

Universitatea "Babeş-Bolyai"
Facultatea de chimie și inginerie chimică

LUCRARE DE LICENȚĂ

OPTIMIZAREA FAZEI MOBILE LA
AMESTECURI DE TREI SOLVENȚI

Coordonator:
Conf. dr. T. Hodișan

Absolvent:
Jäntschi Lorentz

Cluj - Napoca
1997

Cuprins

1	Introducere	3
2	Chimia analitică	4
2.1	Chimia analitică și domenii înrudite	5
2.2	Chimistul analist și analistul	6
2.3	Procedeul analitic	7
3	Metode de separare	8
3.1	Clasificarea metodelor de separare	9
3.2	Caracteristicile metodelor de separare	10
4	Metode cromatografice	11
4.1	Istoric	11
4.2	Clasificarea metodelor cromatografice	12
5	Optimizarea fazei mobile	13
5.1	Enunțul problemei	13
5.2	Istoric și referințe bibliografice	14
5.3	Modele chimice	17
5.4	Modele statistice	19
5.5	Alegerea datelor de intrare	20
5.6	Metode de rezolvare	23
5.7	Metode de interpretare a rezultatelor	30
5.8	Metode de prezentare a rezultatelor	33
6	Aplicarea practică a metodelor de analiză	36
6.1	Date și măsurători	36
6.2	Metode și rezultate	37
6.3	Reprezentări	40
7	Concluzii	61
8	Bibliografie	62
9	Anexe	65

1 Introducere

Lucrarea “Optimizarea fazei mobile la amestecuri de trei solvenți” și-a propus să clasifice metodele de investigare a compoziției amestecurilor de solvenți.

Metodele de investigare prezentate se bazează pe un set de măsurători experimentale asupra amestecului de solvenți considerat. Pe baza acestor măsurători s-au elaborat modele pentru comportarea sistemelor considerate.

Setul de date experimentale a fost ales pe un sistem de trei solvenți: cloroform, acetonă și izopropanol, iar măsurătorile s-au efectuat pe un sistem de cinci medicamente cu efect tranchilizant: metazepam, napotom, nitrazepam, oxazepam, diazepam.

Ca fază staționară pentru aceste experimente s-a ales o suprafață de silicagel MERC, separarea efectuându-se deci pe stat subțire.

S-a studiat fiecare model prezentat în parte pe aceste sisteme formate (solvent+solut), prezentându-se rezultatele individuale.

Un al doilea rezultat obținut este alegerea, pe criterii de optim, a celei mai bune modelări a comportării sistemelor considerate pe strat subțire.

În acest de-al 2-lea caz au fost prezentate și reprezentări grafice ale comportamentului sistemului de solvenți la separarea amestecului de medicamente.

Bibliografia cuprinde pe lângă lucrările la care s-a făcut referire în text și lucrările care au fost consultate pentru realizarea clasificărilor și modelărilor prezentate.

În anexe sunt prezentate programele elaborate și testate ce implementează metodele și modelele discutate.

2 Chimia analitică

Chimia analitică se ocupă cu elaborarea teoriilor și metodelor de analiză calitativă și cantitativă pentru stabilirea compoziției și structurii substanțelor, materiilor prime și a materialelor finite.

O importantă parte a sarcinii ce revine chimistului analist constă în alegerea metodei optime în funcție de probă, alegere care este simplificată numai de o amplă documentare, cum și de o bogată experiență.

Astfel, în rezolvarea problemelor analitice unui chimist analist i se cere adesea să conceapă, să repare aparate și sisteme electronice, sisteme optice, să interpreteze spectre și alte date furnizate de instrumentele de măsură, să execute analize clasice cu mijloace simple, să conceapă noi procedee sau să le modifice pe cele vechi, să separe amestecuri simple și complexe, să purifice probe și să elaboreze programe pentru computer.

Sistemele chimice și fizice cu care se întâlnește un chimist analist prezintă în general diferite grade de complexitate astfel încât el trebuie să fie capabil să cerceteze amestecuri organice și anorganice, compuși de natură metalurgică, biochimică, farmaceutică sau din domeniul medical.

2.1 Chimia analitică și domenii înrudite

Până nu demult chimia a putut fi ușor împărțită în 5 clase importante: analitică, biochimică, anorganică, organică și fizică.

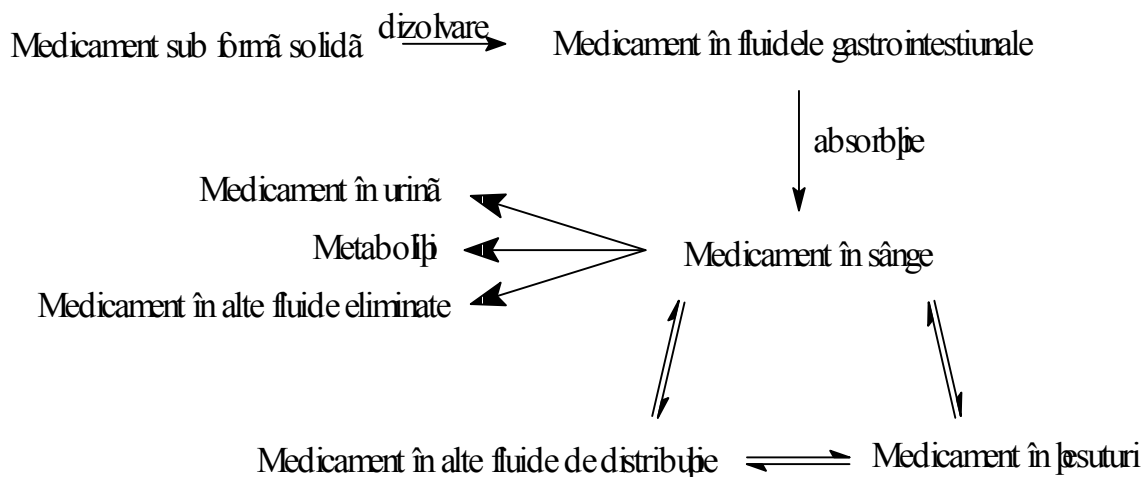
În prezent o astfel de delimitare este arbitrară, datorită întrepătrunderii acestor domenii.

Chimia analitică a suferit o evoluție rapidă. În prezent noi discipline, cum ar fi: chimia fizică, biofizica, biologia moleculară, aflate într-o continuă dezvoltare își datorează succesele rezultatelor analitice.

În industria farmaceutică calitatea medicamentelor fabricate sub formă de tablete, soluții și emulsii trebuie să fie controlată atent și cu multă exactitate.

În prezent, legile guvernamentale din SUA asupra modului în care trebuie să fie încercat un nou medicament sunt foarte stricte.

În figură sunt arătate stadiile în care trebuie făcută analiza:



Dacă analiza nu este făcută în mod foarte riguros se pot întâmpla accidente, ca acela înregistrat de thalidomidă. Acest medicament a fost prescris unor femei gravide înainte de a se descoperii că produce nașterea unor copii cu serioase malformații.

2.2 Chimistul analist și analistul

Operația de măsurare este fundamentală în chimia analitică. O măsurătoare simplă poate implica proprietăți ca: masă, intensitate de curent, tensiune, volum sau timp. Alte proprietăți cum sunt: absorbția sau emisia de energie, rotația optică, indicele de refracție, constanta de echilibru, constanta vitezei de reacție, energia de activare, căldura de reacție necesită evaluări mult mai complexe. Oricât ar fi de simple sau complexe, siguranța, utilitatea, precizia, interpretarea și realizarea acestor măsurători, ele depind de chimistul analist, care trebuie să fie preocupat nu numai de efectuarea analizei ci și cum, de ce și unde se utilizează în final rezultatelor obținute.

Analistul are responsabilitatea de a efectua determinări bazate pe procedee sigure, reproductibile și verificate.

2.3 Procedeu analitic

Prima etapă în realizarea unui procedeu analitic o constituie stabilirea obiectivului care se urmărește. Numai identificând în mod clar scopul propus, se poate imagina o cale logică care să conducă la rezolvarea corectă a problemei.

Se pot pune mai multe întrebări. De exemplu:

- ? Ce fel de probă este: anorganică sau organică
- ? Ce informații se caută
- ? Care este precizia cerută
- ? Este o probă mare sau una mică
- ? Componentii sunt de interes major sau sunt constituenți minori
- ? Ce obstacole există
- ? Câte probe trebuie să fie analizate
- ? Există echipament și personal corespunzător

O importantă sarcină ce revine chimistului analist practicant este de a alege o metodă analitică care să conducă la cea mai bună rezolvare a scopului urmărit.

Există cazuri în care libertatea de a alege este limitată. De exemplu analizele privind apa sau produsele farmaceutice trebuie să fie efectuate prin procedee aprobate de standarde legale.

3 Metode de separare

Procesele de separare și purificare, în funcție de cantitatea de material luată în lucru se împart în:

$$\text{Metode de separare si purificare} \left\{ \begin{array}{l} \text{scara de laborator} \left\{ \begin{array}{l} \text{analitice} \\ \text{preparative} \end{array} \right. \\ \text{scara industrială} \end{array} \right.$$

În lucrările analitice, după separarea unei cantități mici de probă urmează detecția ($I=1\text{bit}$) și determinarea cantitativă ($I>1\text{bit}$) a componentelor din amestec. Recuperarea materialului după analiză este de importanță secundară. Cantitatea de material separat poate fi mult mai mică decât câteva mg. Pe de altă parte în separările la scară preparativă se realizează obținerea substanțelor pure și concentrări, incluzând purificarea reactivilor și solvenților și se utilizează cantități de ordinul a câtorva kg.

În general sistemele complexe de analiză implică trei etape și anume:

& prelevarea și pregătirea probei

& separarea

& măsurarea

Dintre cele trei etape ale analizei, separarea este cu cele mai mari implicații în analiza unui material. Metodele de determinare directă a componentelor, cum ar fi electrozii ion-sensibili au aplicabilitate numai în cazul speciilor ionice, dar și în aceste cazuri există restricții. Alte metode tot cu aplicabilitate limitată sunt absorbția atomică și spectroscopia. Dar în majoritatea amestecurilor complexe de substanțe, etapa de separare devine obligatorie.

3.1 Clasificarea metodelor de separare

Metodele de separare pot fi grupate în categorii având în vedere procesele de bază:

- A.** Metode de separare bazate pe echilibrul între faze: gaz-lichid; gaz-solid; lichid-lichid; lichid-solid;
- B.** Metode de separare bazate pe viteza de transport: separare bazată pe bariere; separare bazată pe câmpuri; alte metode;
- C.** Metode de separare bazate pe natura procesului: mecanic; chimic; fizic;
- D.** Metode de separare a materialelor granulare

De asemenea, după ce componenții din amestec au fost separați se alege metoda de determinare cea mai adecvată dintre următoarele metode:

A Fizice:

- 1.** Optice: emisie, RMN, infraroșu, vizibil, ultraviolet, raze X, fluorescență, absorbție atomică;
- 2.** Electrice: polarografie, conductivitate, potențial, cronopotențial;
- 3.** Alte tipuri: radioactivitate refractometrie, densitate, conductibilitate termică;

B Chimice:

- 4.** Titrimetrice: acido-bazice, redox, precipitare, complexometrice;
- 5.** Electrometrice: amperometrie, potențiometrie, coulometrie
- 6.** Alte tipuri: gravimetrie, analiza de gaze, cinetice;

3.2 Caracteristicile metodelor de separare

Metodele de separare pot fi caracterizate prin următorii parametrii:

- ⇒ Adaptabilitate: capacitatea metodei de separare de a putea fi aplicată unor componenți cu proprietăți cât mai variate: volatili, nevolatili, macromolecule. O metodă este cu atât mai adaptabilă cu cât poate fi aplicată la separarea unor amestecuri cu proprietăți cât mai variate.
- ⇒ Capacitatea de încărcare: cantitatea maximă dintr-un amestec ce poate fi separată cu eficiență bună printr-un singur proces.
- ⇒ Capacitatea de fracționare a unui proces de separare: numărul maxim de componenți ce pot fi separați printr-o singură operație
- ⇒ Selectivitatea: capacitatea intrinsecă a unei metode de separare de a distinge doi componenți pe baza unor fenomene fundamentale fizico-chimice
- ⇒ Viteza de separare și aparatura utilizată sunt parametrii care au un rol important mai ales în lucrările de laborator, de rutină. Se preferă metodele rapide și care nu necesită o aparatură prea sofisticată și la un preț de achiziționare foarte mare

4 Metode cromatografice

Dintre toate metodele de separare, cromatografia are o poziție unică, putând fi aplicată tuturor problemelor din toate domeniile științei, având o răspândire de-a dreptul explozivă în ultimii 40 de ani.

Cromatografia prezintă anumite trăsături comune tuturor metodelor cromatografice care vor fi prezentate în continuare.

4.1 Istoric

Primele experimentări cromatografice au fost realizate la începutul secolului în mod independent de către David Day, inginer de mine geolog și de Mihail Tsvet, botanist și fizician-chimist.

Următorul pas a fost realizat de Martin și Synge (1941) reușind separarea aminoacizilor pe o coloană umplută cu silicagel saturat cu apă iar ca fază mobilă au utilizat cloroform și alcool n-butilic.

Consden, Gordon și Martin (1944) prin înlocuirea suportului de silicagel cu benzi de hârtie pun bazele cromatografiei pe hârtie.

Cromatografia pe strat subțire este descrisă pentru prima dată de Izmailov și Shraiber (1938) și a fost standardizată și perfecționată de către Sthall în Europa și Kirchner în America. Astăzi această tehnică are o răspândire universală datorită vitezei mari de eluare și a unei bune rezoluții.

4.2 Clasificarea metodelor cromatografice

Cromatografia poate fi împărțită în următoarele domenii generale:

- 1 . Cromatografia de adsorbție
- 2 . Cromatografia de repartiție
- 3 . Cromatografia de excludere
- 4 . Cromatografia de schimb ionic

Acestea nu trebuie confundate cu operațiile de laborator. De exemplu repartiția poate fi făcută pe hârtie (cromatografia pe hârtie), într-o coloană (repartiția pe coloană, faza inversă și cromatografia de gaze), sau în strat subțire (cromatografia în straturi subțiri. Principiul fundamental al repartiției este același în toate aceste cazuri. Diferența constă în maniera în care este executat experimental efectul de repartiție.

În continuare trebuie să se țină seama de tipul fazelor prezente. Toate procedeele cromatografice implică o fază mobilă care trece peste o fază staționară. Așadar solutul este distribuit între cele 2 faze, motivul particular pentru modul în care are loc distribuția reprezentând cheia sistemului cromatografic.

5 Optimizarea fazei mobile

Fiind dat un sistem format din Faza Staționară (FS), proba de studiat (PROBA), problema cromatografiei plane este alegerea celui mai optim amestec de solvenți care să formeze Faza Mobilă (FM) astfel încât separarea să fie maximă.

5.1 Enunțul problemei

Separarea diferitelor substanțe dintr-un amestec constituie una dintre cele mai importante probleme ale chimiei analitice și preparative. În cazul unor substanțe cu proprietăți foarte asemănătoare problema devine foarte dificilă. Dintre toate metodele de separare folosite în prezent de tehnologie și de chimia analitică, atât din punct de vedere teoretic cât și practic metoda cromatografică are cea mai mare eficacitate [Liteanu,60].

În separarea cromatografică, dacă două sau mai multe picuri sunt suprapuse, sistemul cromatografic corespunzător (solvenți+compuși) furnizează o performanță minimă (nu există separare).

Dacă toate picurile sunt separate pentru fiecare compus, aceasta reprezintă performanța maximă.

În sistemele cromatografice, foarte multe condiții duc la obținerea unui minim local, astfel încât se preferă calea experimentală. Problema este, deci, în a prezice poziția maximului local și a-l alege pe cel mai bun maxim local (numit și maxim global). Când în acest spațiu al soluțiilor el este localizat aproximativ, procedurile de optimizare locală au rolul de a găsi exact poziția maximului [Massart,305].

5.2 Istoric și referințe bibliografice

MFM : metodă de determinare în cromatografie.

Această metodă (metoda multifactor) a fost pusă în evidență de S.N. Deming, J.G. Bowel și K.D. Bower în anul 1984 și a fost experimentată pentru studiul dependenței timpului de retenție în proba de acid hidrocinamic ($C_6H_5CH_2CH_2COOH$) în funcție de pH și concentrația IIR (ion-interaction reagent). S-au preparat 16 eluenți ((0.0; 1.5; 3.0; 5.0)[IIR]×(3.6; 4.4; 5.2; 6.0)pH) . Rezultatele au fost reprezentate în funcție de pH, obținându-se 4 curbe.

S-a căutat și s-a găsit dependența matematică sub forma:

$$t_R = f_{HA}t_{HA} + f_A t_A + f_A f_{HS} b [IIR]^{1/c}$$

unde t_R este timpul de retenție observat pentru acidul hidrocinamic, f_{HA} este forma conjugată a acidului iar al treilea termen dă expresia interacțiunii între pH și [IIR]. Mai multe detalii sunt prezentate într-o referire mai veche (1980) a lui S.N. Deming. În această referire sunt prezentate diagramele pentru 9 compuși (hidrocinamic, cinamic, pentilacetic, fenilalanină, cumaric, ferulic, pentilamină, cafeeic, vanilic). Discuțiile care urmează în acest articol se fac pe seama studiului comportării celor 9 compuși.

Massart pune în evidență [310] caracterul general al metodei (MFM) în funcție de diferiți factori cromatografici : pH, [IIR], temperatură, concentrația unor modificatori organici, etc.

În ceea ce ne privește direct, vom utiliza această metodă de reprezentare a timpului de retenție (sau R_F) în funcție de factorii : concentrațiile solvenților $t_R = g(x_1, x_2, x_3, \dots)$ și respectiv $R_F = f(x_1, x_2, x_3, \dots)$.

Diagramele fereastră

Metoda a fost inițiată de Laub și Purnell pentru optimizare în cazul unui singur factor și este aplicată în prezent cu succes și la optimizări multifactor. Nurok (1981) a adaptat această metodă și a aplicat-o în cromatografia plană. El a reprezentat ΔR_f în funcție de compoziția amestecului solvent (doi solvenți):

$$\Delta R_f = \frac{k_2 - k_1}{(1 + k_1)(1 + k_2)}$$

unde $\log k_s = a \log X_s + b$ și a, b constante empirice ce trebuie determinate.

Se reprezintă apoi curbele de separare pentru toate combinațiile de câte 2 picuri, în situația prezentată, pentru fenol, o-cresol, p-cresol, 2,3-xilenol și 3,4-xilenol, pe poliamidă-TLC, folosind amestecul solvent acetonă-ciclohexan și se obțin deci 10 curbe de separare.

ΔR_f maxim este situat în intervalul 0.02-0.2.

Metoda este puțin utilizată în cromatografia de gaz și HPLC și mult utilizată în cromatografia plană.

Metoda ORM

A fost introdusă de Glajch în [4]. "Overlapping Resolution Map" (suprapunerea hărților rezoluției), în cele mai multe aplicații este utilizată pentru separarea unui set de compuși similari, folosind 4 solvenți, dintre care al 4-lea este apa și are rol de regulator de tărie.

Ecuția matematică considerată să descrie comportarea timpului de retenție este de forma :

$$t_R = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2$$

ecuație ce este echivalentă matematic cu ecuația :

$$t_R = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3$$

De menționat că ea "împrumută" modul de interpretare al diagramei obținute de la tehnica diagramelor fereastră [Massart].

