了计算方法, 并通过实验对改进算法与文献方法进行比较与讨论。

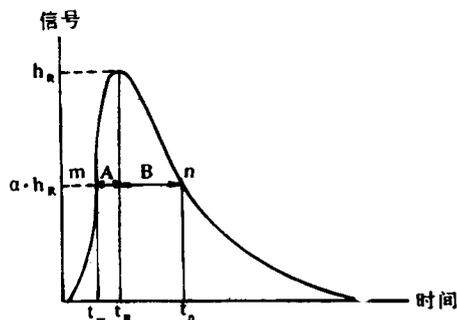


图 1 拖尾峰的图解法示意图

计算 EMG 参数的新方法

* 陈晓敏、吴仙罗、何君郎等参加实验室工作

我们将文献[4]、[6]、[7]所介绍的方法依次称为 Y 法、FD 法和 AW 法。它们都由二阶中心矩 M_2 计算 τ 值。本文根据

$$\tau = W_{0.5} (D_{0.5} - 0.8656) / (0.718D_{0.5}) \quad (2)$$

我们将这种改进的 Foley 计算方法称为 MF 法。

峰面积 S 与峰高 h_R 的比值

$$\frac{S}{h_R} = \sqrt{2\pi} \sigma \exp\left[\frac{1}{2} \left(\frac{t_R - t_g}{\sigma}\right)^2\right] \quad (3)$$

由表 1 的 FD 公式⁽⁶⁾ 可得:

$$\sigma = W_{0.5} / (2.5D_{0.5})$$

$$\frac{t_R - t_g}{\sigma} = -1.46D_{0.5}^2 + 5D_{0.5} - 3.14$$

将这两个公式代入(3)可得:

$$W_{0.5} = \frac{S}{h_R} \cdot K \quad (4)$$

其中

$$K = D_{0.5} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} (-1.46D_{0.5}^2 + 5D_{0.5} - 3.14)^2\right] \quad (4')$$

对一定的柱系统, 在分配等温线呈线性的条件下, τ/σ 为常数⁽⁹⁾, 而 $D_{0.5}$ 与 τ/σ 之间呈线性关系⁽⁴⁾。因此, 在测得柱系统的 $D_{0.5}$ 后, 在正常情况下不必测定每一个峰的 $D_{0.5}$ 值。只需根据谱峰的 S 、

EMG 模型参数间的联系⁽⁸⁾, 以 Foley 的计算公式为基础, 提出了直接计算时间常数 τ 的改进公式:

($Y_H = S/h_R$) 等于面积为 S , 高度为 h_R 的三角形的半高宽度, 可以证明⁽⁴⁾:

h_R , 由式 (4) 算出拖尾峰的半峰宽 $W_{0.5}$, 进而用 MF 公式计算 EMG 参数, 这就是本文所推荐的 MF₁ 法, 它不需要取得谱峰信号的离散化数据, 简化了实验条件。

表 1 EMG 参数的计算公式* ($\alpha=0.5$)

FD 法 ⁽⁶⁾	AW 法 ⁽⁷⁾
$M_2 = \frac{W_{0.5}^2}{-8.28D_{0.5}^3 + 41.8D_{0.5}^2 - 72.3D_{0.5} + 44.6}$	$M_1 = t_R + W_{0.5}[0.925 - 2.17\exp(-0.848D_{0.5})]$
$\sigma = \frac{W_{0.5}}{2.5D_{0.5}}$	$M_2 = \frac{W_{0.5}^2}{1.06 + 54.0\exp(-2.49D_{0.5})}$
$t_g = t_R - \sigma(-1.46D_{0.5}^2 + 5D_{0.5} - 3.14)$	$\sigma = \frac{W_{0.5}}{2.58D_{0.5} - 0.151}$
$\tau = \sqrt{M_2 - \sigma^2}$	$\tau = \sqrt{M_2 - \sigma^2}$
$M_1 = t_g + \tau$	$t_g = M_1 - \tau$

实验部分

本文用如下二套装置采集色谱信号, 再用不同方法计算 EMG 参数:

装置 A: SP-2305E 色谱仪, $\Phi 5\text{mm}$, 长 3m 不锈钢填充柱, 10% Triton-X305+102 酸洗白色担体(60~80 目), FID 检测器。通过 12 位 ADC 及自装适配器与

APPLE-II 微机联机进行信号采集及 EMG 参数计算。

装置 B: 岛津 GC-16A 气相色谱仪, $\Phi 3\text{mm}$, 长 1.6m 玻璃填充柱, 2%OV-17 + Chromosorb W(60-80 目), FID 检测器。用 C-R3A 数据处理机, 自编程序将 C-R3A 的 LVFO 值赋给数组 MEM(I) 来获取色谱信号的离散数据。

文中时间用采样周期数表示, 采样周期为 0.1 秒。

结果与讨论

(一) 采样周期的影响

表 2 是各种方法计算的 EMG 数据。从表可看出, 对同一个色谱峰, 采样周期加大到 10 倍, Y 法计算的 EMG 数据 (尤其是 M_2 与 τ) 发生严重偏离。其它方法的计算值比较稳定, 其中 MF_1 法最好。因此, 采样周期较大时, 不宜采用 Y 法。

