

凝胶渗透色谱法峰加宽改正问题

II. 一种有效的解 Tung 方程的迭代法*

陈 一 泓

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文运用一种病态线性方程组的迭代法解出 Tung 方程。此法对定 h 及变 h 的 Gauss 核及 Gram-Charlier 核都是有效的,对窄分布样品的峰加宽改正也很适合。并与 Ishige 及 Smit 等提出的迭代法作了比较。最后讨论了求积公式、归一化、对称化和 GPC 实验谱图的峰加宽改正问题。

凝胶渗透色谱法(简称 GPC)的谱图 $f(x)$, 峰加宽函数 $G(x, y)$ 和真实的分子量分布 $W(y)$ 之间的关系由 Tung 方程^[1]表述:

$$\int_a^b G(x, y)W(y) dy = f(x), \quad x, y \in [a, b] \quad (1)$$

为了进行数值解,代替方程(1)有如下线性代数方程组:

$$\sum_{j=1}^n G_{ij}W_j = f_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

这里

$$G_{ij} = G(x_i, y_j)\omega_j \quad (3)$$

而 ω_j 依赖于求积公式,如矩形求积公式 $\omega_1 = \dots = \omega_n = \Delta y$, Δy 是等分的最小计算间隔。方程(2)可简略地写成:

$$GW = f. \quad (4)$$

Tung 方程的解法已由很多作者研究过^[1-17]。本文运用一种病态线性方程组迭代法^[18],此法对定 h 和变 h 的 Gauss 核及 Gram-Charlier 核都是有效的,对窄分布样品的峰加宽改正也很适合。

基 本 方 法

此法来源于刚性常微分方程初值问题的数值方法^[19]。在解方程组(4)的同时,考虑一常微分线性方程组:

$$\dot{W} = D^{-1}(-GW + f) \quad (5)$$

这里 $\dot{W} = \frac{dW}{dt}$, t 是时间, D^{-1} 是 D 的逆矩阵, D 是由矩阵 G 的主对角元素组成的对角

* 1979年6月28日收到。

矩阵。矩阵 G 的正定性保证方程 (5) 有一稳态解 $W = G^{-1}f$ 存在, 这个稳态解也就是方程 (4) 的解。我们运用韩天敏的迭代格式 $B^{[18]}$ (以下简称格式 B), 它可表示如下:

$$(B) \begin{cases} W_{L+1}^{(0)} = W_L + 2X_L, \\ X_{L+1} = 0.5p_1[D^{-1}F_1W_{L+1}^{(0)} - W_{L+1}^{(0)} + D^{-1}E_1W_{L+1} + f + 2X_L] \\ W_{L+1} = W_L + X_L + X_{L+1} \end{cases} \quad (6)$$

下标 L 是重复迭代的次数。 $W_{L+1}^{(0)}$ 是 W_{L+1} 的“预测值”。 X_L 是一中间矢量, 它正比于 $\dot{W}_L$ 。而 $P_1 = H_1/(H_1 + 2)$, 其中 H_1 是相应于时间的积分步长。 E_1 和 F_1 分别是严格的下三角和上三角矩阵, 它们的元素取矩阵 G 相应元素的负值, 则 $G = D - E_1 - F_1$ 。格式 B 使用了 Gauss-Seidel 技巧^[20]。格式 B 的初值以下列方式来选定^[19]

$$X_0 = 0.25H_{10}D^{-1}(-GW_0 + f) \quad (7)$$

这里 $H_{10} = 4$ 。选取 $W_0 = f$ 。意味着选取 GPC 谱图 f 作为 W 的初值。给定 H_{10} 和 W_0 , 则 X_0 可由式 (7) 计算, 迭代格式 B 可利用。计算框图请参阅 [18], 用 ALGOL 算法语言编写的程序请参阅 [21]。