S.F.Y.Li, H.K. Lee și C.P. Ong în 1989 și apoi în 1990 prezintă aplicarea schemei ORM pentru optimizarea separării a 11 fenoli și apoi a unui amestec de 10 hidrocarburi aromatice policiclice. Ajustarea adusă modelului în acest caz este că se va optimiza rezoluția R_S și ecuația se îmbunătățește cu un nou termen :

$$R_S = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Se prezintă rezultatele sub forma unei diagrame de suprapunere de hărți de rezoluție pentru cele 9 perechi de picuri adiacente.

5.3 Modele chimice

În ceea ce am efectuat experimental ne-am propus să studiem comportarea amestecurilor de 3 solvenți, fiecare dintre acești solvenți fiind ales dintr-o altă clasă de tărie.

Am ales astfel, izopropanol ($\epsilon=3,9$), cloroform ($\epsilon=4,1$) și acetonă ($\epsilon=5,1$). Ca faza staționară am utilizat silicagel MERC.

Proba de analiză a fost constituită din 5 medicamente tranchilizante : medazepam, napoton, nitrazepan, oxazepan și biaz.

Pentru a modela comportarea acestor medicamente la separarea pe strat subțire, au fost aleși factorii cromatografici :

A Viteza relativă de migrare R_F

- dedusă din timpul de retenție t_R pe baza următoarelor relații:

$$v_Z = \frac{L_R}{t} \quad \text{și} \quad v = \frac{L_M}{t}$$

unde t este timpul de migrare și L_M respectiv L_R distanțele pe care au migrat solventul și respectiv compusul studiat. Din definiția lui R_F :

$$R_F = \frac{v_Z}{v}$$

introducând relațiile anterioare obținem :

$$R_F = \frac{L_R}{L_M} \tag{1}$$

- considerată ca dependentă de fracțiile molare ale solvenților în forma

$$R_F = f(x_1, x_2, x_3)$$

cu condițiile suplimentare

$$x_1 + x_2 + x_3 \leq 1; \quad x_1 \geq 0; \quad x_2 \geq 0; \quad x_3 \geq 0$$

Problema optimului este astfel o problemă de optim cu legături (condiții) de tip Lagrange.

B Rezoluția R_S

- pentru caracterizarea separabilității a doi componenți se utilizează noțiunea de rezoluție, ea fiind o noțiune mai cuprinzătoare, conținând și mărimile ce caracterizează dinamica proceselor din stratul subțire, eficacitatea stratului precum și selectivitatea lui.
- dedusă din timpii de retenție t_R pe baza următoarei relații:

$$R_S = \frac{L_{R_2} - L_{R_1}}{2(w_2 + w_1)} \quad (2)$$

unde L_{R_i} este distanțele pe care au migrat compușii studiați și w_i fiind raza spotului pentru fiecare compus.

- considerată ca dependentă de fracțiile molare ale solvenților în forma

$$R_S = h(x_1, x_2, x_3)$$

cu condițiile suplimentare

$$x_1 + x_2 + x_3 \leq 1; \quad x_1 \geq 0; \quad x_2 \geq 0; \quad x_3 \geq 0$$

Problema optimului este astfel o problemă de optim cu legături (condiții) de tip Lagrange.

5.4 Modele statistice

1 Modelul cu 6 termeni

Dependența se consideră de forma:

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3$$

unde Y este variabila studiată și $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ coeficienți ce urmează a fi determinați pe baza experimentelor.

Coeficienții referă după cum urmează:

a_1, a_2, a_3 comportarea în solvenți puri

a_4, a_5, a_6 comportarea în amestecuri binare de solvenți

2 Modelul cu 7 termeni

Dependența se consideră de forma:

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1x_2x_3$$

unde Y este variabila studiată și $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7$ coeficienți ce urmează a fi determinați pe baza experimentelor.

Coeficienții referă după cum urmează:

a_1, a_2, a_3 comportarea în solvenți puri

a_4, a_5, a_6 comportarea în amestecuri binare de solvenți

a_7 validarea comportării în amestecul ternar de solvenți

5.5 Alegerea datelor de intrare

Considerarea tăriei solvenților; ajustarea tăriei

După unii autori, există un al doilea criteriu în alegerea compoziției solventului, acesta fiind *tăria solventului*. În situația în care tăria solventului este luată în considerare ca criteriu, se folosește scara tăriei solvenților.

Această scară conține valorile de tărie ale fiecărui solvent în parte ε , deduse experimental.

În amestecuri de solvenți este valabilă relația:

$$ST = \varepsilon_a \varphi_a + \varepsilon_b \varphi_b + \dots \quad (3)$$

în care ε_i tăriile individuale ale solvenților și φ_i fracțiile molare ale solvenților în amestecul de solvenți. Relația permite așadar calculul tăriei amestecurilor de solvenți.

Când se urmărește 2 sau mai multe amestecuri să aibă aceeași tărie, se introduce în amestec un nou solvent, de obicei apa, cu ajutorul căreia se ajustează tăria amestecului. Frația molară de apă în amestec depinde de tăria pe care ne-am propus să o atribuim amestecului de solvenți.

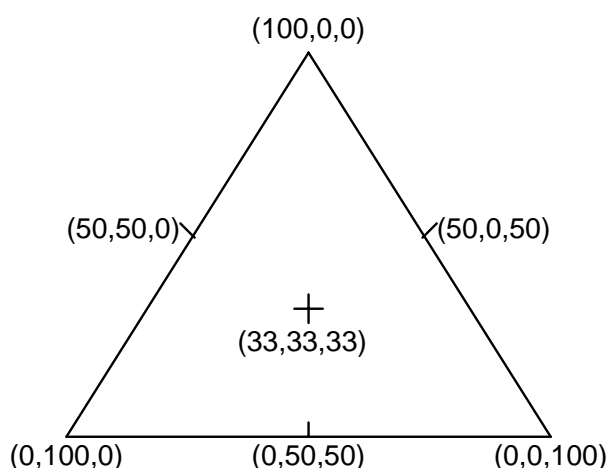
În acest caz, apa se numește *cărăuș*, iar amestecul obținut se numește amestec iso-elutropic.

Distingem deci 2 variante:

a păstrarea compoziției inițiale a amestecurilor de solvenți, cu tării diferite, fără introducerea apei în sistem

b introducerea apei în sistemul de solvenți ca cărăuș, până când amestecurile devin isoelutropice

Triunghiul Snyder



În situațiile în care se studiază dependența unei separări cromatografice de compoziția unui amestec de 3 solvenți, pentru o bună acoperire a domeniului de valori pe care le pot lua fracțiile molare ale solvenților constitutivi ai amestecului, alegerea punctelor de analiză se face pe baza următorului criteriu:

- se iau întâi punctele în care solvenții sunt individuali adică $(100,0,0)$, $(0,100,0)$, $(0,0,100)$
- se iau punctele în care solvenții sunt prezenți în amestecuri binare echiprocentuale adică $(50,0,50)$, $(50,50,0)$, $(0,50,50)$
- se ia amestecul ternar echiprocentual $(33,33,33)$.

Acest algoritm poate fi prezentat și grafic, cum se observă în figura de mai sus, triunghiul Snyder, ce dă ilustrarea grafică a compoziției unui amestec ternar.

Numărul datelor de intrare

În situațiile când, folosind modelele statistice descrise mai sus, trebuie să alegem date de intrare pentru estimarea parametrilor, această alegere se face ținând seama de algoritmul prezentat mai sus.

Dacă avem nevoie de 6 seturi de date, atunci se aleg de obicei primele 6 din algoritm, dacă avem nevoie de 7 seturi se consideră toate cele 7 prezentate în algoritm. În situațiile în care determinările ulterioare se

bazează pe mai mult de 7 seturi de date, diferența de seturi de date se alege pe considerente de simetrie sau pe considerente de optim.

Oricare ar fi alegerea noastră, este important de menționat că numărul datelor de intrare joacă un rol important în determinările care se fac pe baza lor. Pentru a argumenta acest lucru, este suficient să menționăm că în spații contractive, cum este spațiul soluțiilor de optim, funcționează teorema limită centrală, pe baza căreia se poate spune că mărinđ numărul datelor de intrare cu siguranță ne apropiem de punctul de optim.

Relativ la metoda de rezolvare aleasă, situațiile în care numărul necunoscutelor (coeficienților) este egal cu numărul experimentelor, situație trivială de altfel, se rezolvă formând un sistem de ecuații ce are atâtea ecuații câte necunoscute avem.

Cea de-a doua situație ar fi când numărul necunoscutelor este mai mare decât al experimentelor efectuate, sistemul neavând o soluție unică, rezolvarea fiind parametrică.

În cea treia situație, cea mai uzuală, numărul experimentelor, deci al ecuațiilor, depășește numărul necunoscutelor și rezolvarea acestor tipuri de sisteme cunoaște o foarte largă variație. Totuși, există și aici, o metodă consacrată și răspândită, metoda celor mai mici pătrate.

5.6 Metode de rezolvare

Estimarea parametrilor ecuațiilor funcționale

Teoria estimăției

Definiție

Înțelegem prin ecuație funcțională generalizată o expresie de forma $X=\Phi(T)$, unde $T=T(t)$; $X=X(t)$ și T poate fi variabilă sau vector aleator iar X este variabilă sau vector aleator.

Observații

Dacă X este variabilă aleatoare atunci vom estima parametrii ce intervin în ecuații funcționale de forma $x=f(t)$ iar dacă X este vector aleator atunci vom estima parametrii ce intervin în sisteme de ecuații funcționale de forma $x^i=f^i(t)$.

Estimarea parametrilor curbelor de regresie (trend) sau a parametrilor ce intervin în funcții de sezonaliitate se face prin metode specifice.

Acești parametrii pot fi estimați plecând de la premise diferite după cum urmează:

Metoda mediei condiționate. Aceasta metodă denumită și metoda celor mai mici dispersii a fost fundamentată de A. N. Kolmogorov.

Estimația se obține prin minimizarea riscului definit ca medie a funcției de pierdere pătratică $c(X,T)$ dată de :

$$c(X,T)=(X-T)(X-T).$$

Metoda probabilității a posteriori maxime. Ideea metodei de estimare a parametrilor în acest mod stă la baza formulei lui Bayes încă de la jumătatea secolului XVII. De aceea estimațiile obținute cu ajutorul acestei metode se numesc adesea estimații bayesiene.

Estimația se obține prin minimizarea riscului definit prin funcția de pierdere uniformă $c(X,T)$ dată de :

$$c(X,T)=0, \quad X(t)-T(t)<D/2$$

$$c(X,T)=1, \quad X(t)-T(t)\geq D/2$$

Metoda verosimilității maxime a fost elaborată de R. Fischer în 1912. Se alege acea estimăție pentru care funcția de verosimilitate este maximă :

$$f(X(t) , T(t)) = P(X(t)|T(t))P(T(t)) = \max$$

Se demonstrează că acest lucru este echivalent cu alegerea funcției de pierdere :

$$c(X,T) = 1 - \exp(-(x-T)(X-T)/2).$$

Metoda minimax a fost fundamentată de J. Newman și dezvoltată mai târziu de A. Waald. Conform acestei metode, estimăția trebuie astfel determinată, încât riscul maxim să devină minim sau, altfel spus, erorile maxime să devină minime.

Ca și celelalte metode, optimalitatea estimăției se caracterizează cu ajutorul funcției de pierdere. În acest caz funcția de pierdere este :

$$c(X,T) = |X-T|.$$

Se poate demonstra că estimăția minimax coincide cu estimăția prin metoda verosimilității maxime. Metoda minimax este întrucâtva mai dificilă din punctul de vedere al efectuării calculelor față de toate celelalte metode expuse anterior.

Legătura metodei celor mai mici pătrate cu celelalte metode de estimare. Întrucât metoda celor mai mici pătrate este fundamentată teoretic pe baza repartiției normale, legătura ei cu celelalte metode de estimare a parametrilor poate fi ușor dovedită.

Într-adevăr, metoda celor mai mici pătrate reprezintă un caz particular al metodei de verosimilitate maximă. Anumiți parametri pot fi estimați prin metoda celor mai mici pătrate folosind relații matematice specifice altor metode de estimare. Lucrările [15],[26],[27],[28],[29] aprofundează latura teoretică a metodei celor mai mici pătrate. **Metoda celor mai mici pătrate** o discutăm pe larg în paragraful următor.

MCMMP. Estimarea parametrilor prin metoda celor mai mici pătrate

1 Enunțul problemei

Să presupunem că avem variabilele aleatorii :

$$Y=Y(t), Z_1=Z_1(t), Z_2=Z_2(t), \dots, Z_m=Z_m(t), \text{ unde}$$

$$Y, Z_1, Z_2, \dots, Z_m : \{1, \dots, n\} \rightarrow \mathfrak{R}.$$

Căutăm funcția liniară care să lege dependența lui Y de dependențele variabilelor Z_1, Z_2, \dots, Z_m sub forma :

$$f(t) = a_1 Z_1(t) + a_2 Z_2(t) + a_3 Z_3(t) + \dots + a_m Z_m(t) \quad (1)$$

Se observă că funcția este liniară și omogenă în Z_1, Z_2, \dots, Z_m .

Așadar, să se determine coeficienții a_1, a_2, \dots, a_m astfel încât $f(t)$ să aproximeze cel mai bine pe $Y(t)$ în punctele t_1, t_2, \dots, t_n

2 Observații

Expresia *să aproximeze cel mai bine* reprezintă chiar esența problemei celor mai mici pătrate, și după cum îi spune și numele. se minimizează pătratele erorilor de aproximare.

Problema este consistent enunțată când $n \geq m$ în caz contrar problema având o infinitate de soluții.

Variabilele Z_1, Z_2, \dots, Z_m nu sunt variabile independente, ele sunt legate prin intermediul variabilei timp.

Am ales să prezentăm metoda celor mai mici pătrate în cazul regresiei liniare multiple deoarece este prezent un grad mare de generalitate.

3 Rezolvare

Fie funcția de eroare $Er(t)$ definită prin $Er(t) = f(t) - Y(t)$. Minimizând erorile de aproximare, condiția de minim devine :

$$S = \sum_{i=1}^n Er(i)^2 = \min.$$

Mărimea S depinde de valorile pe care le iau coeficienții $a_k, k = \overline{1, m}$ deci minimul se atinge când :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a_k} = 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial a_k} \sum_{i=1}^n \text{Er}(i)^2 = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial a_k} \text{Er}(i)^2 = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \sum_{i=1}^n 2\text{Er}(i) \frac{\partial \text{Er}(i)}{\partial a_k} = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \text{Er}(i) \text{Er}'_{a_k}(i) = 0, \quad k = \overline{1, m} \end{aligned} \quad (2)$$

Ținând seama că avem :

$$\mathbf{Er}(t) = \mathbf{a}_1 \mathbf{Z}_1(t) + \mathbf{a}_2 \mathbf{Z}_2(t) + \mathbf{a}_3 \mathbf{Z}_3(t) + \dots + \mathbf{a}_m \mathbf{Z}_m(t) + \mathbf{a}_{m+1} \mathbf{Z}_{m+1}(t) - \mathbf{Y}(t)$$

deci, trecând la sumă, la momentul $t=i$:

$$\begin{aligned} \text{Er}(i) &= \sum_{j=1}^m a_j Z_j(i) - Y(i) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \sum_{i=1}^n \left[\left(\sum_{j=1}^m a_j Z_j(i) - Y(i) \right) \left(\sum_{j=1}^m \frac{\partial a_j}{\partial a_k} Z_j(i) \right) \right] = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \left[\left(\sum_{j=1}^m a_j Z_j(i) - Y(i) \right) Z_k(i) \right] = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m a_j Z_j(i) Z_k(i) \right) - \sum_{i=1}^n (Z_k(i) Y(i)) = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \sum_{j=1}^m a_j \left(\sum_{i=1}^n Z_j(i) Z_k(i) \right) = \sum_{i=1}^n Y(i) Z_k(i) \end{aligned}$$

Făcând notația :

$$M(X) = \sum_{i=1}^n X(i) / n; \quad M(XY) = \sum_{i=1}^n X(i)Y(i) / n$$

sistemul de ecuații algebrice devine :

$$\sum_{j=1}^m a_j M(Z_j Z_k) = M(Y Z_k), \quad k = \overline{1, m}$$

care este un sistem de m ecuații și m necunoscute cu determinantul sistemului nenul ce admite o soluție unică.

Așadar rezolvarea unui sistem de n ecuații cu m necunoscute, unde $n \geq m$, se reduce aplicând metoda celor mai mici pătrate la rezolvarea unui sistem de m ecuații cu m necunoscute.

SISEC. Rezolvarea sistemelor de ecuații liniare și omogene

Fie sistemul de ecuații:

Aplicând acest algoritm asupra matricei sistemului obținem o matrice $(m) \times (m+1)$ ce are sub diagonală principală 0 și pe diagonală principală 1:

$$\begin{pmatrix} 1 & & b_{1,m} & b_{1,m+1} \\ 0 & 1 & & \\ 0 & 0 & 1 & b_{m,m+1} \end{pmatrix}$$

De aici se observă ușor soluția prin înlocuiri succesive în ecuații pornind de la ultima ecuație în sus :

$$a_m = b_{m,m+1} ;$$

$$a_{m-1} = b_{m-1,m+1} - a_m \times b_{m-1,m} ;$$

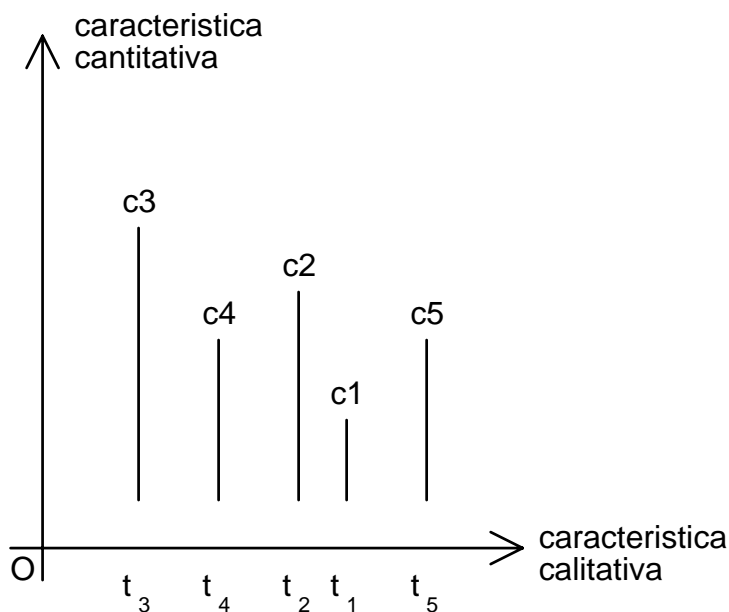
.....

$$a_1 = b_{1,m+1} - a_1 \times b_{1,2} - \dots - a_m \times b_{1,m+1} ;$$

5.7 Metode de interpretare a rezultatelor

FQ. Factorul de calitate

Fie o diagramă care reprezintă comportarea cromatografică a unui amestec de compuși :



unde c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 sunt 5 compuși prezenți în amestec iar t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 sunt momentele de răspuns cromatografic.

Introducem un parametru care să caracterizeze din punctul de vedere al separării o cromatogramă, pe care îl denumim factor de calitate și îl notăm cu Q .

Definiție1. Fie o separare caracterizată de vitezele de migrare individuale ale compușilor supuși separării R_{F1}, \dots, R_{Fn} . În acest caz factorul de calitate Q este dat de:

$$Q = \max \{ R_{Fi+1} - R_{Fi}, i=1, \dots, n-1 \}$$

unde șirul $(R_{Fi})_{1 \leq i \leq n}$ este ordonat crescător, astfel încât diferențele $R_{Fi+1} - R_{Fi}$ sunt pozitive.