表 2 各种方法计算的 EMG 数据*

计算方法	峰代号	采样周期	EMG 模型参数			中心矩		M_0
			σ	τ	lg	M_1	M_2	
Y 方法	A_4	0.1212	32.59	43.35	1347.4	1390.7	2941.3	58756.5
		1.212	28.85	63.87	1337.1	1400.9	4911.6	80617.3
	A_1	0.1212	32.16	53.16	1343.6	1396.8	3860.4	16445.0
		1.212	24.44	91.46	1326.6	1418.1	8962.4	47667.0
F D 方法	A_4	0.1212	32.94	53.21	1344.0	1397.2	3918.8	64384.0
		1.212	31.59	57.02	1342.6	1399.6	4249.3	64610.1
	A_1	0.1212	33.07	71.25	1338.4	1409.7	6170.5	19252.5
		1.212	33.74	72.81	1337.0	1409.8	6440.1	19685.1
A W 方法	A_4	0.1212	33.44	51.42	1345.5	1396.9	3762.8	62085.6
		1.212	31.98	55.08	1344.1	1399.2	4057.2	61775.8
	A_1	0.1212	33.38	69.17	1339.9	1409.0	5898.9	18414.8
		1.212	34.06	70.69	1336.5	1409.2	6157.1	20009.9
MF 方法	A_4	0.1212	31.84	54.80	1343.4	1398.2	4249.0	65244.0
		1.212	31.71	54.58	1342.6	1397.2	4214.6	64530.2
	A_1	0.1212	35.55	61.20	1339.0	1400.2	5299.4	18910.5
		1.212	36.30	62.48	1337.6	1400.1	5523.5	19336.1
MF_1 方法	A_4	0.1212	29.69	51.12	1345.4	1396.6	3696.6	60844.0
		1.212	29.89	51.46	1344.3	1395.8	3746.8	60857.7
	A_1	0.1212	32.70	56.28	1341.8	1398.1	4481.7	17387.0
		1.212	32.64	56.19	1341.1	1397.3	4467.0	17387.4

* 用装置 A 测定。 A_4 峰实测峰面积为 60691.3, A_1 峰实测峰面积为 17342.9。

(二) 拟合精度的比较

通常用作图法直观比较 EMG 参数所表达的模拟峰对实际谱峰的拟合精度, 这种比较在图形较小时是很粗略的, 为此, 本文用定量法比较。表 3 是全谱图各时刻 t_i 的计算峰高 $H_c(t_i)$ 与实测峰高 $H_e(t_i)$ 的线性回归值。显然, 若 $A=0$, $B=1$ 则 $H_c(t_i)=H_e(t_i)$ 。由表可见回归后线性相关

系数 R 与直线斜率 B 都接近 1, 截距 A 与拟合偏差 CV 很小, 说明五种方法所得的 EMG 参数都能很好地拟合实测谱峰。

表 2 中的 M_0 是按式(3)计算的模拟峰峰面积 S, 它与实际峰面积的吻合程度也可表达拟合精度。从表可见 MF_1 法计算的 EMG 模拟峰面积最接近实测值。

表 3 拟合精度比较

谱峰代号	拟合精度	计算方法				
		Y 法	FD 法	AW 法	MF 法	MF ₁ 法
A ₄	R	0.9982	0.9992	0.9993	0.9991	0.9977
	B	0.955	0.934	0.913	0.946	0.950
	A	1.4	23.0	23.4	21.8	8.1
	CV	0.033	0.024	0.030	0.023	0.029
A ₁	R	0.9919	0.9968	0.9969	0.9959	0.9934
	B	0.855	0.909	0.882	0.850	0.959
	A	15.9	18.9	21.1	22.3	5.4
	CV	0.093	0.046	0.047	0.063	0.042

* 整个色谱峰上 310 个点的拟合峰高 H_c 与实测峰高 $H_c(t)$ 的线性回归结果, 回归方程为 $H_c(t) = A + BH_c(t)$, R 为线性相关系数。表中相对偏差定义为: $CV = \frac{1}{h_R} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n [H_c(t) - H_c(t)]^2}$ 其它见表 2 注。

综上所述, MF₁ 法的拟合精度略优于其它方法。

(三) τ/σ 值的稳定性与数据的重复性

前面已提到, 对一定的柱系统 τ/σ 是一个常数。但文献数据⁽⁹⁾及我们的实验数据(表 2、表 4)表明 τ/σ 值很不稳定, 我们曾指出⁽⁸⁾ 主要原因是 τ 经由 M_2 计算时受基线漂移、噪声等因素的干扰而产生

