

УДК 517.988.38+543.257.5

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РЕЖИМА РАБОТЫ КОАКСИАЛЬНЫХ ПРОТОЧНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© А.Л. Буляница, В.Е. Курочкин

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург.*

Поступила в редакцию 10 сентября 1997г.

В работе рассмотрена задача выбора оптимальных геометрии и режима измерения для коаксиальной проточной аналитической системы. Цель оптимизации — достижение максимального отклика системы. Оптимизация проведена с учетом стоимостного фактора — финансовых затрат на изготовление коаксиального чувствительного элемента. Таблицы и графики иллюстрируют особенности оптимизации.

В работе рассматривается одна из важнейших задач расчета проточных аналитических систем (ПАС) коаксиальной конструкции — оптимизация их геометрии и режима измерения концентрации вещества. Очевидно, что для ПАС важнейшую роль играет величина ее отклика. Целью оптимизации ПАС будем считать достижение максимальной величины отклика при сохранении установившегося значения в течение заданного времени, необходимого для его надежной оценки.

В качестве примера рассмотрены ПАС с коаксиальным амперометрическим (или электрохимическим) детектором для измерения концентраций молекулярного йода (в диапазоне  $1.10^{-6}$ – $2.10^{-5}$  моль/л) на фоне ацетатного буфера. Чувствительным элементом (ЧЭ) ПАС является платиновый стержень длины  $L = 9,0$  см, размещенный на оси круглого капилляра транспортировки вещества, радиуса  $b = 0,5$  мм. Радиус ЧЭ  $a$  варьируется от 0,35 мм до, практически, 0,5 мм. То есть, величины геометрического параметра коаксиального капилляра  $\chi = a/b$  лежат в пределах от 0,7 до 1. Средняя скорость движения жидкости-носителя  $\langle V \rangle$  лежит в пределах от 5 до 30 см/сек. Схема работы подобной ПАС и близкие к ней конструкции подробно описаны в [1–5].

Оптимизируемыми параметрами являются:  $\chi$  и скорость  $\langle V \rangle$ .

В рамках описанной схемы полагаем концентрации анализируемого вещества малыми, конвективное движение ламинарным, несмотря на возможное влияние на поток торца ЧЭ, и жидкость-носитель водоподобной ( $Sc \approx 1000$ ). Вследствие малости концентрации анализируемого вещества, можно полагать его полное поглощение поверхностью ЧЭ. При этом отклик ПАС прямо пропорционален величине установившегося диффузионного потока на поверхность ЧЭ (внутреннюю стенку коаксиального капилляра). Расчет величины диффузионного потока с учетом влияния входного участка и диффузионного слоя описан в [6]. Кроме того, на основе методики [6] можно утверждать, что при объеме анализируемой пробы не

менее 50 мкл, во-первых, величина диффузионного потока достигает своего максимального значения —  $q_0$ , и, во-вторых, это значение сохраняется в течение, как минимум, 150 мсек для всех рассматриваемых геометрий ПАС. Такого времени вполне достаточно для надежной оценки отклика коаксиальной ПАС.

Как показано ранее, влияние входного участка на величину  $q_0$  будет относительно невелико, так как его длина для исследуемых геометрий ПАС и скоростей  $\langle V \rangle$  не превосходит 0,25 мм [6], что мало по сравнению с длиной ЧЭ  $L = 9,0$  см.

Так как  $q_0$  является монотонно возрастающей функцией  $\langle V \rangle$  при любом значении  $\chi$ , то максимум  $q_0$  реализуется при  $\langle V \rangle = 30$  см/сек.

Максимум  $q_0$  по параметру  $\chi$  определяется взаимным действием противоположных факторов. С одной стороны, величина диффузионного потока пропорциональна рабочей поверхности ЧЭ, то есть,  $2\pi a L$ . Таким образом,  $q_0 \sim \chi$  и должен возрастать с ростом  $\chi$ . С другой стороны,  $q_0$ , очевидно, ограничен сверху величиной потока вещества, подаваемого в систему, то есть

$$q_0 \leq q_+ = \pi(b^2 - a^2) \langle V \rangle C_0$$

и верхняя граница  $q_0$  пропорциональна  $1 - \chi^2$ . Тем самым, величина  $q_0$  должна убывать по мере приближения  $\chi$  к 1.