Definiție2. Fie o separare caracterizată de rezoluțiile între picurile compușilor supuși separării R_{S1}, \dots, R_{Sn-1} . În acest caz factorul de calitate Q este dat de:

$$Q = \max \{ R_{Si}, i=1, \dots, n-1 \}$$

OR. Trasarea ORM

Există posibilitatea reprezentării bidimensionale a unei caracteristici cromatografice prin intermediul triunghiului lui Snyder. Pe laturile triunghiului sunt figurate fracțiile molare ale solvenților din amestecul de solvenți, iar în interior caracteristica cromatografică studiată. Dacă alegem ca caracteristică cromatografică pe Q obținem ceea ce în literatura de specialitate se numește hartă a suprapunerii rezoluțiilor (overlapping resolution diagram).

Pe o suprafață de formă triunghiulară (triunghiul Snyder) se figurează după următoarea legendă:

- cu “-” dacă în acea zonă $Q \leq 0.5$
- cu “+” dacă în acea zonă $0.5 < Q < 1$
- cu “#” dacă în acea zonă $1 \leq Q$

Denumirea ei provine însă de la suprapunerea rezoluțiilor individuale. Metoda de obținere a ORM în acest caz este descrisă în continuare. Ea poate fi obținută deci și din suprapunerea hărților individuale obținute pentru fiecare pereche de picuri, în acest caz suprapunerea realizându-se după următoarea schemă:

- $- \wedge - = -$; $- \wedge + = -$; $- \wedge \# = -$;
- $+ \wedge + = +$; $+ \wedge \# = +$;
- $\# \wedge \# = \#$;

De observat că algoritmul descris este similar ca efect cu alegerea minimului în calcularea coeficientului de calitate Q .

3D. Trasarea 3DM

Există posibilitatea reprezentării 3-dimensionale a răspunsului cromatografic în funcție de fracțiile molare ale solvenților din amestecul de solvenți. În acest caz se aleg ca argumente în reprezentare doar primele 2 fracții molare x_1 și x_2 , doar 2 din 3 fiind independente între ele, a 3-a fracție x_3 obținându-se din celelalte 2 fie prin ecuația $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ fie prin

una de aceeași formă când se introduce apa ca și cărauș în sensul echilibrării tăriei amestecurilor considerate: ($x_1+x_2+x_3+x_4=1$ și $x_4=f(x_1,x_2,x_3)$), unde x_4 este fracția molară a apei.

Avantajul acestei metode este că forma suprafeței $S=S(x_1,x_2)$ figurează variația caracteristicii studiate, permițând o analiză riguroasă a acestei variații.

De asemenea, și în acest caz se poate aplica suprapunerea mai multor suprafețe, obținându-se o suprafață de minim echivalentă cu suprafața generată de coeficientul de calitate Q .

Maximul suprafeței de suprapunere reprezintă separarea maximă ce poate fi obținută cu sistemul considerat și furnizează compoziția amestecului de solvenți corespunzătoare.

5.8 Metode de prezentare a rezultatelor

Reprezentarea prin puncte

Reprezentarea prin puncte a rezultatelor măsurătorilor în chimie sau calculelor ulterioare se face atunci când se dorește să se prezinte valoarea unei caracteristici pentru care sistemul întrunește anumite caracteristici, altfel spus, când mulțimea soluțiilor are un singur element sau cel mult ea este finită.

Reprezentarea grafică are rolul ilustrării coordonatelor de reacție în care s-a obținut respectiva soluție.

Situația este des întâlnită în problemele de optimizare, în care optimul este atins de o anumită caracteristică chimică sub forma unui maxim sau unui minim.

În situația pe care o analizăm aici, ca răspuns al modelelor considerate, obținem o suprafață care întrunește calitatea de optim, adică o infinitate de soluții.

Totuși, suprafața prezintă un “cel mai bun punct”, adică punctul în care caracteristica măsurată are valoare maximă, punct care poate fi reprezentat ca atare folosind reprezentarea prin puncte.

Dacă caracteristica urmărită a fost Q , coeficientul de calitate al unei separări cromatografice, atunci reprezentarea se va face în funcție de compoziția fazei mobile alese în separări.

Tabele de rezultate

Tabelele de măsurători și rezultate se folosesc uzual în chimie, în mod special când se urmărește variația unei caracteristici în timp (**serii de timp**) sau când se urmărește variația unei caracteristici în funcție de altă caracteristică (**corelații**), finalitatea vizată fiind obținerea unei corelații între cele 2 caracteristici.

Tabelele de rezultate pot fi forma finită a interpretării rezultatelor, cum este cazul curbelor de calibrare, în care ne interesează valoarea

caracteristicii studiate în cât mai multe puncte ale sale, astfel încât aproximările ulterioare să se facă cu o eroare cât mai mică.

Vom folosi tabelele în faza de prezentare a datelor care au constituit măsurătorile, în faza de prezentare a rezultatelor măsurătorilor efectuate cât și în faza de prezentare a rezultatelor analizei matematice efectuate asupra lor.

Caracteristica în funcție de care s-au prezentat datele în tabelele finale este și în acest caz compoziția fazei mobile.

Domenii și hărți

Hărțile sunt figuri plane, de forma $\rho = \rho(x, y)$ unde x și y sunt argumentele ce variază iar ρ este caracteristica reprezentată.

Zonele delimitate pe aceste hărți, domeniile, reprezintă locul în care caracteristica ρ are răspuns pozitiv în funcție de intrările x și y .

Se utilizează când se dorește reprezentarea plană a unei caracteristici, ρ , care variază în funcție de 2 argumente independente.

Dezavantajul care îl constituie hărțile este că în reprezentare ρ poate lua 2 valori (0 și 1) sau, cel mult o mulțime finită de valori (cum este cazul extensiei acestei reprezentări, metoda ORM, în care mulțimea valorilor este formată din caracterele "+", "-", "#").

Prin generalizare, tot hartă se numește și figura spațială obținută prin aceeași metodă în situația în care caracteristica studiată variază în funcție de 3 variabile independente.

Suprafețe

Suprafețele sunt figuri tridimensionale de forma $\zeta = \zeta(x, y)$ unde x și y sunt argumentele ce variază iar ζ este caracteristica reprezentată. S-au reprezentat așadar în spațiu punctele (x, y, ζ) pentru care $\zeta = \zeta(x, y)$.

Dacă asupra caracteristicii ζ i se impun condiții de forma $\zeta \geq 1$, $(\zeta(x, y) \geq 1)$, $100 \geq x \geq 0$, $100 \geq y \geq 0$ cum este cazul suprafețelor ce reprezintă

rezoluții sau factorul de calitate Q , figura spațială obținută este o porțiune de suprafață. Această porțiune de suprafață caracterizează mulțimea amestecurilor de 3 solvenți ($x_1+x_2+x_3=1$: condiție de legătură din care rezultă doar 2 variabile independente) care separă compușii considerați cu o rezoluție supraunitară $\zeta \geq 1$.

O să reprezentăm prin astfel de porțiuni de suprafață, atât caracteristica Q cât și rezoluțiile individuale ale perechilor de compuși.

6 Aplicarea practică a metodelor de analiză

6.1 Date și măsurători

Am efectuat determinări pe un amestec de medicamente cu efect tranchilizant: metazepan, napoton, nitrazepan, oxazepan, diazepan.

Obiectul cercetării l-a constituit optimizarea unui amestec de 3 solvenți: cloroform (CHCl_3), acetonă ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) și izopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$).

Am realizat 7 amestecuri de solvenți (probe inițiale), în care au fost separați cei 5 compuși organici.

În tabelul 1 sunt prezentate compozițiile celor 7 amestecuri de solvenți:

Tabelul 1

nr	x_1	x_2	x_3
1	0.3333	0.3333	0.3333
2	0.1000	0.1000	0.8000
3	0.1000	0.8000	0.1000
4	0.8000	0.1000	0.1000
5	0.5000	0.0000	0.5000
6	0.5000	0.5000	0.0000
7	0.0000	0.5000	0.5000
8	0.0000	0.0000	1.0000
9	0.0000	1.0000	0.0000
A	1.0000	0.0000	0.0000

În tabelul 2 sunt prezentate distanțele de migrare pe plăcile cromatografice pentru primele 7 experimente:

Tabelul 2

nr	1		2		3		4		5		6		7	
	l	w	l	w	l	w	l	w	l	w	l	w	l	w
d1	5.62	0.39	4.92	0.37	5.9	0.39	3.38	0.41	2.91	0.43	6.07	0.44	5.91	0.51
d2	5.95	0.38	5.42	0.37	5.35	0.49	3.84	0.37	4.52	0.47	6.3	0.42	6.47	0.42
d3	6.12	0.25	5.99	0.39	6	0.28	4.67	0.22	5.6	0.4	6.79	0.38	6.64	0.32
d4	6.32	0.3	5.56	0.49	5.91	0.32	5.49	0.28	5.97	0.42	6.87	0.33	6.99	0.36
d5	6.46	0.32	5.99	0.32	6.15	0.35	5.77	0.28	6.35	0.36	7.03	0.29	7.06	0.47

L	6.88		6.88		6.99		6.97		7.72		7.39		7.64	
---	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--

6.2 Metode și rezultate

S-au testat în continuare expuse mai sus.

Modelele chimice de analiză descrise au cuprins analiza cu ajutorul:

- A. **R_F - viteza de migrare**
- B. **R_S - rezoluția**

Modelele statistice de prelucrare a datelor considerate au fost

- 1 **modelul cu 7 coeficienți**
- 2 **modelul cu 6 coeficienți**

În cazul alegerii datelor de intrare s-a considerat varianta:

- a. **fără introducerea unui regulator de tărie (H₂O)**

iar numărul datelor de intrare a fost uzual 7.

S-au testat de asemeni și cele două metode de rezolvare:

MCMMP

SISEC

constatându-se generalitatea primei metode în comparație cu specificitatea celei de a 2-a.

În această fază a comparării rezultatelor furnizate de fiecare metodă în parte s-a folosit ca metodă de interpretare singura metodă numerică (celelalte fiind metode grafice), metoda factorului de calitate **Q**.

În continuare sunt prezentate rezultatele testelor efectuate, codificate după numele metodei aplicate, așa cum au fost ele efectuate.

Tabelul 3 și tabelul 4 prezintă compoziția identificată de fiecare model în parte ca fiind cea optimă pentru separarea sistemului de compuși ales.

Pe fiecare coloană se află rezultatele furnizate de fiecare metodă în parte.

Pe fiecare linie se află variantele datelor de intrare oferite fiecărei metode în parte.

Tabelul 3

	A. 1. a. MCMMP	A. 2. a. MCMMP	A. 1. a. SISEC	A. 2. a. SISEC
1,2,3,4,5,6,7	97:00:03	91:00:09	-	91:00:09
1,2,3,4,8,9,10	48:00:52	49:00:51	-	49:00:51
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	54:00:46	58:00:42	-	-
2,3,4,5,6,7	99:00:01	-	99:00:01	-
2,3,4,8,9,10	49:00:51	-	49:00:51	-

Tabelul 4

	B. 1. a. MCMMP	B. 2. a. MCMMP	B. 1. a. SISEC	B. 2. a. SISEC
1,2,3,4,5,6,7	84:00:16	83:00:17	-	83:00:17
1,2,3,4,8,9,10	66:00:34	67:00:33	-	67:00:33
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	77:00:23	78:00:22	-	-
2,3,4,5,6,7	79:00:21	-	79:00:21	-
2,3,4,8,9,10	66:00:34	-	66:00:33	-

S-au considerat ca viabile rezultatele furnizate de lanțul de metode B.2.a.SISEC cu setul de date de intrare (1,2,3,4,5,6,7), acesta fiind considerat ca fiind cel care furnizează cu probabilitatea cea mai mare optimul, fiind cel situat în imediata vecinătate a mediei tuturor compozițiilor.

De asemenea, s-au efectuat experimental și teste cu următoarele amestecuri:

Tabelul 5

comp	83:00:17	84:03:13	85:05:10
11=	2,13	1,40	2,08
12=	3,14	2,16	2,90
13=	4,40	3,20	3,87
14=	5,09	4,65	5,37
15=	5,41	5,07	5,82

L=	6,59	7,01	7,39
----	------	------	------

Calculând distanțele relative de migrare, avem (tabelul 6):

Tabelul 6

	83:00:17	84:03:13	85:5:10
R _{F1}	0,323	0,199	0,281
R _{F2}	0,476	0,308	0,392
R _{F3}	0,667	0,456	0,523
R _{F4}	0,772	0,663	0,726
R _{F5}	0,820	0,723	0,787
SIS	13	11	12

În tabelul 8 sunt prezentate rezoluțiile comparative pentru cele 13 sisteme de solvenți prezentate în tabelul 7:

Tabelul 7

Număr curent	Sistem corespunzător
1	33:33:33
2	10:10:80
3	10:80:10
4	80:10:10
5	50:00:50
6	50:50:00
7	00:50:50
8	00:00:100
9	00:100:00
10	100:00:00
11	84:03:13
12	85:05:10
13	83:00:17

De remarcat că optimul se înregistrează la sistemul nr. 13: 83:00:17

Tabelul 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.452	0.000	0.476	1.000	0.974	0.516	0.169	0.435	0.444	0.718	2.100	2.250	3.200
0.540	0.326	0.028	2.814	2.483	1.225	0.459	1.745	0.056	1.200	5.200	4.850	6.300
0.727	0.977	0.300	3.280	0.902	0.225	1.029	0.704	0.886	1.773	7.250	7.500	4.600
0.857	1.351	1.250	1.179	3.578	0.535	1.204	0.663	3.519	0.160	3.800	4.100	5.050

6.3 Reprezentări

Am ales pentru prezentare grafică modelele B.1.a.SISEC și B.2.a.SISEC

★ B.1.a.SISEC

Datele de intrare au fost introduse în fișierul DATA.IN al cărui conținut (fișier ASCII) este prezentat mai jos:

{DATA.IN}	5.91	0.32	6.35	0.36	
2:4:1:3:5	6.15	0.35	6		
CHCl ₃ :i-PrOH:Me ₂ O	4		50:50:0		
2	80:10:10		L=7.39		
10:10:80	L=6.97		l	w	
L=6.88	l	w	6.07	0.44	
l	w	3.38	0.41	6.30	0.42
4.92	0.37	3.84	0.37	6.79	0.38
5.42	0.37	4.67	0.22	6.87	0.33
5.99	0.39	5.49	0.28	7.03	0.29
5.56	0.49	5.77	0.28	7	
5.99	0.32	5		0:50:50	
3	50:0:50			L=7.64	
10:80:10	L=7.72		l	w	
L=6.99	l	w	5.91	0.51	
l	w	2.91	0.43	6.47	0.42
5.90	0.39	4.52	0.47	6.64	0.32
5.35	0.49	5.60	0.40	6.99	0.36
6.00	0.28	5.97	0.42	7.06	0.47

Acestea au constituit datele de intrare la programul RZ-REZ6.PAS care a furnizat ca date de ieșire 2 fișiere ASCII cuprinzând tabelat:

FR: fracțiile molare ale amestecurilor de solvenți

REZ: rezoluțiile corespunzătoare calculate pe baza distanțelor de migrare l și a grosimilor petelor w:

{FR}

0.100000000000000000	0.100000000000000000	0.800000000000000000
0.100000000000000000	0.800000000000000000	0.100000000000000000
0.800000000000000000	0.100000000000000000	0.100000000000000000
0.500000000000000000	0.000000000000000000	0.500000000000000000
0.500000000000000000	0.500000000000000000	0.000000000000000000
0.000000000000000000	0.500000000000000000	0.500000000000000000

{REZ}

1.351	1.250	1.179	3.578	0.535	1.204
0.326	0.028	2.814	2.483	1.225	0.459
0.977	0.300	3.280	0.902	0.225	1.029
0.000	0.476	1.000	0.974	0.516	0.169

Aceste 2 fişiere au constituit datele de intrare pentru programul RZ-COEF6.PAS care a furnizat coeficienţii pentru modelul:

$$R_Z = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_2 x_3$$

pentru fiecare din cele 4 perechi de picuri, rezultate prezentate în tabelul din fişierul COEF2:

{COEF2}

```
-0.257518  1.056268  -0.284875  0.542500  3.273214  15.397
3.022661  -0.940339  -1.037196  0.735357  5.791071  5.961
6.519518  1.134589  2.005018  -14.40821  -2.16321  -13.441
1.077518  0.544304  -0.534696  -1.179643  0.656786  2.810
```

Exprimând matematic comportarea la separare, ecuațiile găsite pentru fiecare pereche de picuri sunt:

$$R_Z = -0,257x_1 + 1,056x_2 - 0,284x_3 + 0,542x_1x_2 + 3,273x_1x_3 + 15,397x_2x_3$$

$$R_Z = 3,022x_1 - 0,940x_2 - 1,037x_3 + 0,735x_1x_2 + 5,791x_1x_3 + 5,961x_2x_3$$

$$R_Z = 6,519x_1 + 1,134x_2 + 2,005x_3 - 14,408x_1x_2 - 2,163x_1x_3 - 13,441x_2x_3$$

$$R_Z = 1,077x_1 + 0,544x_2 - 0,534x_3 - 1,179x_1x_2 + 0,656x_1x_3 + 2,810x_2x_3$$

Rezultatele (COEF2) au fost prelucrate în vederea determinării compozițiilor pentru care $R_Z \geq 1$ și a maximului pentru rezoluție cu ajutorul programului RZ-MAX6.PAS.