数 值 实 验

我们对 GPC 谱图峰加宽改正问题中出现的三种峰加宽函数进行如下数值实验。定 h 和变 h 的 Gauss 核^[1,6]可表示为:

$$G(x, y) = \frac{h(y)}{\sqrt{\pi}} \exp\{-h^2(y)(x - y)^2\} \quad (8)$$

如果 $h(y)$ 是与 y 无关的常数则是定 h 的 Gauss 核。对变 h 的 Gauss 核, $h(y)$ 表示为:

$$h(y) = 8 \times 10^{-5}y^2 + 4 \times 10^{-3}y + 0.2 \quad (9)$$

Gram-Charlier 核^[10,11]可表示为:

$$G(x, y) = G_T(x, y) \left\{ 1 + \frac{A_3}{3!} H_3(\xi) + \frac{A_4}{4!} H_4(\xi) \right\} \quad (10)$$

这里 $G_T(x, y)$ 是定 h 的 Gauss 核。 $\xi = \sqrt{2h}(x - y)$ 。 A_3 和 A_4 与 $G(x, y)$ 的矩 μ_2 、 μ_3 和 μ_4 的关系如下:

$$A_3 = \mu_3/\mu_2^{3/2}, \quad A_4 = (\mu_4/\mu_2^2) - 3 \quad (11)$$

而 A_3 和 A_4 与另一对参数 β_1 和 β_2 的关系为:

$$\beta_1 = A_3^2, \quad \beta_2 = A_4 + 3 \quad (12)$$

$H_3(\xi) = \xi^3 - 3\xi$, $H_4(\xi) = \xi^4 - 6\xi^2 + 3$ 是 Hermite 多项式。当 $A_3 > 0$ 时, GPC 谱图在淋出体积数高的一端有拖尾; $A_3 < 0$ 时, GPC 谱图在低的淋出体积一端有拖尾。 $A_4 > 0$ 时, $G(x, y)$ 比 Gauss 分布细长些; 而 $A_4 < 0$ 时, $G(x, y)$ 比 Gauss 分布扁平些。

为了进行数值实验, 我们应用一虚构的双峰的 Gauss 分布函数^[6]来检验迭代方法, 并与其他计算方法作比较, 虚构的分布函数为:

$$W(y) = \left(\frac{h_1}{\sqrt{\pi}} \right) \left[B_1 \exp\left\{ -h_1^2 (y - 25)^2 \right\} + (1 - B_1) \exp\left\{ -h_1^2 (y - 31)^2 \right\} \right] \quad (13)$$

$$f(x) = \frac{h_1 h}{\sqrt{\pi(h_1^2 + h^2)}} \left[B_1 \exp\left\{ \frac{-h_1^2 h^2}{h_1^2 + h^2} (x - 25)^2 \right\} \right]$$

$$+ (1 - B_1) \exp \left\{ \frac{-h_1^2 h^2}{h_1^2 + h^2} (x - 31)^2 \right\} \quad (14)$$

这里 h_1 是与真实的分子量分布函数 $W(y)$ 的展宽有关的参数, B_1 是表示两峰之间的相对高度. 我们和 Tung 一样取 $h_1 = 0.325$, $B_1 = 0.6$ ^[6]. 图 1 示明了对定 h 和变 h 的 Gauss 核的改正结果. 图 2 示明了对定 h 的 Gauss 核的窄分子量分布函数的改正结果. 如果真实的分子量分布是一 Weibull 分布^[22], 则它的 GPC 谱图是 Gauss 分布. 其多分散比 d 依赖于 h_1 和 A_2 , 可表示为:

$$d = \exp \{ 2.6509491 A_2^2 / h_1^2 \} \quad (15)$$

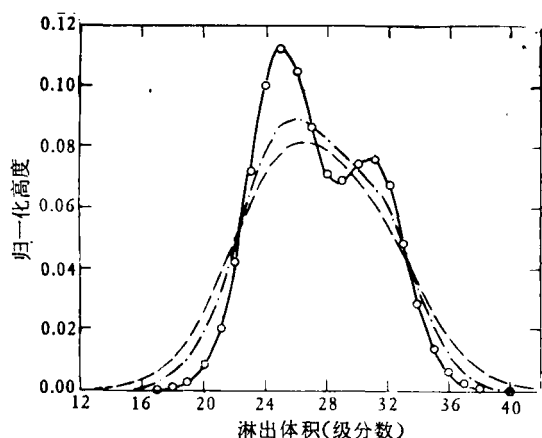


图 1. 定 h 和变 h 的 Gauss 核的峰加宽改正结果
 $h = 0.25$, $h(y) = 8 \times 10^{-3} y^2 + 4 \times 10^{-3} y + 0.2$