Введем нормированную скорость  $\omega = \langle V \rangle / \langle V \rangle_{\max}$ . Тогда цель оптимизации ПАС формулируется в виде:

$$\chi^*, \omega^* = \arg\{\max q_0(\chi, \omega)\}.$$

Кроме указанного слагаемого, соответствующего объявленной цели оптимизации, функционал качества должен учитывать линейные ограничения в форме совокупности неравенств, накладываемые на оптимизируемые параметры:  $0,70 \leq \chi \leq 1$  и  $\langle V \rangle = [5, 30]$  см/сек. Эти ограничения могут быть сведены к четырем односторонним неравенствам. Первое из них —  $\chi \leq 1$  может быть учтено с помощью функции вида  $G_1 = \lambda_1 \cdot (\chi + \mu_1^2 - 1)$ , со-

Таблица 1

Зависимость величины COND A от аргументов  $\chi$ ,  $\omega$  функционала (1)

$\omega$	$\chi$	COND A	$\omega$	$\chi$	COND A
0,9	0,75	19,4	0,4	0,80	8,1
0,9	0,80	32,2	0,5	0,80	10,5
0,9	0,85	48,4	0,6	0,80	17,7
0,9	0,90	193	0,7	0,80	20,0
0,9	0,95	6970	0,8	0,80	46,4

держщей два множителя Лагранжа [7], либо представлено функцией штрафа

$$G_1 = 1 - \chi - |\chi - 1|.$$

Так при  $\chi \leq 1$   $G_1 \equiv 0$ , в противном случае  $G_1 = -2|\chi - 1|$ . Остальные три неравенства могут

быть учтены аналогичным способом:

$$G_2 = \lambda_2 \cdot (\chi - \mu_2^2 - 0,7),$$

$$G_3 = \lambda_3 \cdot (<V> + \mu_3^2 - 30),$$

$$G_4 = \lambda_4 \cdot (<V> - \mu_4^2 - 5),$$

$$\text{либо } G_2 = \chi - 0,7 - |\chi - 0,7|,$$

$$G_3 = 30 - <V> - |<V> - 30|$$

$$G_4 = <V> - 5 - |<V> - 5|.$$

В этих условиях функционал качества принимает вид:

$$H(\chi, \omega) = q_0(\chi, \omega) + \sum_{j=1}^4 \lambda_j \cdot G_j(\chi, \omega, \mu_j) \quad (1)$$

Поиск точки оптимума можно осуществить стандартными методами нулевого порядка (типа спирального спуска), либо с помощью более сложных процедур. Расчеты показывают, что искомый оптимум достигается при  $\chi \approx 0,96$  и  $\omega = 1$ .

Известно, что эффективность методов нулевого порядка зависит от «овражности» функционала (1). Степень «овражности» связана со степенью обусловленности (COND A) матрицы Гессе (матрицы вторых производных [8]):

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial \chi^2} & \frac{\partial^2 H}{\partial \chi \partial \omega} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial \omega \partial \chi} & \frac{\partial^2 H}{\partial \omega^2} \end{bmatrix}.$$

В нашем случае двухпараметрической задачи степени «овражности» и обусловленности совпадают.

Динамика величины COND A иллюстрируется

данными таблицы 1.

На существенном удалении от оптимума  $H$  «овражность» невелика, но она очень резко возрастает вблизи точки максимума функционала, и особо точный поиск максимума (1) по параметру  $\chi$  представляется затруднительным.

Таким образом, оптимальная геометрия коаксиальной ПАС, с точки зрения достижения максимального отклика, реализуется при  $\chi = 0,96$  и скорости жидкости-носителя  $<V> = 30$  см/сек.

Однако, в настоящее время важнейшим фактором, определяющим выбор параметра  $\chi$  для ПАС с длинными ЧЭ, является ее стоимость. Специфическими затратами, в этом случае, являются:

1. затраты на точную установку ЧЭ на оси канала транспортировки вещества, по существу, стоимость необходимого технического оборудования и проведения работ для сборки коаксиальной конструкции;
2. стоимость самого платинового ЧЭ.

Так, при сборке коаксиальной конструкции серьезные требования предъявляются к точности осевого размещения ЧЭ: предельный допустимый угол перекося, исходя из его крайней малости,

$$\text{определяется выражением } \varphi = \frac{b \cdot (1 - \chi)}{L}.$$

Этот угол не превосходит  $5,7'$  (угл. мин) для ПАС с  $\chi = 0,70$  и, соответственно,  $0,57'$  для ПАС с  $\chi = 0,97$ . Эти углы крайне малы, изготовление подобной конструкции требует сложного технологического оборудования, либо высокой квалификации сборщика, и стоимость сборки должна возрастать по мере убывания предельно допустимого угла перекося  $\varphi$ . Таким образом, финансовые затраты 1-й группы, связанные со сборкой конструкции ПАС, возрастают с ростом  $\chi$ . Будем считать величину этих затрат ( $R_1$ ) примерно подчиняющейся закону  $1/\sqrt{\varphi}$ .