Acesta a listat toate compozițiile pentru care coeficientul de calitate Q este $Q \geq 1$ în fişierul REZ.OUT , fişier ASCII cu următoarea structură (TAB separator):

X ₁	X ₂	X ₃	R _Z (1,2)	R _Z (2,3)	R _Z (3,4)	R _Z (4,5)	Q
----------------	----------------	----------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---

al cărui conținut este prezentat în continuare:

{REZ.OUT}

53	0	47	3.57	2.60	1.05	1.02	1.02
54	0	46	3.55	2.64	1.10	1.03	1.03
55	0	45	3.54	2.67	1.16	1.05	1.05
56	0	44	3.52	2.71	1.22	1.06	1.06
57	0	43	3.50	2.74	1.28	1.07	1.07
58	0	42	3.48	2.77	1.35	1.08	1.09
59	0	41	3.46	2.80	1.42	1.10	1.10
60	0	40	3.43	2.83	1.49	1.11	1.11
61	0	39	3.39	2.86	1.56	1.12	1.12
62	0	38	3.36	2.88	1.64	1.13	1.13

63	0	37	3.32	2.91	1.72	1.14	1.14
64	0	36	3.28	2.93	1.80	1.14	1.15
65	0	35	3.24	2.96	1.88	1.15	1.15
66	0	34	3.19	2.98	1.97	1.16	1.16
67	0	33	3.14	3.00	2.06	1.17	1.17
68	0	32	3.08	3.02	2.15	1.17	1.17
69	0	31	3.03	3.04	2.24	1.18	1.18
70	0	30	2.97	3.06	2.34	1.18	1.18
71	0	29	2.90	3.07	2.44	1.19	1.19
72	0	28	2.84	3.09	2.55	1.19	1.19

73	0	27	2.77	3.10	2.65	1.20	1.20
74	0	26	2.70	3.11	2.76	1.20	1.20
75	0	25	2.62	3.13	2.87	1.20	1.20
76	0	24	2.54	3.14	2.98	1.20	1.20
77	0	23	2.46	3.14	3.10	1.20	1.20
78	0	22	2.38	3.15	3.22	1.21	1.21
79	0	21	2.29	3.16	3.34	1.21	1.21
80	0	20	2.20	3.16	3.47	1.20	1.21
81	0	19	2.11	3.17	3.59	1.20	1.20
82	0	18	2.01	3.17	3.72	1.20	1.20
83	0	17	1.91	3.17	3.86	1.20	1.20
84	0	16	1.81	3.17	3.99	1.20	1.20
85	0	15	1.70	3.17	4.13	1.19	1.19
86	0	14	1.59	3.17	4.27	1.19	1.19
87	0	13	1.48	3.17	4.41	1.19	1.19
88	0	12	1.37	3.16	4.56	1.18	1.18
89	0	11	1.25	3.16	4.71	1.18	1.18
90	0	10	1.13	3.15	4.86	1.17	1.13
91	0	9	1.00	3.15	5.01	1.16	1.00
53	1	46	3.51	2.60	1.03	1.01	1.01
54	1	45	3.50	2.63	1.08	1.03	1.03
55	1	44	3.49	2.67	1.14	1.04	1.04
56	1	43	3.47	2.70	1.20	1.05	1.05
57	1	42	3.45	2.73	1.26	1.06	1.06
58	1	41	3.42	2.76	1.33	1.08	1.08
59	1	40	3.39	2.79	1.39	1.09	1.09
60	1	39	3.36	2.82	1.46	1.10	1.10
61	1	38	3.33	2.85	1.54	1.11	1.11
62	1	37	3.29	2.87	1.61	1.12	1.12
63	1	36	3.25	2.90	1.69	1.12	1.12
64	1	35	3.21	2.92	1.78	1.13	1.13
65	1	34	3.16	2.94	1.86	1.14	1.14
66	1	33	3.11	2.97	1.95	1.15	1.15
67	1	32	3.06	2.99	2.04	1.15	1.15
68	1	31	3.01	3.00	2.13	1.16	1.16
69	1	30	2.95	3.02	2.22	1.16	1.16
70	1	29	2.89	3.04	2.32	1.17	1.17
71	1	28	2.82	3.05	2.42	1.17	1.17
72	1	27	2.75	3.07	2.52	1.18	1.18
73	1	26	2.68	3.08	2.63	1.18	1.18
74	1	25	2.61	3.09	2.74	1.18	1.18
75	1	24	2.53	3.10	2.85	1.18	1.18
76	1	23	2.45	3.11	2.96	1.19	1.19
77	1	22	2.37	3.12	3.08	1.19	1.19
78	1	21	2.28	3.12	3.20	1.19	1.19
79	1	20	2.19	3.13	3.32	1.19	1.19
80	1	19	2.10	3.13	3.45	1.18	1.19
81	1	18	2.01	3.14	3.57	1.18	1.18
82	1	17	1.91	3.14	3.70	1.18	1.18
83	1	16	1.81	3.14	3.84	1.18	1.18
84	1	15	1.70	3.14	3.97	1.18	1.18
85	1	14	1.59	3.14	4.11	1.17	1.17
86	1	13	1.48	3.14	4.25	1.17	1.17
87	1	12	1.37	3.13	4.39	1.16	1.16
88	1	11	1.25	3.13	4.54	1.16	1.16
89	1	10	1.13	3.12	4.69	1.15	1.13

90	1	9	1.01	3.11	4.84	1.14	1.01
53	2	45	3.46	2.60	1.00	1.00	1.00
54	2	44	3.45	2.63	1.06	1.02	1.02
55	2	43	3.43	2.67	1.11	1.03	1.03
56	2	42	3.41	2.70	1.17	1.04	1.04
57	2	41	3.39	2.73	1.24	1.05	1.05
58	2	40	3.36	2.76	1.30	1.07	1.07
59	2	39	3.33	2.79	1.37	1.08	1.08
60	2	38	3.30	2.81	1.44	1.09	1.09
61	2	37	3.26	2.84	1.52	1.10	1.10
62	2	36	3.23	2.86	1.59	1.10	1.10
63	2	35	3.18	2.89	1.67	1.11	1.11
64	2	34	3.14	2.91	1.75	1.12	1.12
65	2	33	3.09	2.93	1.84	1.13	1.13
66	2	32	3.04	2.95	1.92	1.13	1.13
67	2	31	2.99	2.97	2.01	1.14	1.14
68	2	30	2.93	2.99	2.11	1.14	1.14
69	2	29	2.87	3.00	2.20	1.15	1.15
70	2	28	2.80	3.02	2.30	1.15	1.15
71	2	27	2.74	3.03	2.40	1.16	1.16
72	2	26	2.67	3.04	2.50	1.16	1.16
73	2	25	2.60	3.06	2.61	1.16	1.16
74	2	24	2.52	3.07	2.72	1.16	1.17
75	2	23	2.44	3.08	2.83	1.17	1.17
76	2	22	2.36	3.08	2.94	1.17	1.17
77	2	21	2.27	3.09	3.06	1.17	1.17
78	2	20	2.19	3.10	3.18	1.17	1.17
79	2	19	2.10	3.10	3.30	1.17	1.17
80	2	18	2.00	3.10	3.43	1.16	1.17
81	2	17	1.90	3.11	3.55	1.16	1.16
82	2	16	1.80	3.11	3.68	1.16	1.16
83	2	15	1.70	3.11	3.82	1.16	1.16
84	2	14	1.59	3.10	3.95	1.15	1.15
85	2	13	1.48	3.10	4.09	1.15	1.15
86	2	12	1.37	3.10	4.23	1.14	1.15
87	2	11	1.26	3.09	4.37	1.14	1.14
88	2	10	1.14	3.09	4.52	1.13	1.13
89	2	9	1.02	3.08	4.67	1.13	1.02
54	3	43	3.40	2.63	1.03	1.01	1.01
55	3	42	3.38	2.66	1.09	1.02	1.02
56	3	41	3.36	2.69	1.15	1.03	1.03
57	3	40	3.33	2.72	1.22	1.05	1.05
58	3	39	3.30	2.75	1.28	1.06	1.06
59	3	38	3.27	2.78	1.35	1.07	1.07
60	3	37	3.24	2.80	1.42	1.07	1.08
61	3	36	3.20	2.83	1.49	1.08	1.08
62	3	35	3.16	2.85	1.57	1.09	1.09
63	3	34	3.11	2.87	1.65	1.10	1.10
64	3	33	3.07	2.89	1.73	1.11	1.11
65	3	32	3.02	2.91	1.82	1.11	1.11
66	3	31	2.96	2.93	1.90	1.12	1.12
67	3	30	2.91	2.95	1.99	1.12	1.13
68	3	29	2.85	2.97	2.09	1.13	1.13
69	3	28	2.79	2.98	2.18	1.13	1.13
70	3	27	2.72	3.00	2.28	1.14	1.14
71	3	26	2.65	3.01	2.38	1.14	1.14

72	3	25	2.58	3.02	2.48	1.14	1.14
73	3	24	2.51	3.03	2.59	1.15	1.15
74	3	23	2.43	3.04	2.70	1.15	1.15
75	3	22	2.35	3.05	2.81	1.15	1.15
76	3	21	2.27	3.06	2.92	1.15	1.15
77	3	20	2.18	3.06	3.04	1.15	1.15
78	3	19	2.09	3.07	3.16	1.15	1.15
79	3	18	2.00	3.07	3.28	1.15	1.15
80	3	17	1.90	3.07	3.41	1.14	1.15
81	3	16	1.80	3.07	3.53	1.14	1.14
82	3	15	1.70	3.07	3.66	1.14	1.14
83	3	14	1.59	3.07	3.80	1.14	1.14
84	3	13	1.49	3.07	3.93	1.13	1.13
85	3	12	1.37	3.06	4.07	1.13	1.13
86	3	11	1.26	3.06	4.21	1.12	1.12
87	3	10	1.14	3.05	4.35	1.12	1.12
88	3	9	1.02	3.05	4.50	1.11	1.02
54	4	42	3.34	2.62	1.01	1.00	1.00
55	4	41	3.32	2.65	1.07	1.01	1.01
56	4	40	3.30	2.68	1.13	1.02	1.03
57	4	39	3.27	2.71	1.19	1.04	1.04
58	4	38	3.24	2.74	1.26	1.05	1.05
59	4	37	3.21	2.77	1.33	1.05	1.06
60	4	36	3.17	2.79	1.40	1.06	1.06
61	4	35	3.13	2.81	1.47	1.07	1.07
62	4	34	3.09	2.84	1.55	1.08	1.08
63	4	33	3.04	2.86	1.63	1.09	1.09
64	4	32	3.00	2.88	1.71	1.09	1.09
65	4	31	2.94	2.90	1.79	1.10	1.10
66	4	30	2.89	2.92	1.88	1.11	1.11
67	4	29	2.83	2.93	1.97	1.11	1.11
68	4	28	2.77	2.95	2.06	1.12	1.12
69	4	27	2.71	2.96	2.16	1.12	1.12
70	4	26	2.64	2.97	2.26	1.12	1.12
71	4	25	2.57	2.99	2.36	1.12	1.13
72	4	24	2.50	3.00	2.46	1.13	1.13
73	4	23	2.42	3.01	2.57	1.13	1.13
74	4	22	2.34	3.01	2.68	1.13	1.13
75	4	21	2.26	3.02	2.79	1.13	1.13
76	4	20	2.17	3.03	2.90	1.13	1.13
77	4	19	2.08	3.03	3.02	1.13	1.13
78	4	18	1.99	3.03	3.14	1.13	1.13
79	4	17	1.90	3.04	3.26	1.13	1.13
80	4	16	1.80	3.04	3.39	1.12	1.12
81	4	15	1.70	3.04	3.51	1.12	1.12
82	4	14	1.59	3.04	3.64	1.12	1.12
83	4	13	1.49	3.03	3.78	1.11	1.11
84	4	12	1.38	3.03	3.91	1.11	1.11
85	4	11	1.26	3.03	4.05	1.10	1.10
86	4	10	1.15	3.02	4.19	1.10	1.10
87	4	9	1.03	3.01	4.34	1.09	1.03
55	5	40	3.26	2.65	1.05	1.00	1.01
56	5	39	3.24	2.68	1.11	1.02	1.02
57	5	38	3.21	2.70	1.17	1.03	1.03
58	5	37	3.18	2.73	1.24	1.04	1.04
59	5	36	3.14	2.76	1.31	1.04	1.04

60	5	35	3.11	2.78	1.38	1.05	1.05
61	5	34	3.06	2.80	1.45	1.06	1.06
62	5	33	3.02	2.82	1.53	1.07	1.07
63	5	32	2.97	2.84	1.61	1.07	1.08
64	5	31	2.92	2.86	1.69	1.08	1.08
65	5	30	2.87	2.88	1.77	1.09	1.09
66	5	29	2.81	2.90	1.86	1.09	1.09
67	5	28	2.75	2.91	1.95	1.10	1.10
68	5	27	2.69	2.93	2.04	1.10	1.10
69	5	26	2.62	2.94	2.14	1.10	1.10
70	5	25	2.56	2.95	2.24	1.11	1.11
71	5	24	2.48	2.96	2.34	1.11	1.11
72	5	23	2.41	2.97	2.44	1.11	1.11
73	5	22	2.33	2.98	2.55	1.11	1.11
74	5	21	2.25	2.99	2.66	1.11	1.11
75	5	20	2.17	2.99	2.77	1.11	1.11
76	5	19	2.08	3.00	2.88	1.11	1.11
77	5	18	1.99	3.00	3.00	1.11	1.11
78	5	17	1.89	3.00	3.12	1.11	1.11
79	5	16	1.80	3.00	3.24	1.11	1.11
80	5	15	1.70	3.00	3.37	1.10	1.10
81	5	14	1.60	3.00	3.50	1.10	1.10
82	5	13	1.49	3.00	3.63	1.10	1.10
83	5	12	1.38	3.00	3.76	1.09	1.09
84	5	11	1.27	2.99	3.89	1.09	1.09
85	5	10	1.15	2.99	4.03	1.08	1.08
86	5	9	1.04	2.98	4.17	1.08	1.04
56	6	38	3.18	2.67	1.09	1.01	1.01
57	6	37	3.15	2.69	1.15	1.02	1.02
58	6	36	3.12	2.72	1.22	1.02	1.03
59	6	35	3.08	2.74	1.29	1.03	1.03
60	6	34	3.04	2.77	1.36	1.04	1.04
61	6	33	3.00	2.79	1.43	1.05	1.05
62	6	32	2.95	2.81	1.51	1.06	1.06
63	6	31	2.90	2.83	1.59	1.06	1.06
64	6	30	2.85	2.84	1.67	1.07	1.07
65	6	29	2.79	2.86	1.75	1.07	1.07
66	6	28	2.74	2.88	1.84	1.08	1.08
67	6	27	2.67	2.89	1.93	1.08	1.08
68	6	26	2.61	2.90	2.02	1.09	1.09
69	6	25	2.54	2.92	2.12	1.09	1.09
70	6	24	2.47	2.93	2.22	1.09	1.09
71	6	23	2.40	2.94	2.32	1.09	1.09
72	6	22	2.32	2.94	2.42	1.09	1.09
73	6	21	2.24	2.95	2.53	1.09	1.09
74	6	20	2.16	2.96	2.64	1.09	1.09
75	6	19	2.07	2.96	2.75	1.09	1.09
76	6	18	1.98	2.97	2.86	1.09	1.09
77	6	17	1.89	2.97	2.98	1.09	1.09
78	6	16	1.80	2.97	3.10	1.09	1.09
79	6	15	1.70	2.97	3.22	1.09	1.09
80	6	14	1.60	2.97	3.35	1.08	1.08
81	6	13	1.49	2.97	3.48	1.08	1.08
82	6	12	1.38	2.96	3.61	1.08	1.08
83	6	11	1.27	2.96	3.74	1.07	1.07
84	6	10	1.16	2.95	3.88	1.06	1.07

85	6	9	1.04	2.94	4.02	1.06	1.04
57	7	36	3.09	2.68	1.13	1.01	1.01
58	7	35	3.05	2.71	1.20	1.01	1.02
59	7	34	3.01	2.73	1.26	1.02	1.02
60	7	33	2.97	2.75	1.34	1.03	1.03
61	7	32	2.93	2.77	1.41	1.04	1.04
62	7	31	2.88	2.79	1.49	1.04	1.04
63	7	30	2.83	2.81	1.57	1.05	1.05
64	7	29	2.77	2.82	1.65	1.05	1.06
65	7	28	2.72	2.84	1.73	1.06	1.06
66	7	27	2.66	2.85	1.82	1.06	1.06
67	7	26	2.59	2.87	1.91	1.07	1.07
68	7	25	2.53	2.88	2.01	1.07	1.07
69	7	24	2.46	2.89	2.10	1.07	1.07
70	7	23	2.39	2.90	2.20	1.07	1.08
71	7	22	2.31	2.91	2.30	1.08	1.08
72	7	21	2.23	2.92	2.40	1.08	1.08
73	7	20	2.15	2.92	2.51	1.08	1.08
74	7	19	2.07	2.93	2.62	1.08	1.08
75	7	18	1.98	2.93	2.73	1.08	1.08
76	7	17	1.89	2.93	2.85	1.07	1.07
77	7	16	1.79	2.93	2.96	1.07	1.07
78	7	15	1.70	2.93	3.08	1.07	1.07
79	7	14	1.60	2.93	3.21	1.07	1.07
80	7	13	1.49	2.93	3.33	1.06	1.06
81	7	12	1.39	2.93	3.46	1.06	1.06
82	7	11	1.28	2.92	3.59	1.05	1.05
83	7	10	1.16	2.92	3.72	1.05	1.05
84	7	9	1.05	2.91	3.86	1.04	1.04
58	8	34	2.99	2.69	1.18	1.00	1.00
59	8	33	2.95	2.71	1.24	1.01	1.01
60	8	32	2.90	2.73	1.32	1.02	1.02
61	8	31	2.86	2.75	1.39	1.03	1.03
62	8	30	2.81	2.77	1.47	1.03	1.03
63	8	29	2.76	2.79	1.55	1.04	1.04
64	8	28	2.70	2.80	1.63	1.04	1.04
65	8	27	2.64	2.82	1.71	1.05	1.05
66	8	26	2.58	2.83	1.80	1.05	1.05
67	8	25	2.51	2.84	1.89	1.05	1.05
68	8	24	2.45	2.86	1.99	1.05	1.06
69	8	23	2.37	2.87	2.08	1.06	1.06
70	8	22	2.30	2.87	2.18	1.06	1.06
71	8	21	2.22	2.88	2.28	1.06	1.06
72	8	20	2.14	2.89	2.39	1.06	1.06
73	8	19	2.06	2.89	2.49	1.06	1.06
74	8	18	1.97	2.90	2.60	1.06	1.06
75	8	17	1.88	2.90	2.71	1.06	1.06
76	8	16	1.79	2.90	2.83	1.06	1.06
77	8	15	1.69	2.90	2.95	1.05	1.05
78	8	14	1.60	2.90	3.07	1.05	1.05
79	8	13	1.49	2.90	3.19	1.05	1.05
80	8	12	1.39	2.89	3.31	1.04	1.04
81	8	11	1.28	2.89	3.44	1.04	1.04
82	8	10	1.17	2.88	3.57	1.03	1.03
83	8	9	1.05	2.88	3.71	1.03	1.03
59	9	32	2.88	2.70	1.23	1.00	1.00

60	9	31	2.84	2.72	1.30	1.01	1.01
61	9	30	2.79	2.74	1.37	1.01	1.01
62	9	29	2.74	2.75	1.45	1.02	1.02
63	9	28	2.68	2.77	1.53	1.02	1.02
64	9	27	2.62	2.78	1.61	1.03	1.03
65	9	26	2.56	2.80	1.70	1.03	1.03
66	9	25	2.50	2.81	1.78	1.03	1.04
67	9	24	2.43	2.82	1.87	1.04	1.04
68	9	23	2.36	2.83	1.97	1.04	1.04
69	9	22	2.29	2.84	2.06	1.04	1.04
70	9	21	2.21	2.85	2.16	1.04	1.04
71	9	20	2.14	2.85	2.26	1.04	1.04
72	9	19	2.05	2.86	2.37	1.04	1.04
73	9	18	1.97	2.86	2.47	1.04	1.04
74	9	17	1.88	2.86	2.58	1.04	1.04
75	9	16	1.79	2.86	2.70	1.04	1.04
76	9	15	1.69	2.87	2.81	1.04	1.04
77	9	14	1.60	2.86	2.93	1.03	1.03
78	9	13	1.49	2.86	3.05	1.03	1.03
79	9	12	1.39	2.86	3.17	1.03	1.03
80	9	11	1.28	2.85	3.30	1.02	1.02
81	9	10	1.17	2.85	3.42	1.02	1.02
82	9	9	1.06	2.84	3.56	1.01	1.01
61	10	29	2.72	2.72	1.35	1.00	1.00
62	10	28	2.66	2.73	1.43	1.01	1.01
63	10	27	2.61	2.75	1.51	1.01	1.01
64	10	26	2.55	2.76	1.59	1.01	1.01
65	10	25	2.49	2.77	1.68	1.02	1.02
66	10	24	2.42	2.78	1.77	1.02	1.02
67	10	23	2.35	2.79	1.86	1.02	1.02
68	10	22	2.28	2.80	1.95	1.02	1.02
69	10	21	2.21	2.81	2.05	1.03	1.03
70	10	20	2.13	2.82	2.14	1.03	1.03
71	10	19	2.05	2.82	2.25	1.03	1.03
72	10	18	1.96	2.83	2.35	1.03	1.03
73	10	17	1.88	2.83	2.46	1.02	1.02
74	10	16	1.79	2.83	2.57	1.02	1.02
75	10	15	1.69	2.83	2.68	1.02	1.02
76	10	14	1.60	2.83	2.79	1.02	1.02
77	10	13	1.50	2.83	2.91	1.01	1.01
78	10	12	1.39	2.82	3.03	1.01	1.01
79	10	11	1.29	2.82	3.15	1.01	1.01
64	11	25	2.47	2.74	1.57	1.00	1.00
65	11	24	2.41	2.75	1.66	1.00	1.00
66	11	23	2.34	2.76	1.75	1.01	1.01
67	11	22	2.27	2.77	1.84	1.01	1.01
68	11	21	2.20	2.77	1.93	1.01	1.01
69	11	20	2.12	2.78	2.03	1.01	1.01
70	11	19	2.04	2.79	2.13	1.01	1.01
71	11	18	1.96	2.79	2.23	1.01	1.01
72	11	17	1.87	2.79	2.33	1.01	1.01
73	11	16	1.78	2.79	2.44	1.01	1.01
74	11	15	1.69	2.79	2.55	1.00	1.00
75	11	14	1.60	2.79	2.66	1.00	1.00

Aceste date au fost reprezentate grafic cu ajutorul programului Slide Write Plus.