—— 真实的 $W(y)$, $-o-o-$ 计算的 $W(y)$
 --- $f(x)$ 谱图(定 h), $\cdots$ $f(x)$ 谱图(变 h)

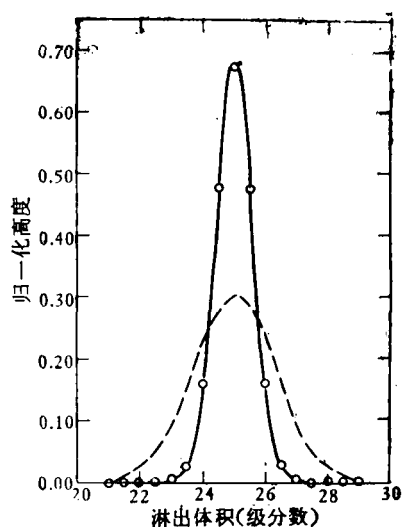


图 2. 定 h Gauss 核单窄峰的峰加宽改正结果
 $h = 0.6$, $h_1 = 1.2$

—— 真实的 $W(y)$, --- $f(x)$
 $-o-o-$ 计算的 $W(y)$ (格式 B)

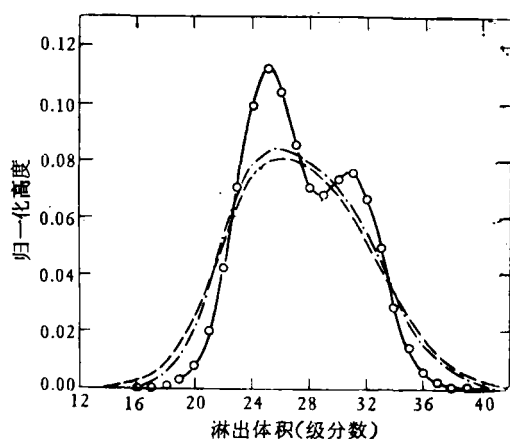


图 3 Gram-Charlier 核的峰加宽改正结果

—— 真实的 $W(y)$, $-o-o-$ 计算的 $W(y)$ (格式 B)
 --- $f(x)$ ($h = 0.25$, $\beta_1 = 0.1$, $\beta_2 = 3.5$)
 $\cdots$ $f(x)$ ($h = 0.30$, $\beta_1 = 0.30$, $\beta_2 = 3.0$)

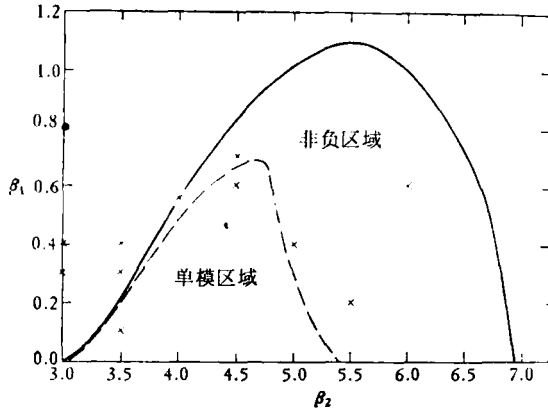


图 4 对各种 β_1 和 β_2 的值用 Gram-Charlier 核的改正结果。

× 对格式 B 是收敛的 ● 对格式 B 是发散的

这里 A_2 是标定曲线 $\log M = A_1 - A_2 y$ 的参数。如取 $h_1 = 1.2$, $A_2 = 0.1$ 则 $d = 1.0186$ 。图 3 示明了对 Gram-Charlier 核的改正结果。图 4 示明了在 β_1 - β_2 平面上用不同的 β_1 和 β_2 的数值对 Gram-Charlier 核的改正结果 ($h = 0.25 \sim 1.0$)。数值实验表明, 在 Gram-Charlier 核的非负单模、非负多模区域内, 格式 B 都是有效的。 β_1 - β_2 平面的意义请参阅 [25]。