Специфические затраты второй группы ( $R_2$ ) по изготовлению ЧЭ включают в себя только стоимость затраченного материала (платины) и, очевидно, пропорциональны объему ЧЭ или  $\chi^2$ .

В результате поиск оптимальной геометрии ПАС сводится к поиску максимума функционала

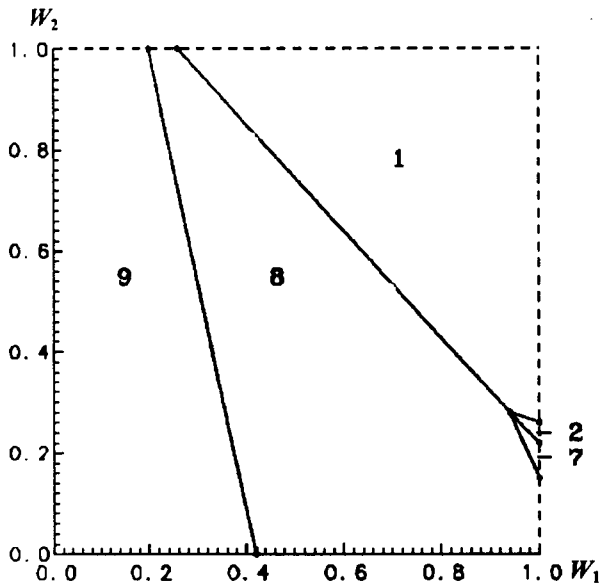


Рис. 1 Зависимость выбора номера оптимальной ПАС от относительных величин весовых функций  $W_1$  и  $W_2$ .

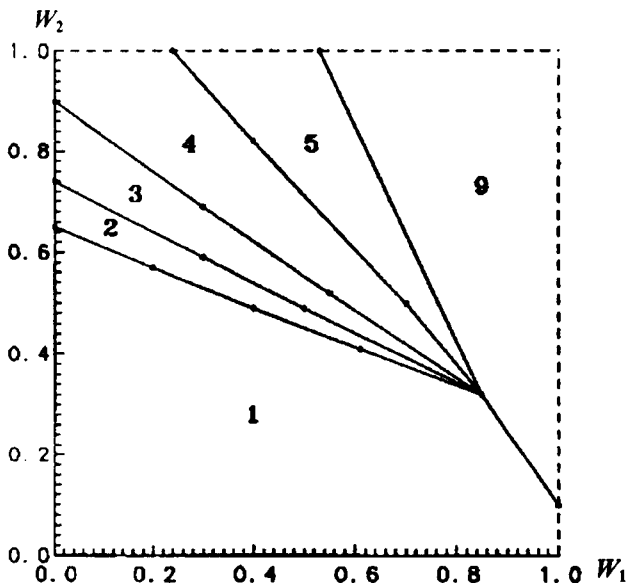


Рис. 2 Зависимость выбора номера наилучшей ПАС от относительных величин весовых функций  $W_1$  и  $W_2$ .

качества, включающего в себя функционал  $H(1)$ , а также функции затрат  $R_1$  и  $R_2$ . Так как последние не зависят от скорости транспортировки вещества, то условие оптимальности  $\langle V \rangle = 30$  см/сек ( $\omega = 1$ ) остается неизменным. Таким образом, задача поиска оптимальной ПАС, учитывающей стоимостные факторы 1 и 2, становится однопараметрической по параметру  $\chi$ .

Целью оптимизации является поиск значения  $\chi^*$ , обеспечивающего максимальное значение функционала качества вида

$$\tilde{H}(\chi) = H(\chi, 1) - w_1 \cdot R_1(\chi) - w_2 \cdot R_2(\chi). \quad (2)$$

Здесь  $w_1, w_2$  — весовые функции, определяющие относительную ценность составляющих функционала (2).

Очевидно, что положение максимума  $\chi^*$  однозначно определяется весовыми функциями. Весовые функции  $w_1, w_2$  неотрицательны, так как увеличение затрат ( $R_1, R_2$ ) является негативным фактором.

Зависимость  $\chi^* = f(w_1, w_2)$  представляет значительный интерес. Нормированные значения составляющих функционала (2) — величина отклика  $q_0$  и функции затрат  $R_1$  и  $R_2$  для коаксиальных ПАС с различными  $\chi$  представлены в таблице 2.

Очевидно, что ПАС с  $\chi = 0,97$  не может быть оптимальной ни в каком случае, так как значение функционала (2) при  $\chi = 0,97$  заведомо меньше, чем при  $\chi = 0,96$  независимо от  $w_1, w_2$ . (Положительное слагаемое —  $q_0$  меньше, а оба вычитаемых —  $R_1, R_2$  больше). Тем самым, из дальнейшего исследования коаксиальная ПАС № 10 исключается.