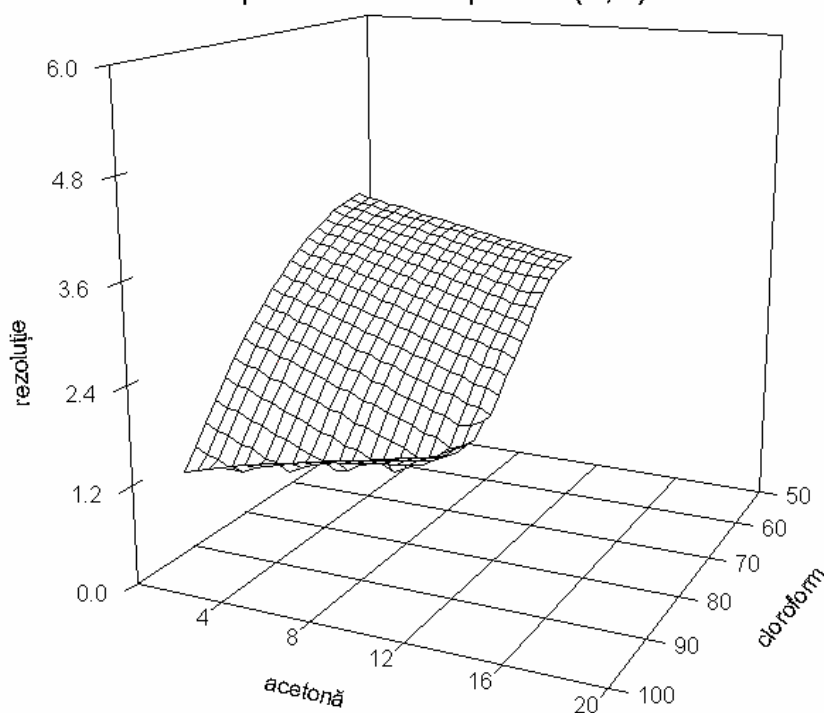
Discuții:

1. Suprafața $R_Z(1,2)$ ne arată o bună separare între primele două picuri de pe placă, rezoluția variind de la 1 la 3,6 semn că separarea celor două picuri se pretează la optimizare.

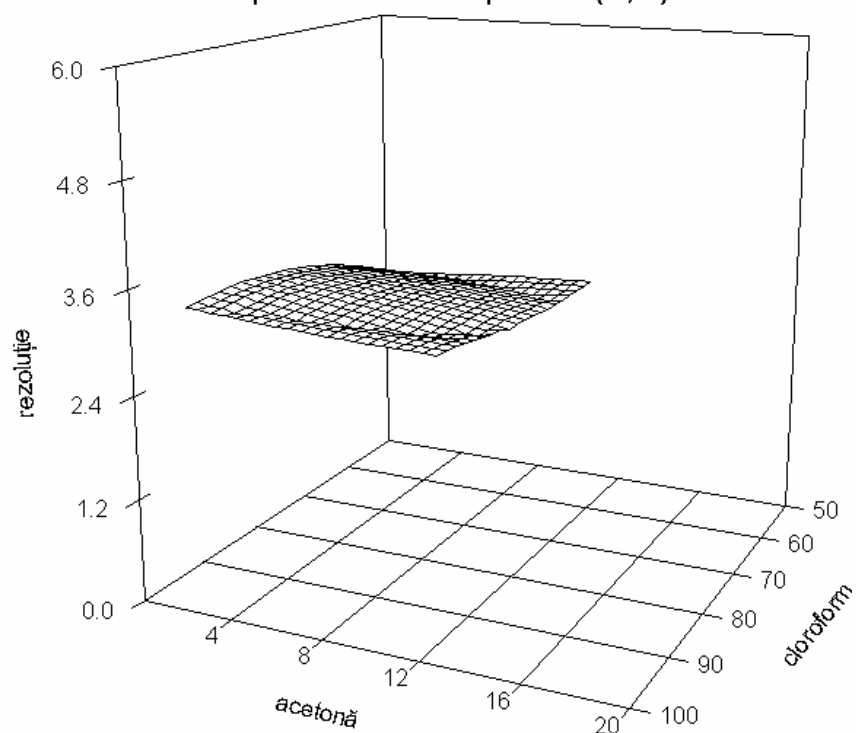
2. Suprafața $R_Z(2,3)$ ne arată că rezoluția variază de la 2,5 la 3, deci variația nu este mare în raport cu compoziția fazei mobile, așa încât separarea este avantajoasă în orice compoziție a fazei mobile formate cu cei trei solvenți.

3. Suprafața $R_Z(3,4)$ ne arată că rezoluția variază de la 1 la 5, deci o foarte bună variație, se pretează la optimizare, variază exact invers cu rezoluția între primele 2 picuri.

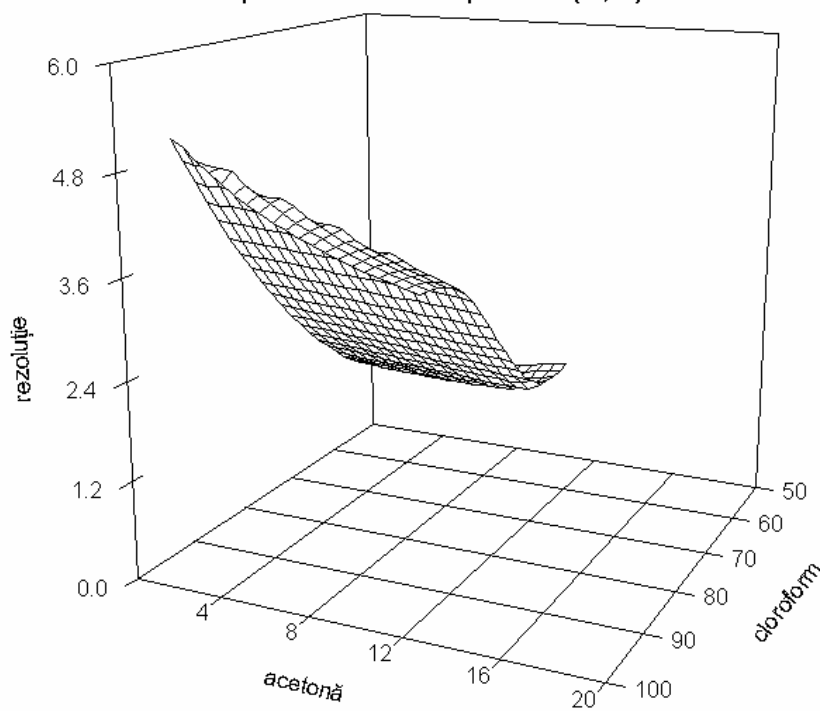
Supr. de rezoluție supraunitară perechea de picuri (1,2)



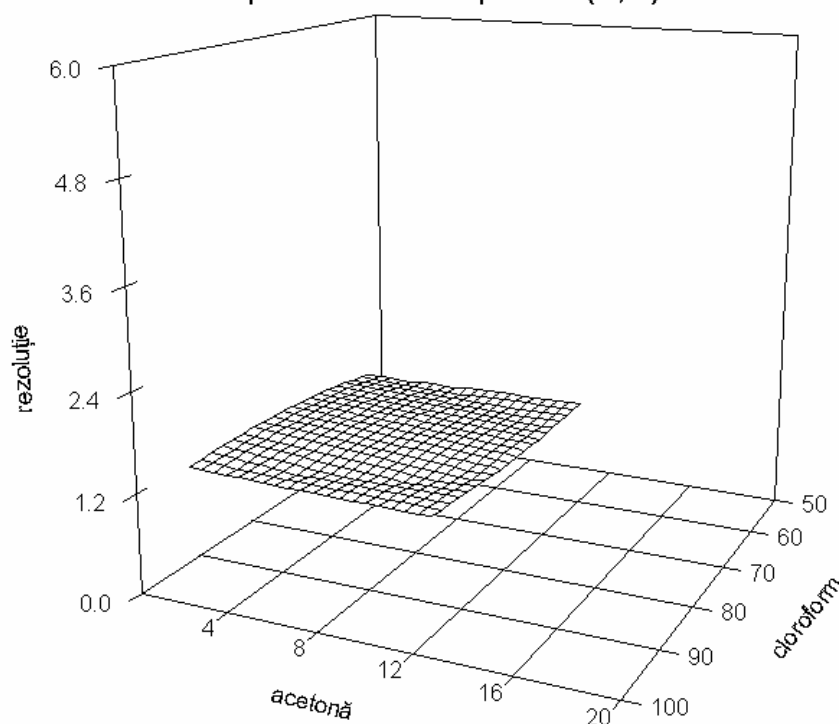
Supr. de rezoluție supraunitară perechea de picuri (2,3)



Supr. de rezoluție supraunitară perechea de picuri (3,4)



Supr. de rezoluție supraunitară perechea de picuri (4,5)



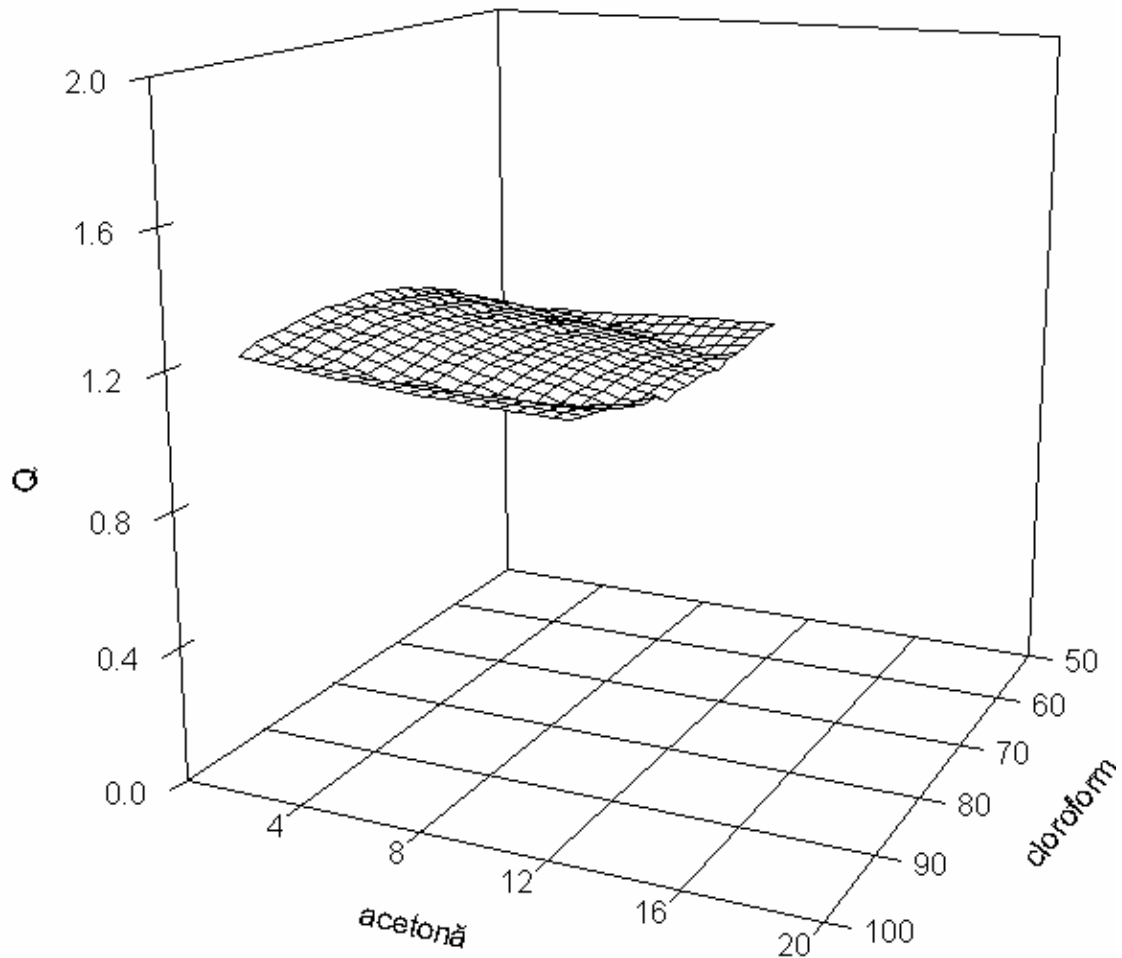
4. Suprafața $R_Z(4,5)$ ne arată că rezoluția variază în vecinătatea lui 1, deci o variație foarte mică, care corelată cu valoarea rezoluției mică (≈ 1) ne dă informația că picurile 4 și 5 se separă foarte greu în amestecul de solvenți considerat și nu se pretează la optimizare.

5. Suprafața ce reprezintă pe Q condensează informațiile prezentate de diagramele 1-4, ea referindu-se doar la separarea ansamblului și nu la separările individuale, așa cum o fac suprafețele $R_Z(1,2)$, $R_Z(2,3)$, $R_Z(3,4)$, $R_Z(4,5)$.

Deși optimizarea amestecului în ansamblu este împiedecată de perechea de picuri (4,5), după cum se observă din figură ea se poate face cu oarecare succes.

Suprafața

Q>1



Un optim poate fi ales de pe această suprafață, așa cum sugerează modelul cu 6 termeni ca fiind (79:0:21).

★ B.2.a.SISEC

Datele de intrare au fost introduse în fișierul DATA.IN al cărui conținut (fișier ASCII) este prezentat mai jos:

{DATA.IN}		6.32	0.30
2:4:1:3:5		6.46	0.32
CHCl ₃ :i-PrOH:Me ₂ O		2	
1		10:10:80	
30:30:30		L=6.88	
L=6.88		1	w
1	w	4.92	0.37
5.62	0.39	5.42	0.37
5.95	0.38	5.99	0.39
6.12	0.25	5.56	0.49

5.99	0.32			2.91	0.43
3				4.52	0.47
10:80:10				5.60	0.40
L=6.99				5.97	0.42
l	w			6.35	0.36
5.90	0.39			6	
5.35	0.49			50:50:0	
6.00	0.28			L=7.39	
5.91	0.32			l	w
6.15	0.35			6.07	0.44
4				6.30	0.42
80:10:10				6.79	0.38
L=6.97				6.87	0.33
l	w			7.03	0.29
3.38	0.41			7	
3.84	0.37			0:50:50	
4.67	0.22			L=7.64	
5.49	0.28			l	w
5.77	0.28			5.91	0.51
5				6.47	0.42
50:0:50				6.64	0.32
L=7.72				6.99	0.36
l	w			7.06	0.47

Acestea au constituit datele de intrare la programul RZ-REZ7.PAS care a furnizat ca date de ieşire 2 fişiere ASCII cuprinzând tabelat:

FR: fracţiile molare ale amestecurilor de solvenţi

REZ: rezoluţiile corespunzătoare calculate pe baza distanţelor de migrare l şi a grosimilor petelor w:

{FR}

0.3333333333333333	0.3333333333333333	0.3333333333333333
0.1000000000000000	0.1000000000000000	0.8000000000000000
0.1000000000000000	0.8000000000000000	0.1000000000000000
0.8000000000000000	0.1000000000000000	0.1000000000000000
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.5000000000000000

{REZ}

0.857	1.351	1.250	1.179	3.578	0.535	1.204
0.540	0.326	0.028	2.814	2.483	1.225	0.459
0.727	0.977	0.300	3.280	0.902	0.225	1.029
0.452	0.000	0.476	1.000	0.974	0.516	0.169

Aceste 2 fişiere au constituit datele de intrare pentru programul RZ-COEF7.PAS care a furnizat coeficienţii pentru modelul:

$$R_Z = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_2 x_3 + a_7 x_1 x_2 x_3$$

pentru fiecare din cele 4 perechi de picuri, rezultate prezentate în tabelul din fișierul COEF2:

{COEF2}

0.540918	1.854704	0.513561	-2.651245	0.079469	12.203041	-31.9370
3.681612	-0.281388	-0.378245	-1.900449	3.155265	3.325265	-26.3580
6.055551	0.670622	1.541051	-12.552347	-0.307347	-11.585204	18.5590
1.168184	0.634969	-0.444031	-1.542306	0.294122	2.447694	-3.6270

Exprimând matematic comportarea la separare, ecuațiile găsite pentru fiecare pereche de picuri sunt:

$$R_Z = -0,540x_1 + 1,854x_2 + 0,513x_3 - 2,651x_1x_2 + 0,079x_1x_3 + 12,203x_2x_3 - 31,937x_1x_2x_3$$

$$R_Z = 3,681x_1 - 0,281x_2 - 0,378x_3 - 1,900x_1x_2 + 3,155x_1x_3 + 3,325x_2x_3 - 26,358x_1x_2x_3$$

$$R_Z = 6,055x_1 + 0,670x_2 + 1,541x_3 - 12,552x_1x_2 - 0,307x_1x_3 - 11,585x_2x_3 + 18,559x_1x_2x_3$$

$$R_Z = 1,16x_1 + 0,634x_2 - 0,444x_3 - 1,542x_1x_2 + 0,294x_1x_3 + 2,447x_2x_3 - 3,627x_1x_2x_3$$

Rezultatele (COEF2) au fost prelucrate în vederea determinării compozițiilor pentru care $R_Z \geq 1$ și a maximului pentru rezoluție cu ajutorul programului RZ-MAX7.PAS.