讨 论

1. 求积公式

为了求解方程 (1), 可利用各种不同的求积公式来离散方程 (1)。但只有矩形求积

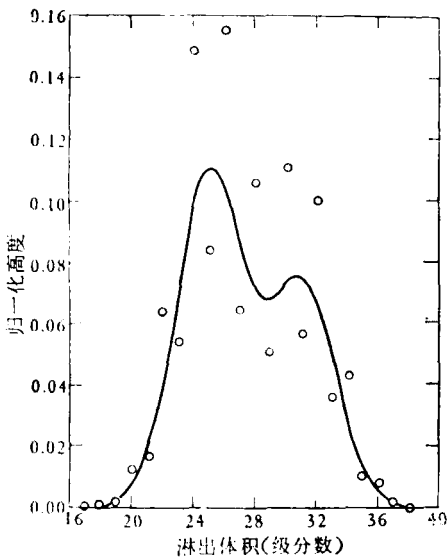


图 5 由使用 Simpson 求积公式而产生的振荡

$h = 0.8$, $\Delta y = 1.0$, $h_2 = 0.325$,
 $R_F = 3.97 \times 10^{-15}$

公式 $\omega_i = \Delta y (j = 1, 2, \dots, n)$, 使矩阵 G 仍保持原有的对称。而其他求积公式则破坏了 $G(x, y)$ 的对称性和均一性。如 Simpson 求积公式中的权重因子 ω_i 是十分不同的, 这将引起 $W(y)$ 的振荡。如图 5 所示。因此, 对方程 (1) 选用矩形求积公式是合适的。

2. 格式 B 与其他计算方法的比较

文献对 GPC 谱图的峰加宽改正的计算方法有 Ishige 等的迭代方法 ^[29], Smit 等迭代法 ^[33] 及 Gauss 消去法。现就计算时间、准确度和精确度比较如下:

(1) 计算时间

在迭代法的程序设计中有两种方式, (i) 借助于计算矩阵元 G_{ij} 的子程序。它需要较少的存储单元, 而计算时间较长。 (ii) 计算全部的矩阵元 G_{ij} , 同时放入存储单元。它需要占用较多的

存储单元和较短的计算时间。在 GPC 的峰加宽改正中利用后者是可能的。这些计算方法所需要的计算时间示明在表 1 中。它表明格式 B 与其他算法就计算时间而论是可以比拟的。

(2) 准确度和精确度

这些计算方法的准确度可表示为

$$R_W = \sum_{i=1}^n |W_i' - W_i| \quad (16)$$

其中 W_i' 由式 (13) 计算的, 而 W_i 是由这些计算方法计算的, 这些计算方法的精确度可表示为:

$$R_F = \sum_{i=1}^n |f_i' - f_i| \quad (17)$$

这里 f_i' 由式 (14) 计算的。而

$$f_i = \sum_{j=1}^n G_{ij} W_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (18)$$

表 1. 计算时间的比较* (秒)

计算方式	Ishige 迭代法	Smit 迭代法	格式 B	Gauss 消去法
(i)	80	73	—	—
(ii)	22	20	18	25

* $n = 40$ 和迭代 50 次所需要的时间 (对迭代法)。 $n = 40$, 一次消去所需要的时间 (对消去法)