На рис. 1 проиллюстрирован выбор номера оптимальной ПАС в зависимости от величин весовых функций  $w_1, w_2$ . Видно, что при малом влиянии затратных слагаемых (при малых  $w_1, w_2$ ) положение оптимума определяется максимумом  $q_0$ . То есть, в этом случае выбирается наилучшая *по потребительским качествам (по отклику)* ПАС № 9, соответствующая  $\chi = 0,96$ . В случае существенного влияния затратных составляющих функционала (2) (при  $w_1, w_2$  близких к 1) в качестве оптимальной выбрана *наиболее экономичная (наименее затратная)* ПАС № 1, соответствующая  $\chi = 0,70$ . Также, достаточно часто в качестве оптимальной может быть выбрана ПАС № 8 с  $\chi = 0,95$ . Как видно из рис. 1, остальные варианты

Таблица 2

Нормированные значения составляющих функционала (2) для различных ПАС

№	$\chi$	$q_0$	$R_1$	$R_2$	№	$\chi$	$q_0$	$R_1$	$R_2$
1	0,70	0,406	0,316	0,521	6	0,93	0,830	0,655	0,919
2	0,75	0,456	0,346	0,598	7	0,94	0,891	0,707	0,939
3	0,80	0,517	0,387	0,680	8	0,95	0,962	0,775	0,959
4	0,85	0,596	0,447	0,768	9	0,96	1,000	0,866	0,979
5	0,90	0,713	0,548	0,861	10	0,97	0,887	1,000	1,000

выбора оптимальной ПАС достаточно редки.

На рис. 2 демонстрируется выбор наименее удачной ПАС, минимизирующей функционал (2). Заметим, что свойство поляризации с точки зрения параметра  $\chi$  наилучшей и наихудшей ПАС наблюдается только при очень малых  $w_1$  и  $w_2$  (где наилучшей является ПАС № 9, а наихудшей № 1) и при  $w_1$  и  $w_2$  близких к 1, где наблюдается обратная картина. В остальной области значений  $w_1$ ,  $w_2$  соотношение между параметрами наилучшей и наихудшей ПАС не столь однозначны.

В рассмотренной задаче оптимизации геометрии и режима работы ПАС практически не исследовалась важнейшая характеристика — быстродействие. Кроме того, ограниченность объема анализируемого вещества достаточно большой величиной в 50 мкл позволяла достигать установленного значения  $q_0$  и поддерживать его требуемое время.

Очевидно, что введение в качестве дополнительной цели оптимизации повышение быстродействия (уменьшение времени установления значения величины диффузионного потока  $q_0$ ) при существенном ограничении объема анализируемого вещества коренным образом повлияет на выбор оптимальных геометрии и режима работы ПАС. Решение указанной задачи будет представлено в

следующей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ситдыков Р.А., Ивницкий Д.М., Агасян П.К., Рейфман Л.С. // Журн. аналит. Химии. 1989. Т.44, № 8. С.1457–1461.
2. Ситдыков Р.А., Курочкин В.Е., Ивницкий Д.М., Рейфман Л.С. // Научное приборостроение. 1990. Л.: Наука. С.93–99.
3. Ивницкий Д.М., Ситдыков Р.А., Курочкин В.Е., Рейфман Л.С. // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, № 6. С.1239–1244.
4. Sitdikov R.A., Ivnitsky D.M., Kurochkin W.E // Anal. Chem. Acta. 1992. № 1–2. P.45–52.
5. Курочкин В.Е., Стефанович Л.А., Ситдыков Р.А., Ивницкий Д.М // Научное приборостроение. 1991. Т.1, № 1. С.86–95.
6. Буляница А.Л., Курочкин В.Е., Макарова Е.Д. // Научное приборостроение. 1997. Т.7, № 1–2. С.28–39.
7. Смирнов В.И. Курс высшей математики. 1957. М: Гостехиздат. С.228–229.
8. Математическая энциклопедия: Гл. ред. Виноградов И.М. Т.3 Коо-Од. М.: Советская Энциклопедия. 1982. С. 1154.

## OPTIMIZATION OF GEOMETRY AND MODE OF OPERATIONS OF COAXIAL ANALYTICAL FLOW SYSTEMS

A.L. Bulianitsa, V.E. Kurochkin

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The task of the choice of the optimum geometry and mode of measurement for coaxial analytical flow system is considered in the work. The purpose of optimization is achievement of maximal response. The optimization is carried out in view of the cost factor — financial expenses for manufacturing a coaxial sensitive element. The tables and diagrams illustrate some features of the optimization process.