Acesta a listat toate compozițiile pentru care coeficientul de calitate Q este $Q \geq 1$ în fișierul REZ.OUT , fișier ASCII cu următoarea structură (TAB separator):

X ₁	X ₂	X ₃	R _Z (1,2)	R _Z (2,3)	R _Z (3,4)	R _Z (4,5)	Q
----------------	----------------	----------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---

al cărui conținut este prezentat în continuare:

{REZ.OUT}

53	0	47	3.57	2.60	1.05	1.02	1.020
54	0	46	3.56	2.64	1.10	1.03	1.035
55	0	45	3.55	2.68	1.16	1.05	1.048
56	0	44	3.54	2.71	1.21	1.06	1.062
57	0	43	3.52	2.75	1.27	1.07	1.075
58	0	42	3.50	2.79	1.34	1.09	1.087
59	0	41	3.48	2.82	1.40	1.10	1.099
60	0	40	3.46	2.86	1.47	1.11	1.111
61	0	39	3.43	2.89	1.54	1.12	1.122
62	0	38	3.41	2.92	1.61	1.13	1.132
63	0	37	3.38	2.95	1.68	1.14	1.142
64	0	36	3.34	2.99	1.76	1.15	1.152
65	0	35	3.31	3.02	1.84	1.16	1.161
66	0	34	3.27	3.05	1.92	1.17	1.169
67	0	33	3.23	3.08	2.00	1.18	1.177
68	0	32	3.19	3.11	2.09	1.18	1.185
69	0	31	3.14	3.13	2.18	1.19	1.192
70	0	30	3.10	3.16	2.27	1.20	1.199
71	0	29	3.05	3.19	2.36	1.20	1.205
72	0	28	2.99	3.22	2.46	1.21	1.210
73	0	27	2.94	3.24	2.55	1.22	1.215
74	0	26	2.88	3.27	2.65	1.22	1.220
75	0	25	2.82	3.29	2.75	1.22	1.224
76	0	24	2.76	3.31	2.86	1.23	1.228
77	0	23	2.70	3.34	2.97	1.23	1.231
78	0	22	2.63	3.36	3.07	1.23	1.234
79	0	21	2.56	3.38	3.19	1.24	1.236
80	0	20	2.49	3.40	3.30	1.24	1.237
81	0	19	2.41	3.42	3.41	1.24	1.239
82	0	18	2.34	3.44	3.53	1.24	1.239
83	0	17	2.26	3.46	3.65	1.24	1.239
84	0	16	2.18	3.48	3.78	1.24	1.239
85	0	15	2.09	3.50	3.90	1.24	1.238
86	0	14	2.01	3.51	4.03	1.24	1.237
87	0	13	1.92	3.53	4.16	1.24	1.235
88	0	12	1.83	3.55	4.29	1.23	1.233
89	0	11	1.73	3.56	4.42	1.23	1.230
90	0	10	1.64	3.57	4.56	1.23	1.227
91	0	9	1.54	3.59	4.70	1.22	1.224
92	0	8	1.44	3.60	4.84	1.22	1.219
93	0	7	1.33	3.61	4.99	1.21	1.215
94	0	6	1.23	3.63	5.13	1.21	1.210
95	0	5	1.12	3.64	5.28	1.20	1.119
96	0	4	1.01	3.65	5.43	1.20	1.008
53	1	46	3.43	2.53	1.08	1.00	1.002
54	1	45	3.42	2.56	1.13	1.02	1.016
55	1	44	3.40	2.60	1.19	1.03	1.030
56	1	43	3.39	2.64	1.24	1.04	1.043
57	1	42	3.37	2.67	1.30	1.06	1.055
58	1	41	3.35	2.71	1.37	1.07	1.068
59	1	40	3.33	2.74	1.43	1.08	1.079
60	1	39	3.31	2.78	1.50	1.09	1.090
61	1	38	3.28	2.81	1.57	1.10	1.101
62	1	37	3.25	2.84	1.64	1.11	1.111
63	1	36	3.22	2.87	1.71	1.12	1.121
64	1	35	3.19	2.91	1.79	1.13	1.130

65	1	34	3.15	2.94	1.86	1.14	1.139
66	1	33	3.12	2.97	1.95	1.15	1.147
67	1	32	3.08	3.00	2.03	1.15	1.155
68	1	31	3.03	3.03	2.11	1.16	1.162
69	1	30	2.99	3.05	2.20	1.17	1.169
70	1	29	2.94	3.08	2.29	1.17	1.175
71	1	28	2.89	3.11	2.38	1.18	1.181
72	1	27	2.84	3.14	2.48	1.19	1.186
73	1	26	2.78	3.16	2.57	1.19	1.191
74	1	25	2.73	3.19	2.67	1.20	1.195
75	1	24	2.67	3.21	2.77	1.20	1.199
76	1	23	2.61	3.24	2.87	1.20	1.203
77	1	22	2.54	3.26	2.98	1.21	1.205
78	1	21	2.47	3.28	3.09	1.21	1.208
79	1	20	2.41	3.31	3.20	1.21	1.210
80	1	19	2.33	3.33	3.31	1.21	1.211
81	1	18	2.26	3.35	3.42	1.21	1.212
82	1	17	2.18	3.37	3.54	1.21	1.213
83	1	16	2.11	3.39	3.66	1.21	1.213
84	1	15	2.03	3.41	3.78	1.21	1.212
85	1	14	1.94	3.43	3.91	1.21	1.211
86	1	13	1.86	3.44	4.03	1.21	1.210
87	1	12	1.77	3.46	4.16	1.21	1.208
88	1	11	1.68	3.48	4.29	1.21	1.206
89	1	10	1.59	3.49	4.42	1.20	1.203
90	1	9	1.49	3.51	4.56	1.20	1.199
91	1	8	1.39	3.53	4.70	1.20	1.196
92	1	7	1.29	3.54	4.84	1.19	1.191
93	1	6	1.19	3.55	4.98	1.19	1.187
94	1	5	1.09	3.57	5.12	1.18	1.086
55	2	43	3.26	2.52	1.21	1.01	1.012
56	2	42	3.25	2.56	1.27	1.02	1.024
57	2	41	3.23	2.60	1.33	1.04	1.036
58	2	40	3.21	2.63	1.39	1.05	1.048
59	2	39	3.19	2.67	1.46	1.06	1.059
60	2	38	3.16	2.70	1.52	1.07	1.070
61	2	37	3.14	2.73	1.59	1.08	1.080
62	2	36	3.11	2.76	1.66	1.09	1.090
63	2	35	3.07	2.80	1.73	1.10	1.100
64	2	34	3.04	2.83	1.81	1.11	1.108
65	2	33	3.00	2.86	1.89	1.12	1.117
66	2	32	2.97	2.89	1.97	1.12	1.125
67	2	31	2.93	2.92	2.05	1.13	1.132
68	2	30	2.88	2.95	2.13	1.14	1.139
69	2	29	2.84	2.98	2.22	1.15	1.146
70	2	28	2.79	3.01	2.31	1.15	1.152
71	2	27	2.74	3.03	2.40	1.16	1.157
72	2	26	2.69	3.06	2.49	1.16	1.162
73	2	25	2.63	3.09	2.59	1.17	1.167
74	2	24	2.58	3.11	2.69	1.17	1.171
75	2	23	2.52	3.14	2.79	1.17	1.175
76	2	22	2.45	3.16	2.89	1.18	1.178
77	2	21	2.39	3.19	2.99	1.18	1.181
78	2	20	2.32	3.21	3.10	1.18	1.183
79	2	19	2.26	3.23	3.21	1.18	1.184
80	2	18	2.19	3.26	3.32	1.19	1.186

81	2	17	2.11	3.28	3.43	1.19	1.187
82	2	16	2.04	3.30	3.55	1.19	1.187
83	2	15	1.96	3.32	3.67	1.19	1.187
84	2	14	1.88	3.34	3.79	1.19	1.186
85	2	13	1.80	3.36	3.91	1.18	1.185
86	2	12	1.71	3.38	4.03	1.18	1.183
87	2	11	1.62	3.40	4.16	1.18	1.181
88	2	10	1.54	3.42	4.29	1.18	1.179
89	2	9	1.44	3.43	4.42	1.18	1.176
90	2	8	1.35	3.45	4.55	1.17	1.172
91	2	7	1.25	3.47	4.69	1.17	1.168
92	2	6	1.16	3.48	4.83	1.16	1.155
93	2	5	1.05	3.50	4.97	1.16	1.054
56	3	41	3.11	2.49	1.30	1.01	1.006
57	3	40	3.09	2.52	1.36	1.02	1.018
58	3	39	3.07	2.56	1.42	1.03	1.029
59	3	38	3.05	2.59	1.48	1.04	1.040
60	3	37	3.02	2.62	1.55	1.05	1.050
61	3	36	2.99	2.66	1.61	1.06	1.060
62	3	35	2.96	2.69	1.68	1.07	1.070
63	3	34	2.93	2.72	1.76	1.08	1.079
64	3	33	2.90	2.75	1.83	1.09	1.087
65	3	32	2.86	2.78	1.91	1.10	1.096
66	3	31	2.82	2.81	1.99	1.10	1.103
67	3	30	2.78	2.84	2.07	1.11	1.110
68	3	29	2.74	2.87	2.15	1.12	1.117
69	3	28	2.69	2.90	2.24	1.12	1.123
70	3	27	2.64	2.93	2.32	1.13	1.129
71	3	26	2.59	2.96	2.41	1.13	1.134
72	3	25	2.54	2.99	2.51	1.14	1.139
73	3	24	2.49	3.01	2.60	1.14	1.143
74	3	23	2.43	3.04	2.70	1.15	1.147
75	3	22	2.37	3.07	2.80	1.15	1.151
76	3	21	2.31	3.09	2.90	1.15	1.154
77	3	20	2.25	3.12	3.00	1.16	1.156
78	3	19	2.18	3.14	3.11	1.16	1.158
79	3	18	2.11	3.16	3.21	1.16	1.160
80	3	17	2.04	3.19	3.32	1.16	1.161
81	3	16	1.97	3.21	3.44	1.16	1.161
82	3	15	1.89	3.23	3.55	1.16	1.161
83	3	14	1.82	3.25	3.67	1.16	1.161
84	3	13	1.74	3.28	3.79	1.16	1.160
85	3	12	1.66	3.30	3.91	1.16	1.159
86	3	11	1.57	3.32	4.03	1.16	1.157
87	3	10	1.49	3.34	4.15	1.16	1.155
88	3	9	1.40	3.36	4.28	1.15	1.152
89	3	8	1.31	3.38	4.41	1.15	1.149
90	3	7	1.22	3.39	4.54	1.15	1.146
91	3	6	1.12	3.41	4.68	1.14	1.120
92	3	5	1.02	3.43	4.81	1.14	1.023
58	4	38	2.93	2.48	1.44	1.01	1.010
59	4	37	2.91	2.52	1.50	1.02	1.021
60	4	36	2.88	2.55	1.57	1.03	1.031
61	4	35	2.85	2.58	1.63	1.04	1.041
62	4	34	2.82	2.62	1.70	1.05	1.050
63	4	33	2.79	2.65	1.78	1.06	1.059

64	4	32	2.76	2.68	1.85	1.07	1.067
65	4	31	2.72	2.71	1.93	1.07	1.075
66	4	30	2.68	2.74	2.00	1.08	1.082
67	4	29	2.64	2.77	2.08	1.09	1.089
68	4	28	2.59	2.80	2.17	1.10	1.095
69	4	27	2.55	2.83	2.25	1.10	1.101
70	4	26	2.50	2.86	2.34	1.11	1.107
71	4	25	2.45	2.89	2.43	1.11	1.112
72	4	24	2.40	2.92	2.52	1.12	1.116
73	4	23	2.34	2.94	2.61	1.12	1.120
74	4	22	2.29	2.97	2.71	1.12	1.124
75	4	21	2.23	3.00	2.81	1.13	1.127
76	4	20	2.17	3.02	2.91	1.13	1.130
77	4	19	2.11	3.05	3.01	1.13	1.132
78	4	18	2.04	3.07	3.11	1.13	1.134
79	4	17	1.97	3.10	3.22	1.14	1.135
80	4	16	1.90	3.12	3.33	1.14	1.136
81	4	15	1.83	3.15	3.44	1.14	1.137
82	4	14	1.76	3.17	3.55	1.14	1.137
83	4	13	1.68	3.19	3.66	1.14	1.136
84	4	12	1.60	3.22	3.78	1.14	1.135
85	4	11	1.52	3.24	3.90	1.13	1.134
86	4	10	1.44	3.26	4.02	1.13	1.132
87	4	9	1.35	3.28	4.15	1.13	1.129
88	4	8	1.27	3.30	4.27	1.13	1.127
89	4	7	1.18	3.32	4.40	1.12	1.123
90	4	6	1.09	3.34	4.53	1.12	1.087
59	5	36	2.77	2.45	1.52	1.00	1.002
60	5	35	2.75	2.48	1.59	1.01	1.012
61	5	34	2.72	2.52	1.65	1.02	1.021
62	5	33	2.69	2.55	1.72	1.03	1.030
63	5	32	2.65	2.58	1.79	1.04	1.039
64	5	31	2.62	2.61	1.87	1.05	1.047
65	5	30	2.58	2.64	1.94	1.05	1.054
66	5	29	2.54	2.67	2.02	1.06	1.061
67	5	28	2.50	2.70	2.10	1.07	1.068
68	5	27	2.46	2.73	2.18	1.07	1.074
69	5	26	2.41	2.76	2.26	1.08	1.080
70	5	25	2.36	2.79	2.35	1.08	1.085
71	5	24	2.31	2.82	2.44	1.09	1.090
72	5	23	2.26	2.85	2.53	1.09	1.094
73	5	22	2.21	2.88	2.62	1.10	1.098
74	5	21	2.15	2.91	2.71	1.10	1.101
75	5	20	2.09	2.93	2.81	1.10	1.104
76	5	19	2.03	2.96	2.91	1.11	1.107
77	5	18	1.97	2.99	3.01	1.11	1.109
78	5	17	1.91	3.01	3.11	1.11	1.110
79	5	16	1.84	3.04	3.22	1.11	1.111
80	5	15	1.77	3.06	3.33	1.11	1.112
81	5	14	1.70	3.09	3.44	1.11	1.112
82	5	13	1.63	3.11	3.55	1.11	1.112
83	5	12	1.55	3.14	3.66	1.11	1.112
84	5	11	1.47	3.16	3.78	1.11	1.110
85	5	10	1.39	3.18	3.89	1.11	1.109
86	5	9	1.31	3.21	4.01	1.11	1.107
87	5	8	1.23	3.23	4.14	1.10	1.104

88	5	7	1.14	3.25	4.26	1.10	1.101
89	5	6	1.05	3.27	4.39	1.10	1.054
61	6	33	2.59	2.45	1.67	1.00	1.002
62	6	32	2.55	2.48	1.74	1.01	1.011
63	6	31	2.52	2.51	1.81	1.02	1.019
64	6	30	2.49	2.54	1.88	1.03	1.027
65	6	29	2.45	2.58	1.95	1.03	1.034
66	6	28	2.41	2.61	2.03	1.04	1.041
67	6	27	2.37	2.64	2.11	1.05	1.047
68	6	26	2.32	2.67	2.19	1.05	1.053
69	6	25	2.28	2.70	2.27	1.06	1.058
70	6	24	2.23	2.73	2.36	1.06	1.063
71	6	23	2.18	2.76	2.45	1.07	1.068
72	6	22	2.13	2.79	2.53	1.07	1.072
73	6	21	2.08	2.82	2.63	1.08	1.076
74	6	20	2.02	2.84	2.72	1.08	1.079
75	6	19	1.96	2.87	2.81	1.08	1.082
76	6	18	1.90	2.90	2.91	1.08	1.084
77	6	17	1.84	2.93	3.01	1.09	1.086
78	6	16	1.78	2.95	3.11	1.09	1.087
79	6	15	1.71	2.98	3.22	1.09	1.088
80	6	14	1.64	3.01	3.32	1.09	1.089
81	6	13	1.57	3.03	3.43	1.09	1.089
82	6	12	1.50	3.06	3.54	1.09	1.088
83	6	11	1.42	3.08	3.65	1.09	1.088
84	6	10	1.35	3.11	3.77	1.09	1.086
85	6	9	1.27	3.13	3.88	1.08	1.085
86	6	8	1.19	3.16	4.00	1.08	1.082
87	6	7	1.11	3.18	4.12	1.08	1.080
88	6	6	1.02	3.20	4.24	1.08	1.022
64	7	29	2.36	2.48	1.89	1.01	1.007
65	7	28	2.32	2.51	1.97	1.01	1.014
66	7	27	2.28	2.54	2.04	1.02	1.021
67	7	26	2.24	2.57	2.12	1.03	1.027
68	7	25	2.20	2.61	2.20	1.03	1.032
69	7	24	2.15	2.64	2.28	1.04	1.038
70	7	23	2.10	2.67	2.36	1.04	1.042
71	7	22	2.05	2.70	2.45	1.05	1.047
72	7	21	2.00	2.73	2.54	1.05	1.051
73	7	20	1.95	2.76	2.63	1.05	1.054
74	7	19	1.89	2.78	2.72	1.06	1.057
75	7	18	1.84	2.81	2.81	1.06	1.060
76	7	17	1.78	2.84	2.91	1.06	1.062
77	7	16	1.71	2.87	3.01	1.06	1.063
78	7	15	1.65	2.90	3.11	1.06	1.065
79	7	14	1.59	2.93	3.21	1.07	1.065

80	7	13	1.52	2.95	3.32	1.07	1.066
81	7	12	1.45	2.98	3.42	1.07	1.066
82	7	11	1.38	3.01	3.53	1.07	1.065
83	7	10	1.30	3.03	3.64	1.06	1.064
84	7	9	1.23	3.06	3.75	1.06	1.063
85	7	8	1.15	3.08	3.87	1.06	1.061
86	7	7	1.07	3.11	3.99	1.06	1.059
66	8	26	2.16	2.48	2.05	1.00	1.001
67	8	25	2.11	2.51	2.13	1.01	1.007
68	8	24	2.07	2.55	2.20	1.01	1.012
69	8	23	2.03	2.58	2.28	1.02	1.017
70	8	22	1.98	2.61	2.37	1.02	1.022
71	8	21	1.93	2.64	2.45	1.03	1.026
72	8	20	1.88	2.67	2.54	1.03	1.030
73	8	19	1.83	2.70	2.63	1.03	1.033
74	8	18	1.77	2.73	2.72	1.04	1.036
75	8	17	1.71	2.76	2.81	1.04	1.038
76	8	16	1.65	2.79	2.91	1.04	1.040
77	8	15	1.59	2.82	3.00	1.04	1.041
78	8	14	1.53	2.85	3.10	1.04	1.042
79	8	13	1.47	2.87	3.20	1.04	1.043
80	8	12	1.40	2.90	3.31	1.04	1.043
81	8	11	1.33	2.93	3.41	1.04	1.043
82	8	10	1.26	2.96	3.52	1.04	1.042
83	8	9	1.19	2.99	3.63	1.04	1.041
84	8	8	1.11	3.01	3.74	1.04	1.040
85	8	7	1.04	3.04	3.85	1.04	1.038
70	9	21	1.86	2.55	2.37	1.00	1.002
71	9	20	1.81	2.58	2.45	1.01	1.006
72	9	19	1.76	2.61	2.54	1.01	1.009
73	9	18	1.71	2.65	2.63	1.01	1.012
74	9	17	1.65	2.68	2.72	1.01	1.015
75	9	16	1.60	2.71	2.81	1.02	1.017
76	9	15	1.54	2.74	2.90	1.02	1.019
77	9	14	1.48	2.77	3.00	1.02	1.020
78	9	13	1.42	2.80	3.09	1.02	1.021
79	9	12	1.35	2.83	3.19	1.02	1.021
80	9	11	1.29	2.86	3.29	1.02	1.021
81	9	10	1.22	2.89	3.40	1.02	1.021
82	9	9	1.15	2.92	3.50	1.02	1.020
83	9	8	1.08	2.94	3.61	1.02	1.019
84	9	7	1.01	2.97	3.72	1.02	1.006
79	10	11	1.24	2.78	3.18	1.00	1.000

Aceste date au fost reprezentate grafic cu ajutorul programului Slide Write Plus.