其中 W_i 是由这些计算方法计算的。

这些计算方法的准确度和精确度示明在图 6 和图 7 中。方法的最高准确度, $R_W = 4 \cdot 10^{-8}$ (当 $h \cdot \Delta y = 0.6$)。当 $h \cdot \Delta y < 0.4$ 和 $h \cdot \Delta y > 1.4$ 时, 它们的准确度都是不好的。当 $h \cdot \Delta y < 0.4$ 时, 由于矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 迅速增涨, 将导致解的振荡。当 $h \cdot \Delta y > 1.4$ 时, R_W 主要由求积公式的截断误差所决定。作为截断误差的后果, 是解出的 $W(y)$ 下的面积 S_W 不是归一化的 (原来 $f(x)$ 和 $G(x, y)$ 下的面积是归一化的)。数值实验表明, 对这些模型公式来说, 如取 $h \cdot \Delta y = 0.6 \pm 0.2$, 这些计算方法都使方程 (1) 得到准确而稳定解。如果 $f(x)$ 是实验数据, 由于其有效数字位数有限, 数值实验表明, 取 $h \cdot \Delta y = 1 \pm 0.2$ 是合适的。由上述分析可知, 即使 GPC 柱效很高, 使 $h \gg 1$, 如果作峰加宽改正, 则只有计算间隔分得适当的细密, 又有适当的

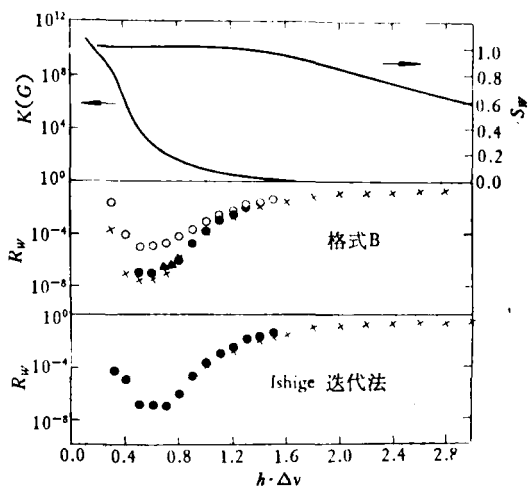


图 6 格式 B 和 Ishige 法的准确度计算精确度

$R_F < 10^{-10}$ (对 $h \cdot \Delta y > 0.5$)

○ ($h_1 = 0.90, \Delta y = 0.5$)

× ($h_1 = 0.325, \Delta y = 1.0$)

● ($h_1 = 0.325, \Delta y = 0.5$)

▲ ($h_1 = 0.325, \Delta y = 0.25$)

GPC 谱图读数的有效数字位数,才能得到准确而稳定解。实验的 GPC 谱图与模型公式的

主要区别在于有效数字位数的不同,因此,要将实验的 GPC 谱图峰加宽改正的稳定性和准确度提高到模型公式的水平,提高实验 GPC 谱图读数的有效数字位数是关键性的。

3. 归一化

在 Ishige 的迭代法 2 中^[9],要求在每次迭代之后,对 $W(y)$ 下的面积进行归一化。Ishige 目的是防止 $W(y)$ 发散。我们还应看到这样做对 $W(y)$ 的准确度和 $f(x)$ 的精确度都有严重影响。以 Ishige 法和格式 B 对比表明在图 6 和图 8 中。(1)从图 6 看到当 $W(y)$ 不归一化时,两法的准确度是可以比拟的。(2)从图 8 看到对 $W(y)$ 作归一化,在 $h \cdot \Delta y < 0.8$ 时, Ishige 法的准确度比格式 B

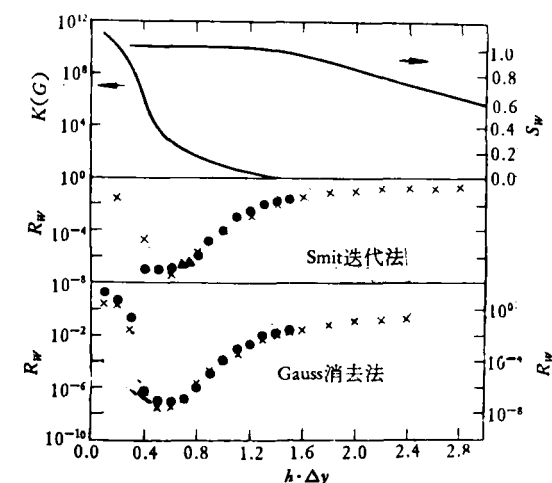


图 7 Smit 等迭代法和 Gauss 消去法的准确度
计算精确度 $R_F < 10^{-10}$ (对 $h \cdot \Delta y > 0.5$)