偏差。因此, 本文采用改进算法。由表 4 可知 τ/σ 不够稳定, 变异系数较大, 表中 MF 法计算时采用各谱峰实测的 $D_{0.5}$ 值, τ/σ 值只略为稳定些。如果 MF 法与 MF₁ 法一样都采用柱系统平均 $D_{0.5}$ 值, 则 τ/σ 值均为常数, 这样能更好反映柱系统特性与模型参数的内在联系。表 3 的 MF 法与 MF₁ 法采用柱系统平均 $D_{0.5}$ 值, 它们都有良好拟合精度。

表 4 D 的重复性与 τ/σ 的稳定性

柱系统	谱峰代号	组分及柱温	D	τ/σ			
				Y 法	FD 法	AW 法	MF 法
A	A ₄	苯(C.P.) 130°C	1.313	1.33	1.62	1.54	1.56
	A ₄		1.365	2.21	1.81	1.72	1.74
	A ₁		1.462	1.65	2.15	2.07	2.08
	A ₁		1.463	3.74	2.16	2.08	2.08
	统计变异系数			0.046	0.415	0.141	0.147
B	30	邻二甲苯 (色谱纯) 60°C	1.056		0.603	0.581	0.663
	31		1.140		0.958	0.919	0.955
	32		1.149		0.995	0.954	0.988
	33		1.152		1.004	0.962	0.966
	统计变异系数			0.0353		0.187	0.186

实验的重复性也影响 τ/σ 的稳定性, 为此, 采用不同档次的装置加以验证。表 4 说明了, 即使采用先进的 GC-16A 气相色谱仪, 同一色谱条件下, 同一组分的谱峰形状也会因样品纯度、进样量、进样技

术等因素的影响而不能取得一致的 $D_{0.5}$ 值, 比较表 4 二套装置测定的 D 值可看出, 只要色谱条件稳定, 则柱系统的 D 值重复性就好, 与仪器级别关系不大。

(四) 提高测定精度的措施

就 FD 法与 AW 法而言, 图 1 中半峰宽的 A 与 B 段长度的测量精度, 尤其是 t_R 精度会严重影响 EMG 参数的计算精度。一般, 色谱信号的采样周期为 0.1 秒的整数倍, 因而 t_R 测量精度将受实际采样周期的限制, 造成较大误差。研究表明^[10], 对峰顶前后共七个点信号数据用计算机进行四次曲线拟合可以提高一个数量级的时间精度和峰高精度。表 5 是本实验的结果, 由表可见七点四次曲线拟合效果是好的。图 1 中 t_m 、 t_n 的测定, 可用线性插值方法提高精度。

表 5 七点四次曲线拟合的结果*

谱峰号	采样周期	峰高		保留时间	
		测定值	拟合值	测定值	拟合值
A ₁	0.1212	133.8	133.89	137.3	137.31
	1.212	132.8	134.11	138.1	137.24
A ₄	0.1212	515.8	515.91	137.4	137.39
	1.212	512.8	512.44	137.1	137.30

* 用装置 A 测定

结 论

(一) FD、AW、MF₁ 等图解算法与经典的 Y 法一样可求得满意的 EMG 参数。当采样周期较大时用 Y 法计算误差较大, 不宜采用。

(二) MF 法与 MF₁ 法拟合精度不低于其它方法, τ/σ 值稳定, 能更好地反映 EMG 参数间的规律。尤其 MF₁ 法, 只要求测试柱系统的 $D_{0.5}$ 值与各个峰的峰面积、峰高, 不需要获取谱峰的离散化数据, 是一种简单令人满意的方法。

参 考 文 献

- (1) 张玉奎等, 分析测试通报, 3, 16 (1984)。
- (2) H.M.Gladney, B.F.Dowden, J.D.Swalen, Anal. Chem., 41(7), 883(1969)。

- (3) S.M.Roberts, D.H.Wilkinson, L.R. Walker, Anal. Chem., 42(8), 886(1970)。
- (4) W.W.Yau, Anal. Chem., 49(3), 395 (1977)。
- (5) W.E.Barber, P.W.Carr, Anal. Chem., 53(12), 1939(1981)。
- (6) J.P.Foley, J.G.Dorsey, Anal. Chem., 55 (4), 730(1983)。
- (7) D.J.Anderson, R.R.Walters, J.Chromatogr. Sci., 22, 353 (1984)。
- (8) 何大森、李似蛟, 化学学报, (7), 673(1990)。
- (9) 李浩春、林彬生等, 中国科学(B辑), (5), 449 (1986)。
- (10) R.E.Kaiser, A.J.Rackstram, "Computer Chromatography", Vol 1, Heidelberg, Basel, New York: Hüthig, P.20, 1983。

(收稿日期: 1989年9月16日)

Methods of Extracting EMG Parameters from Skew Chromatographic Peak. He Dasen, Li Sijiao, Zhao Leihong, Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, 321004

Three previously reported methods of extracting the parameters of exponentially modified Gaussian (EMG) model from skew chromatographic peak were compared with the laboratory data. The results calculated by these methods are identical when AD sampling rate is great. However, both graphic methods are more accurate than Yau method when the rate is small. An improved graphic method is derived in this paper. Comparing with the cited methods, it is simpler in measuring, better in accuracy, precision, and characterization of relations among the parameters.