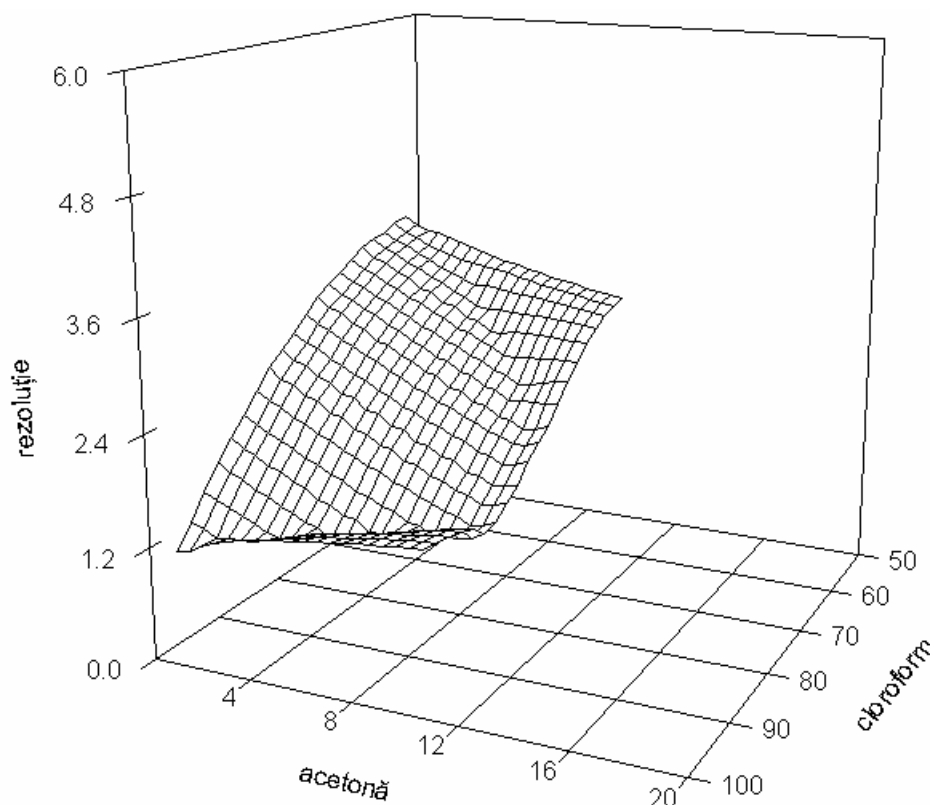
Discuții:

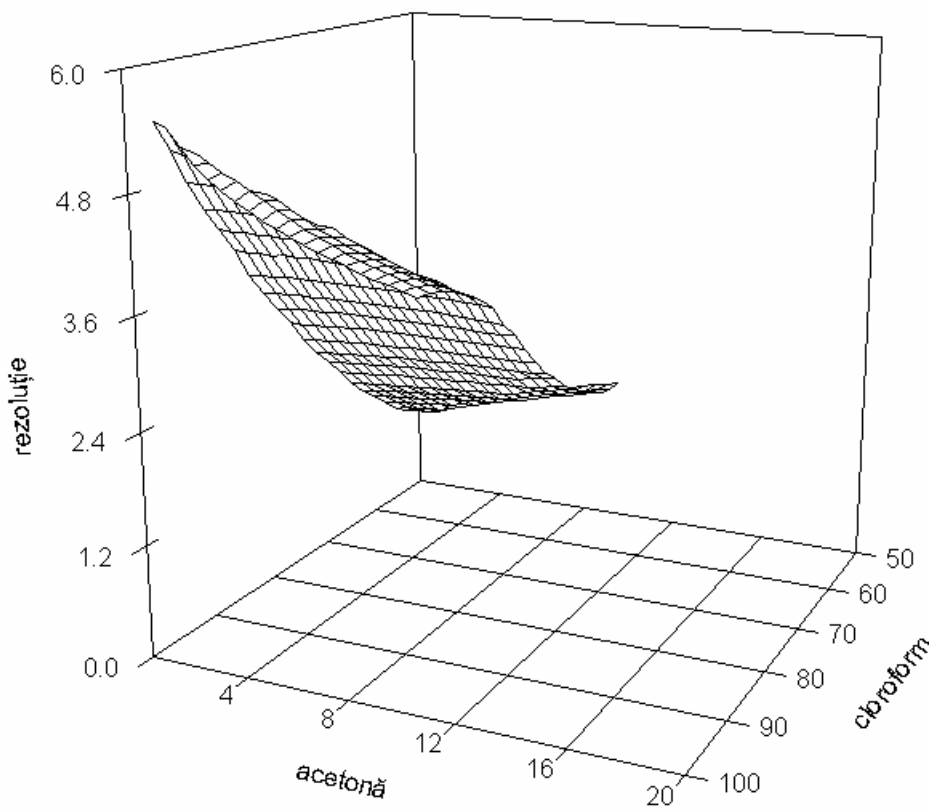
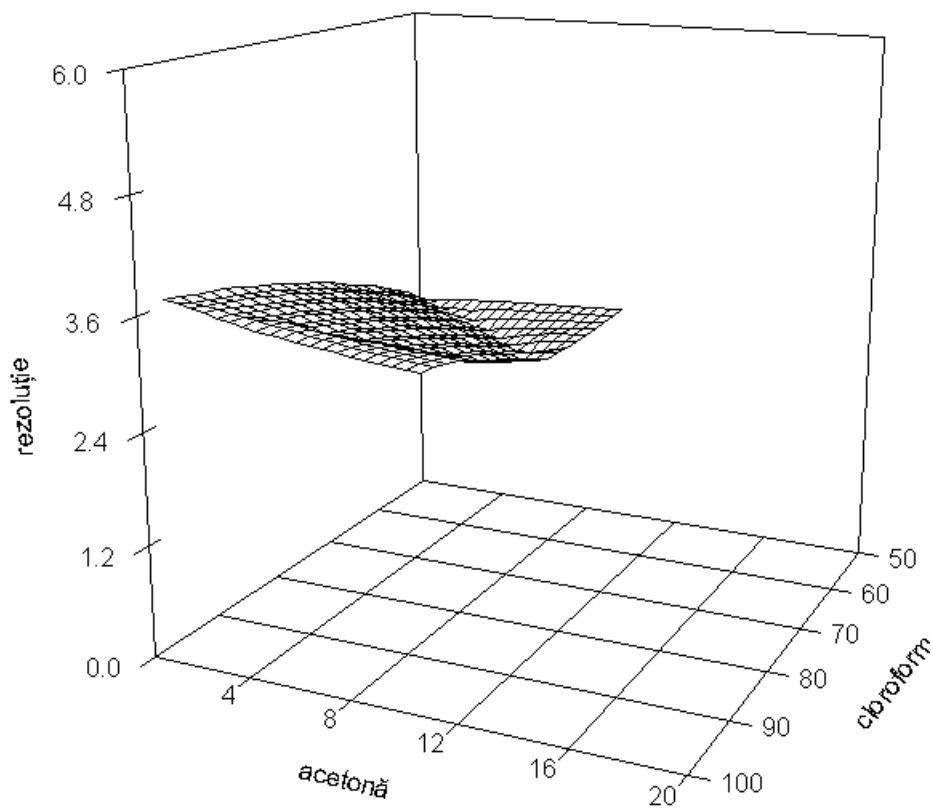
1. Suprafața $R_Z(1,2)$ ne arată o bună separare între primele două picuri de pe placă, rezoluția variind de la 1 la 3,6 semn că separarea celor două picuri se pretează la optimizare.

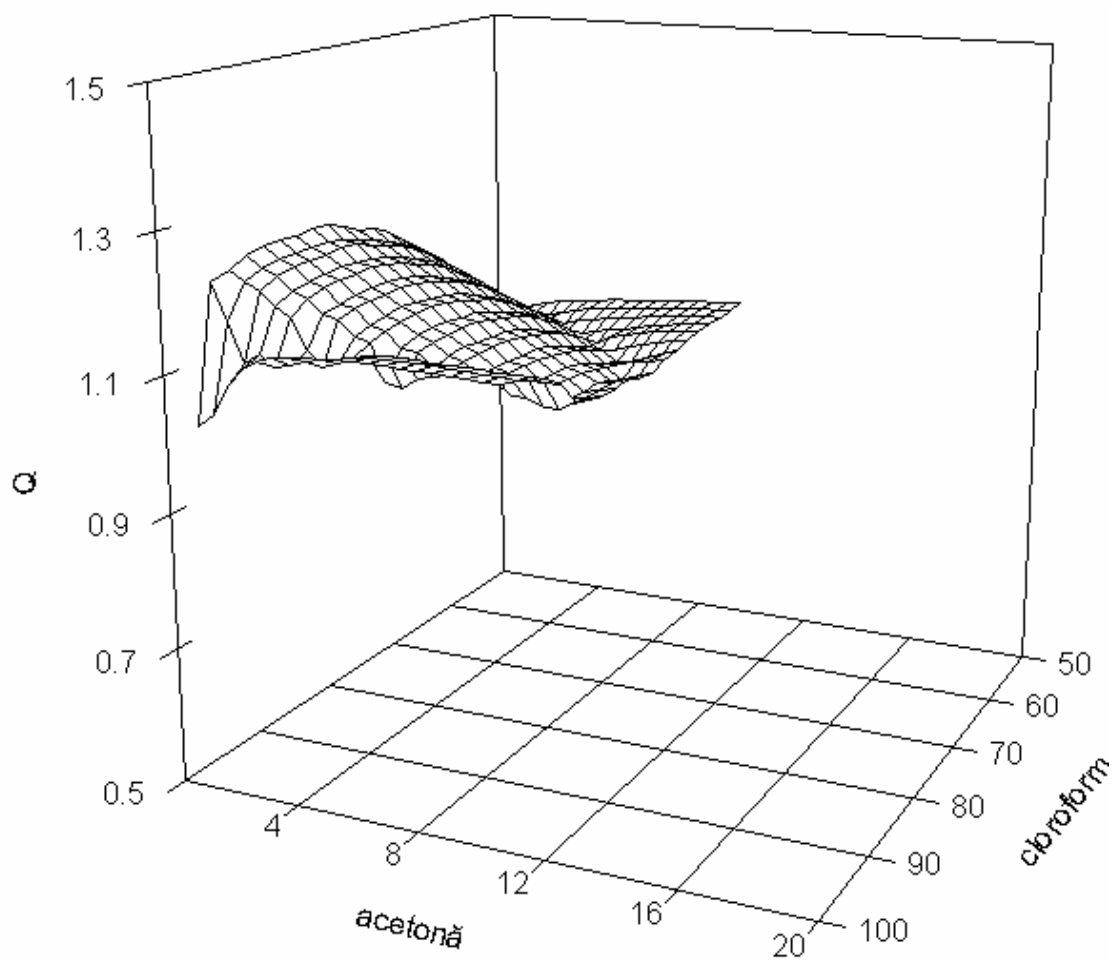
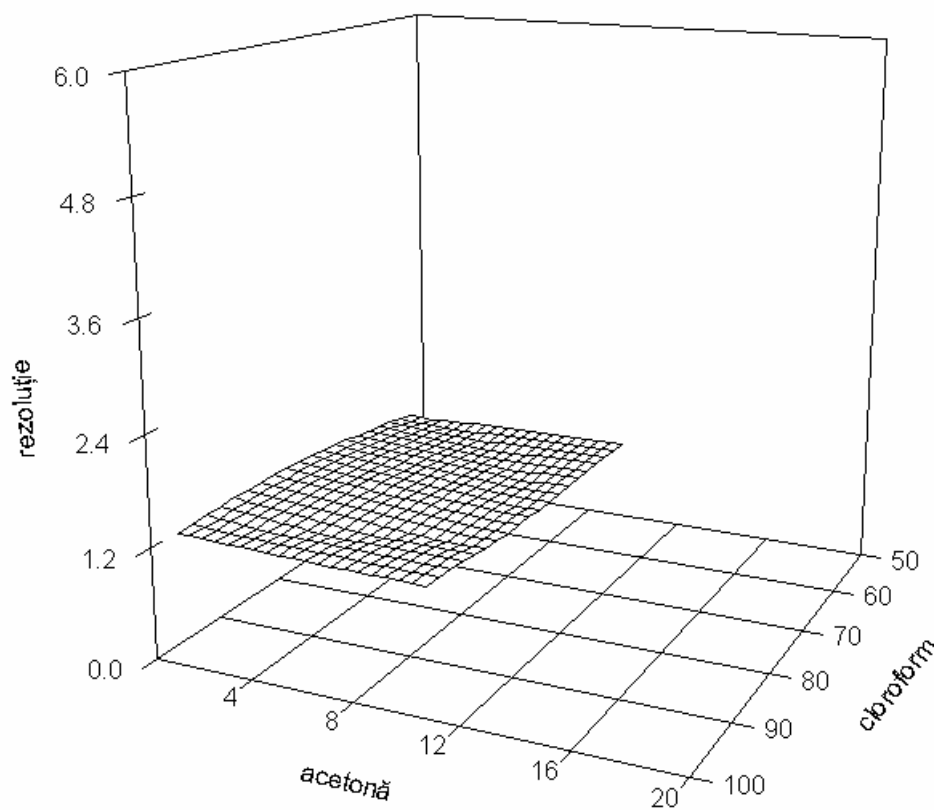
2. Suprafața $R_Z(2,3)$ ne arată că rezoluția variază de la 2,5 la 3, deci variația nu este mare în raport cu compoziția fazei mobile, așa încât separarea este avantajoasă în orice compoziție a fazei mobile formate cu cei trei solvenți.

3. Suprafața $R_Z(3,4)$ ne arată că rezoluția variază de la 1 la 5, deci o foarte bună variație, se pretează la optimizare, variază exact invers cu rezoluția între primele 2 picuri.

4. Suprafața $R_Z(4,5)$ ne arată că rezoluția variază în vecinătatea lui 1, deci o variație foarte mică, care corelată cu valoarea rezoluției mică (≈ 1) ne dă informația că picurile 4 și 5 se separă foarte greu în amestecul de solvenți considerat și nu se pretează la optimizare.







5. Suprafața ce reprezintă pe Q condensează informațiile prezentate de diagramele 1-4, ea referindu-se doar la separarea ansamblului și nu la separările individuale, așa cum o fac suprafețele $R_Z(1,2)$, $R_Z(2,3)$, $R_Z(3,4)$, $R_Z(4,5)$.

Deși optimizarea amestecului în ansamblu este împiedecată de perechea de picuri (4,5), după cum se observă din figură ea se poate face cu oarecare succes.

Un optim poate fi ales de pe această suprafață, așa cum sugerează modelul cu 6 termeni ca fiind (83:0:17).

7 Concluzii

Modelele discutate se constituie într-un serios test pentru un amestec ternar de solvenți în cromatografia pe strat subțire.

De asemenea, o altă calitate a lor este portabilitatea, ele putând fi aplicate și în cazul cromatografiei de gaz sau pe hârtie, ele ținând seama exclusiv de măsurătorile efectuate asupra sistemului.

Atât modelul statistic cu 6 termeni, utilizat mai des în separarea cu fază inversă, unde dă rezultate foarte bune, cât și modelul statistic cu 7 termeni, care este mai general, se bazează pe un set bogat de măsurători (cel puțin 6, respectiv cel puțin 7), astfel încât eroarea relativă este mică.

Suprafețele prezentate permit o caracterizare foarte amănunțită a sistemului de solvenți în raport cu compușii supuși separării și permit interpretări chiar de natură fizico-chimică comparative ale compușilor.

Coeficientul Q introdus s-a dovedit un puternic instrument de caracterizare a unei cromatograme, el caracterizând numeric calitatea unei separări în raport cu o altă separare.

Programele prezentate în anexe implementează cu succes modelele prezentate și permit prelucrarea datelor oferite de cromatograme într-un mod rapid și eficient și furnizează rezultate prezentate sintetic sub formă de tabele în fișiere ASCII, ceea ce le conferă portabilitate în programe specializate în prelucrări de date (Microsoft Excel, Microsoft Access, FoxPro, Slide Write Plus for Windows), care de altfel au și fost folosite în prelucrarea și prezentarea rezultatelor.

De menționat că domeniul nu este nici pe departe epuizat, cercetarea numerică a cromatogramelor având încă multe semne de întrebare la care nu s-a răspuns încă.

8 Bibliografie

- 1 Jäntschi L., Frențiu M.: Serii de timp. Prognoză, UBB, Facultatea de Matematică și Informatică, Cluj-Napoca, 1995
- 2 Bloomfield,P : Fourier analysis of time series:an introduction, New York, J.Wiley,1976.
- 3 Koopmans, L.H. : The spectral analysis of time series, New York, Academic Press, 1974.
- 4 Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.I., Statistics for Experimenters to introduction to design, Data Analysis and Model Building,1980
- 5 Teodorescu,D. : Modele stohastice de optimizare, EA București,1982.
- 6 Urseanu,V. : Elemente de statistică matematică și aplicațiile ei, ES Bucuresti,1966.
- 7 Mihoc,G., Urseanu V. : Modele de analiză statistică, ESP București,1982.
- 8 M. Tiron : Analiza preciziei de estimare a funcțiilor aleatoare,ET București,1981.
- 9 Frențiu,M. , Pârv,B. : Elaborarea Programelor: Metode și tehnici moderne, Editura Promedia, Cluj 1994.
- 10 Knuth,D. : Tratat de programarea calculatoarelor. Algoritmi fundamentali, Editura Tehnică, București, 1974.
- 11 ***** : Dicționar de informatică, Editura științifică și enciclopedică, Bucureși, 1981.