- ($h_1 = 0.325, \Delta y = 0.5$)
- × ($h_1 = 0.325, \Delta y = 1.0$)
- ▲ ($h_1 = 0.325, \Delta y = 0.25$)

是降低了。(3)将 Ishige 法自身的 $W(y)$ 归一化与不归一化作比较,当 $h \cdot \Delta y < 0.8$ 时,归一化的 $W(y)$ 的准确度降低,而当 $h \cdot \Delta y > 0.8$ 时,归一化的 $W(y)$ 的准确度提高。(4)将格式 B 自身的 $W(y)$ 归一化与不归一化作比较,当 $h \cdot \Delta y > 0.8$ 时,归一化的准确度提高。由此可以看出,当 $h \cdot \Delta y < 0.8$ 时,对 $W(y)$ 的归一化降低了 $W(y)$ 的准确度,而当 $h \cdot \Delta y > 0.8$ 时,归一化有提高 $W(y)$ 的准确度的作用。因为当 $h \cdot \Delta y > 0.8$ 时, $W(y)$ 的准确度主要由求积公式的截断误差所决定。而 $h \cdot \Delta y < 0.8$ 时, $W(y)$ 的准确度主要由矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 很大而产生振荡解所决定^[23]。可以看出, $W(y)$ 归一化的作用,对消除求积公式的截断误差产生的影响是有益的,但不能改善解的振荡情况。从图 6 的格式 B 还可看到窄峰 ($h_1 = 0.90$) 的准确度低于宽峰 ($h_1 = 0.325$) 的准确度,特别在 $h \cdot \Delta y < 1.0$ 时更加突出。

4. 对称化

Chang-Huang^[8] 在梯度法中对变 h 的 Gauss 核使用对称化手续,意味着求下列方程的解:

$$G^T G W = G^T f \quad (19)$$

G^T 是 G 的转置。如果矩阵 G 的条件数是

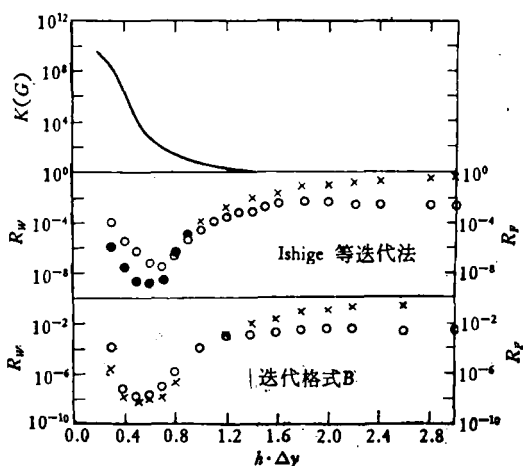


图 8 Ishige 迭代法和格式 B 的准确度和精确度
($W(y)$ 已归一化)

- $R_W(h_1 = 0.325, n = 40, 80)$
- × $R_F(h_1 = 0.325, n = 40)$
- $R_F(h_1 = 0.325, n = 80)$

$K(G)$, 则 $G^T G$ 的条件数几乎是 $(K(G))^2$. 即由方程 (19) 求解 $W(y)$ 将遇到很大的困难. 对变 h 的 Gauss 核, 由 Chang-Huang 的梯度法所计算的 $W(y)$ 在谱图的左端呈现振荡, 而 $R_F^* = 1.71 \times 10^{-7}$. 这里有

$$R_F^* = \sum_{i=1}^n (f_i^* - f_i)^2.$$

然而由迭代格式 B 来计算, 无须对核进行对称化, 改正的谱图在两端都不呈现振荡, 正如图 1 所示, 计算的精确度可达 $R_F = 5.44 \times 10^{-9}$ (R_F 由式 (17) 表示). 可以看到它比 Chang-Huang 得到的精确度提高很多.

5. 关于实验的 GPC 谱图的改正问题

因为相对误差 $\|\delta W\|/\|W\|$ 正比于 $K(G)$, 而 $K(G) \gg 1$, 而实验 GPC 谱图的有效数字位数是很低的. 因此, 实验误差对谱图的峰加宽改正严重的. 因此, 实验数据的平滑是重要的. 平滑数据的方法大体上有两种:

(i) 最小二乘法

(ii) 逐段平滑, 如五点、七点和九点的立方的平滑法^[8,24].

如果 f' 是无实验误差的 GPC 谱图, f^* 是由上述平滑方法得到的 GPC 谱图, 一般 $f' \neq f^*$, f^* 仍有实验误差, 对此计算方法, 改正的 $W(y)$ 仍可能呈现振荡. 在于进一步改进数据平滑的方法和增加实验数据的有效数字位数.

还应指出, 对迭代法, 矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 愈大, 迭代收敛愈慢, 而条件数愈小, 则迭代收敛愈快. 数值实验表明, 如果条件数 $K(G)$ 很大, 数值解不仅不收敛, 甚至发散.

本文全部计算都在 TQ-16 电子计算机上进行的.

致谢 作者感谢钱人元先生对本工作的指导, 并感谢韩天敏、施良和、应琦琮和柴志宽等同志对本工作提出很多有益的意见和讨论.

参 考 文 献

- [1] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 375 (1966).
- [2] Hess, M. and Kratz, R. F., *J. Polym. Sci.*, part A-2, **4**, 731 (1966).
- [3] Smith, W. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 639 (1967).
- [4] Pickett, H. E., et al., *ibid.*, **10**, 917 (1966).
- [5] Pierce, P. E. and Armonas, J. E., *J. Polym. Sci.*, part C, **21**, 23 (1968).
- [6] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 775 (1969).
- [7] Chang, K. S. and Huang, R. Y. M., *ibid.*, **13**, 1459 (1969).
- [8] Chang, K. S., Huang, R. Y. M., *ibid.*, **16**, 329 (1972).
- [9] Ishige, T., et al., *ibid.*, **15**, 1607 (1971).
- [10] Provder, T. and Rosen, E. M., *Separ. Sci.*, **5**(4), 437 (1970).
- [11] Rosen, E. M. and Provder, T., *ibid.*, **5**(4), 485 (1970).
- [12] Rosen, E. M. and Provder, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1687 (1971).
- [13] Smit, J. A. M., et al., *ibid.*, **15**, 1479 (1971).
- [14] Novikov, D. D., et al., *J. Chromatog.*, **53**, 117 (1970).
- [15] Vladimiroff, T., *ibid.*, **55**, 175 (1971).
- [16] Park, W. and Graessley, W. W., *J. Polym. Sci.*, Phys. Ed., **15**, 71 (1977).
- [17] Vozka, S. and Kubin, M., *J. Chromatog.*, **139**, 225 (1977).
- [18] 韩天敏: 应用数学学报 **1977**(3), 28.
- [19] 韩天敏: 中国科学 **1976**(1), 21.

- [20] Fox, L., "An Introduction to Numerical Linear Algebra", Oxford 1964.
- [21] 中国科学院沈阳计算技术研究所、后字四一四部队、北京工业大学计算站编, "电子计算机常用算法", 科学出版社, 1976.
- [22] 钱人元等著, "高聚物的分子量测定", 科学出版社, 1958.
- [23] 陈一泓, 高分子通讯 1980 (4), 219.
- [24] Guest, P. G., "Numerical Methods of Curve Fitting", Cambridge University Press (1961).
- [25] Barton, D. E. and Dennis, K. E., *Biometrika*, 39, 425 (1952).

ON THE PEAK SPREADING CORRECTION IN GPC

II. AN EFFECTIVE METHOD OF ITERATION FOR SOLVING TUNG'S EQUATION

Chen Yihong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The method of iteration suggested by Han is applied for solving Tung's equation. It is applicable to both constant and variable h 's Gaussian kernel as well as Gram-Charlier kernel. It can also be used for correcting peak spreading of narrow molecular weight distribution samples.

This method of iteration is comparable to other iterative methods reported in literature as far as the calculating time and the accuracy and precision of solution are concerned.

The problem of quadrature formula, normalization, symmetrization and peak spreading correction for experimental GPC chromatograms after partial smoothing or fitting a curve is discussed.