- 12 Tiron, M. : Teoria erorilor și metoda celor mai mici pătrate, București, Editura Tehnică, 1972.
- 13 Tertișco, M. , Stoica, P. , Popescu, T. : Modelarea și predicția seriilor de timp, Editura Academiei RSR, București, 1985.
- 14 Tertișco, M. , Stoica, P. : Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor, Editura Academiei RSR, București, 1980.
- 15 Stoica, P. , T. Söderström: A method for the identification of linear systems using the generalized least-squares principle, IEEE Trans. Automat. Contr. , AC-22, 631-634 (1977).
- 16 Anderson, T.W. : The statistical Analysis of Time Series, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 17 Liteanu C., Gocan S., Bold A.: Separatologie Analitică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
- 18 Pietrzyk D.J., Frank C.W.: Chimie analitică, Ed. Tehnică, București, 1989.
- 19 Nurok D.: Strategies for optimizing the mobile phase in planar chromatography, Chem Rev., 1989, 89, 3636-375
- 20 Li S.F.Y, Lee H.K, Ong C.P.: Optimization of mobile phase composition for high-performance liquid chromatographic separation by means of overlapping resolution mapping scheme, Journal of Chromatography, 506, 1990, 245-252.
- 21 Ong C.P., Lee H.K.: J. Chromatog., 464, 1989, 405
- 22 Bounine J.P., Guiochon G.: J. Chromatog., 298, 1984, 1
- 23 Galan L. de, Herman D.P.: Chromatographia, 24, 1987, 108
- 24 Geiss F.: The fundamentals of thin layer chromatography,

Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987

25 Spiegeleer de, Moerlose de, J. Planar Chromatogr., 1988, 1,

61

26 Nurok D., LC-GC Mag., 1988, 6, 310

9 Anexe

Anexa 1. MCMMP6.PAS

```

{SN+ SE+}
uses crt;
const
  nrcomp=5; {numar de compusi in proba de analizat}
  nrcoef=6; {numar de coeficienti ai modelului}
  nrexpe=6; {numar de experimente efectuate}
  nrvari=3; {numar de variabile in model : x1,x2,x3}
  digit=100;
  fisier=true;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..nrexpe,0..nrcoef]of treal; {tmatr[0] pt
rezultat}
  setdata=array[1..nrcomp]of tmatr;
  coef=array[1..nrcoef] of treal;
  setcoef=array[1..nrcomp]of coef;
  timp=array[1..nrcomp]of treal;
  linedate=array[1..nrcomp..3]of treal;
  matdate=array[1..10]of linedate;
var
  nc:integer; {nr de compusi din proba}
function med(a1,a2,a3,a4,b1,b2:integer;var
y:matdate):treal;
var
  rez:treal;
  tem:treal;
  k:integer;
  l:integer;
begin
  rez:=0;
  for k:=1 to nrexpe do begin {y[k] - exp nr k}
    tem:=1;
    for l:=1 to a1 do tem:=tem*y[k][1];
    for l:=1 to a2 do tem:=tem*y[k][2];
    for l:=1 to a3 do tem:=tem*y[k][3];
    for l:=1 to a4 do tem:=tem*y[k][nc-1+b2];
  case b1 of
    1:tem:=tem*y[k][1];
    2:tem:=tem*y[k][2];
    3:tem:=tem*y[k][3];
    4:tem:=tem*y[k][1]*y[k][2];
    5:tem:=tem*y[k][1]*y[k][3];
    6:tem:=tem*y[k][2]*y[k][3];
  end;
  rez:=rez+tem;
end;
med:=rez/nrexpe;
end;
function Tr(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
begin
  Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x1*x2+a[5]*x1*x3
+a[6]*x2*x3;
end;
procedure ordonez(var tmp:timp);
var
  a:treal;
  i,j:integer;
begin
  for i:=1 to nrcomp-1 do
    for j:=i+1 to nrcomp do
      if tmp[i]<tmp[j] then begin
        a:=tmp[i];
        tmp[i]:=tmp[j];
        tmp[j]:=a;
      end;
  end;
end;
procedure cit_set_data(var q:linedate;i,nc:integer;var
f:text);
var
  j,k:integer;
  f1,f2,f3,ft:treal; {fractiile molare din solventi}
  Tm:treal; {lungime coloana de separare-timpul mort}
  s,s1:string;
begin
  readln(f,s);write(s,2,' ');
  readln(f,s);writeln(s);
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f1,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f2,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(s,f3,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  ft:=f1+f2+f3;
  q[1]:=f1/ft;
  q[2]:=f2/ft;
  q[3]:=f3/ft;
  readln(f,s);
  delete(s,1,2);
  val(s,Tm,k);
  readln(f,s);{writeln(s);}
  for j:=nc to -1 do begin
    readln(f,s);
    val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[j],k);
    if k<>0 then halt;
    q[j]:=q[j]/Tm;
  end;
end;
procedure citf(var w:matdate;v:string);
var
  f:text;s:string;
  i:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de compusi in
proba}
  repeat
    delete(s,1,pos(':',s)-1);
    delete(s,1,1);
    nc:=nc+1;
    until s="";
    readln(f,s);writeln(s);
    for i:=1 to nrexpe do cit_set_data(w[i],i,nc,f);
  close(f);
end;
procedure redgauss(Lc:byte;a:tmatr;var b:coef);
var
  i,j:byte;
  max:byte;
  t:treal;
begin
  for i:=1 to c do begin
    max:=i;
    for j:=i+1 to 1 do if abs(a[max,i])<abs(a[j,i]) then
max:=j;
    for j:=0 to c do begin
      t:=a[i,j];
      a[i,j]:=a[max,j];
      a[max,j]:=t;
    end;
    for j:=0 to i-1 do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    for j:=i+1 to c do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    a[i,i]:=1.0;
    for j:=i+1 to 1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
    for j:=1 to i-1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
  end;
  for i:=1 to 6{nrcoef} do b[i]:=a[i,0];
end;
var
  y:matdate;
  z:setdata;
  b:setcoef;
  i,j:integer;
  n1,n2,n3:integer;
  f1,f2,f3,q:qtemp:treal;
  tmax,ttemp,tmin:timp;
  f1max,f2max,f3max:treal;
  g:text;
begin
  citf(y,'data.in');
  for i:=1 to 6 do {coeficienti-experimente} {derivatele
dupa cei 6 coeficienti}
  for j:=1 to nc do begin {compusi} {nr picului la care
aplicam modelul}
    {ecuatii-coeficienti-derivate}
    z[j][i,0]:=med(0,0,0,1,i,j,y);{(derivata dupa Ai)*Bi}
    z[j][i,1]:=med(1,0,0,0,i,j,y);
    z[j][i,2]:=med(0,1,0,0,i,j,y);
    z[j][i,3]:=med(0,0,1,0,i,j,y);
    z[j][i,4]:=med(1,1,0,0,i,j,y);
    z[j][i,5]:=med(1,0,1,0,i,j,y);
    z[j][i,6]:=med(0,1,1,0,i,j,y);
  end;
  for j:=1 to nc do redgauss(6,6,z[j],b[j]); {coef model :
b[i][j]}
  n1:=0;n2:=0;
  q:=0.0;for i:=1 to nc do tmax[i]:=0.0;
  if fisier then begin
    assign(g,'rezultat.out');
    rewrite(g);
  end;
  repeat
    repeat
      f1:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=1.0-f1-f2;
      for i:=1 to nc do ttemp[i]:=Tr(b[i],f1,f2,f3);
      tmin:=ttemp;
      ordonez(ttemp);
      qtemp:=abs(ttemp[1]-ttemp[2]);
      for i:=2 to nc-1 do
        if qtemp>abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]) then
qtemp:=abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]);
      if (fisier)AND(qtemp>0.05) then begin
        write(g,100*f1:6:2,',',100*f2:6:2,',',100*f3:6:2,',');
        for i:=1 to nc do write(g,ttemp[i]:5:2);writeln(g,'
',10000*qtemp:6:3);
      end;
      if q<=qtemp then begin
        q:=qtemp;
        tmax:=tmin;
        f1max:=f1;
        f2max:=f2;
        f3max:=f3;
      end;
      inc(n1);
      until n1+n2>digit;
      n1:=0;
      inc(n2);
      writeln(n2);
      until n2>digit;
    close(g);
    writeln(f1max:12:5,' ',f2max:12:5,' ',f3max:12:5);
    for i:=1 to nc do write(tmax[i]:7:5,' ');writeln;
    writeln(q);
    assign(output,'lori');
    rewrite(output);
    for i:=1 to nrcomp do begin
      writeln;
      for j:=1 to nrcoef do write(b[i][j]:9:3,' ');
    end;
  close(output);
end.

```

Anexa 2. MCMMP7.PAS

```

uses crt;
const
  nrcomp=5; {numar de compusi in proba de analizat}
  nrcoef=7; {numar de coeficienti ai modelului}
  nrxpe=9; {numar de experimente efectuate}
  nrvari=3; {numar de variabile in model : x1,x2,x3}
  digit=100;
  fisier=true;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..nrxpe,0..nrcoef]of treal; {matr[0] pt
rezultat}
  setdata=array[1..nrcomp]of tmatr;
  coef=array[1..nrcoef]of treal;
  setcoef=array[1..nrcomp]of coef;
  timp=array[1..nrcomp]of treal;
  linedate=array[1..nrcomp..3]of treal;
  matdate=array[1..10]of linedate;
var
  nc:integer; {nr de compusi din proba}
function med(a1,a2,a3,a4,b1,b2:integer;var
y:matdate):treal;
var
  rez:treal;
  tem:treal;
  k:integer;
  l:integer;
begin
  rez:=0;
  for k:=1 to nrxpe do begin {y[k] - exp nr k}
    tem:=1;
    for l:=1 to a1 do tem:=tem*y[k][1];
    for l:=1 to a2 do tem:=tem*y[k][2];
    for l:=1 to a3 do tem:=tem*y[k][3];
    for l:=1 to a4 do tem:=tem*y[k][nc-1+b2];
    case b1 of
      1:tem:=tem*y[k][1];
      2:tem:=tem*y[k][2];
      3:tem:=tem*y[k][3];
      4:tem:=tem*y[k][1]*y[k][2];
      5:tem:=tem*y[k][1]*y[k][3];
      6:tem:=tem*y[k][2]*y[k][3];
      7:tem:=tem*y[k][1]*y[k][2]*y[k][3];
    end;
    rez:=rez+tem;
  end;
  med:=rez/nrxpe;
end;
function Tr(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
begin
  Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x1*x2+a[5]*x1*x3
+a[6]*x2*x3+a[7]*x1*x2*x3;
end;
procedure ordonez(var tmp:timp);
var
  a:treal;
  i,j:integer;
begin
  for i:=1 to nrcomp-1 do
    for j:=i+1 to nrcomp do
      if tmp[i]<tmp[j] then begin
        a:=tmp[i];
        tmp[i]:=tmp[j];
        tmp[j]:=a;
      end;
  end;
end;
procedure cit_set_data(var q:linedate;i,nc:integer;var
f:text);
var
  j,k:integer;
  f1,f2,f3,treal; {fractile molare din solventi}
  Tm:treal; {lungime coloana de separare-timpul mort}
  s,s1:string;
begin
  readln(f,s);write(s:2,' ');
  readln(f,s);writeln(s);
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f1,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f2,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(s,f3,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  ft:=f1+f2+f3;
  q[1]:=f1/ft;
  q[2]:=f2/ft;
  q[3]:=f3/ft;
  readln(f,s);
  delete(s,1,2);
  val(s,Tm,k);
  readln(f,s);{writeln(s);}
  for j:=nc to -1 do begin
    readln(f,s);
    val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[j],k);
    if k<<0 then halt;
    q[j]:=q[j]/Tm;
  end;
end;
procedure citf(var w:matdate;v:string);
var
  f:text;s:string;
  i:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de compusi in
proba}
  repeat
    delete(s,1,pos(':',s)-1);
    delete(s,1,1);
    nc:=nc+1;
    until s='';
  readln(f,s);writeln(s);
  for i:=1 to nrxpe do cit_set_data(w[i],i,nc,f);
  close(f);
end;
procedure redgauss(l:c.byte;a:tmatr;var b:coef);
var
  i,j:byte;
  m:byte;
  t:treal;
begin
  for i:=1 to c do begin
    max:=i;
    for j:=i+1 to l do if abs(a[max,i])<abs(a[j,i]) then
max:=j;
    for j:=0 to c do begin
      t:=a[i,j];
      a[i,j]:=a[max,j];
      a[max,j]:=t;
    end;
    for j:=0 to i-1 do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    for j:=i+1 to c do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    a[i,i]:=1.0;
    for j:=i+1 to l do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
    for j:=1 to i-1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
  end;
  for i:=1 to nrcoef do b[i]:=a[i,0];
end;
var
  y:matdate;
z:setdata;
b:setcoef;
i,j:integer;
n1,n2,n3:integer;
f1,f2,f3,q:qtemp:treal;
tmax,ttemp,tmin:timp;
f1max,f2max,f3max:treal;
g:text;
begin
  citf(y,'data.in');
  for i:=1 to nrcoef do {coeficienti-
experimente} {derivatele dupa cei 6 coeficienti}
    for j:=1 to nc do begin {compusi} {nr picului la care
aplicam modelul}
      {ecuatii-coeficienti-derivate}
      z[j][i,0]:=med(0,0,0,1,i,j,y); {(derivata dupa Ai)*Bi}
      z[j][i,1]:=med(1,0,0,0,i,j,y);
      z[j][i,2]:=med(0,1,0,0,i,j,y);
      z[j][i,3]:=med(0,0,1,0,i,j,y);
      z[j][i,4]:=med(1,1,0,0,i,j,y);
      z[j][i,5]:=med(1,0,1,0,i,j,y);
      z[j][i,6]:=med(0,1,1,0,i,j,y);
      z[j][i,7]:=med(1,1,1,0,i,j,y);
    end;
    for j:=1 to nc do redgauss(7,7,z[j],b[j]); {coef model :
b[i][j]}
    n1:=0;n2:=0;
    q:=0.0;for i:=1 to nc do tmax[i]:=0.0;
    if fisier then begin
      assign(g,'rezultat.out');
      rewrite(g);
    end;
    repeat
      repeat
        f1:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=1-f1-f2;
        for i:=1 to nc do ttemp[i]:=Tr(b[i],f1,f2,f3);
        tmin:=ttemp;
        ordonez(ttemp);
        qtemp:=abs(ttemp[1]-ttemp[2]);
        for i:=2 to nc-1 do
          if qtemp>abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]) then
qtemp:=abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]);
          if fisier and (qtemp>0.05) then begin
            write(g,100*f1:6:2,' ',100*f2:6:2,' ',100*f3:6:2,' ');
            for i:=1 to nc do write(g,ttemp[i]:5:2);writeln(g,'
',10000*qtemp:6:3);
          end;
          if q<=qtemp then begin
            q:=qtemp;
            tmax:=tmin;
            f1max:=f1;
            f2max:=f2;
            f3max:=f3;
          end;
          inc(n1);
          until n1+n2>digit;
          n1:=0;
          inc(n2);
          writeln(n2);
          until n2>digit;
        close(g);
        writeln(f1max:12:5,' ',f2max:12:5,' ',f3max:12:5);
        writeln(q);
        assign(output,'lori');
        {Si-}
        append(output);
        {Si+}
        if ioreult<<0 then rewrite(output) else append(output);
        writeln(output);
        for i:=1 to nrcomp do begin
          writeln;
          for j:=1 to nrcoef do write(b[i][j]:9:3,' ');
        end;
        close(output);
      end.
end.

```

Anexa 3. SISEC6.PAS

```

uses crt;
const
  nrcomp=5; {numar de compusi in proba de analizat}
  nrcoef=6; {numar de coeficienti ai modelului}
  nrxpe=6; {numar de experimente efectuate}
  nrvari=3; {numar de variabile in model : x1,x2,x3}
  digit=100;
  fisier=true;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..nrxpe,0..nrcoef]of treal; {tmatr[0] pt
rezultat}
  setdata=array[1..10{nrcomp}]of tmatr;
  coef=array[1..nrcoef]of treal;
  setcoef=array[1..nrcomp]of coef;
  timp=array[1..nrcomp]of treal;
  liniedate=array[1..nrcomp..3]of treal;
  matdate=array[1..10]of liniedate;
var
  nc:integer; {nr de compusi din proba}
function Tr(A:coef;x1,x2,x3:real):treal;
begin
  Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x1*x2+a[5]*x1*x3
+a[6]*x2*x3;
end;
procedure ordonez(var tmp:timp);
var
  a:treal;
  i,j:integer;
begin
  for i:=1 to nrcomp-1 do
    for j:=i+1 to nrcomp do
      if tmp[i]<tmp[j] then begin
        a:=tmp[i];
        tmp[i]:=tmp[j];
        tmp[j]:=a;
      end;
    end;
  end;
procedure cit_set_data(var q:liniedate;i,nc:integer;var
f:text);
var
  j,k:integer;
  f1,f2,f3,t:treal; {fractiile molare din solventi}
  Tm:treal; {lungime coloana de separare-timpul mort}
  s,s1:string;
begin
  readln(f,s);write(s:2,' ');
  readln(f,s);writeln(s);
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f1,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f2,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(s,f3,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  ft:=f1+f2+f3;
  q[1]:=f1/ft;
  q[2]:=f2/ft;
  q[3]:=f3/ft;
  readln(f,s);
  delete(s,1,2);
  val(s,Tm,k);
  readln(f,s);{writeln(s);}
  for j:=nc to -1 do begin
    readln(f,s);
    val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[j],k);
    if k<>0 then halt;
    q[j]:=q[j]/Tm;
  end;
end;
procedure citf(var w:matdate;v:string);
var
  f:text;s:string;
  i:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de compusi in
proba}
  repeat
    delete(s,1,pos(':',s)-1);
    delete(s,1,1);
    nc:=nc+1;
  until s='';
  readln(f,s);writeln(s);
  for i:=1 to nrxpe do cit_set_data(w[i],i,nc,f);
  close(f);
end;
procedure redgauss(l:c.byte;a:tmatr;var b:coef);
var
  i,j:byte;
  max:byte;
  t:treal;
begin
  for i:=1 to c do begin
    max:=i;
    for j:=i+1 to c do if abs(a[max,i])<abs(a[j,i]) then
max:=j;
    for j:=0 to c do begin
      t:=a[i,j];
      a[i,j]:=a[max,j];
      a[max,j]:=t;
    end;
    for j:=0 to i-1 do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    for j:=i+1 to c do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    a[i,i]:=1.0;
    for j:=i+1 to 1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
    for j:=1 to i-1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
    for i:=1 to nrcoef do b[i]:=a[i,0];
  end;
var
  y:matdate;
  z:setdata;
  b:setcoef;
  i,j,k:integer;
  n1,n2,n3:integer;
  f1,f2,f3,q,qtemp:treal;
  tmax,ttemp,tmin:timp;
  f1max,f2max,f3max:treal;
  g:text;
begin
  citf(y,'data.in');
  for i:=1 to nrcoef do begin
    for j:=nc to 3 do write(y[i,j]:7:3,' ');
    writeln;
  end;
  for i:=1 to nrcoef do {coeficienti-
experimente} {derivatele dupa cei 6 coeficienti}
for j:=1 to nc do begin {compusi} {nr picului la care
aplicam modelul}
{ecuatii-coeficienti-derivate}
z[j][i,0]:=y[i][nc-1+j];
z[j][i,1]:=y[i][1];
z[j][i,2]:=y[i][2];
z[j][i,3]:=y[i][3];
z[j][i,4]:=y[i][1]*y[i][2];
z[j][i,5]:=y[i][1]*y[i][3];
z[j][i,6]:=y[i][2]*y[i][3];
{z[j][i,7]:=y[i][1]*y[i][2]*y[i][3];}
end;
for j:=1 to nc do redgauss(6{7},6{7},z[j],b[j]); {coef
model : b[i][j]}
n1:=0;n2:=0;
q:=0.0;for i:=1 to nc do tmax[i]:=0.0;
if fisier then begin
assign(g,'rezultat.out');
rewrite(g);
end;
repeat
  repeat
    f1:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=1-f1-f2;
    for i:=1 to nc do ttemp[i]:=Tr(b[i],f1,f2,f3);
    ordonez(ttemp);
    qtemp:=abs(ttemp[1]-ttemp[2]);
    for i:=2 to nc-1 do
      if qtemp>abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]) then
qtemp:=abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]);
    if fisier then begin
write(g,100*f1:6:2,' ',100*f2:6:2,' ',100*f3:6:2,' ');
for i:=1 to nc do write(g,ttemp[i]:5:2);writeln(g,'
',10000*qtemp:6:3);
end;
    if q<=qtemp then begin
q:=qtemp;
tmax:=tmin;
f1max:=f1;
f2max:=f2;
f3max:=f3;
end;
    inc(n1);
until n1+n2>digit;
n1:=0;
inc(n2);
writeln(n2);
until n2>digit;
close(g);
writeln(f1max:12:5,' ',f2max:12:5,' ',f3max:12:5);
for i:=1 to nc do write(tmax[i]:7:5,' ');writeln;
writeln(q);
assign(output,'lori');
{Si-}
append(output);
{Si+}
if ioreult<>0 then rewrite(output) else append(output);
writeln(output);
for i:=1 to nrcomp do begin
  writeln;
  for j:=1 to nrcoef do write(b[i][j]:9:3,' ');
end;
close(output);
end.

```


Anexa 4. SISEC7.PAS

```

uses crt;
const
  nrcomp=5; {numar de compusi in proba de analizat}
  nrcoef=7; {numar de coeficienti ai modelului}
  nrexpe=7; {numar de experimente efectuate}
  nrvari=3; {numar de variabile in model : x1,x2,x3}
  digit=100;
  fisier=true;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..nrexpe,0..nrcoef]of treal; {tmatr[0] pt
rezultat}
  setdata=array[1..10 {nrcomp}]of tmatr;
  coef=array[1..nrcoef]of treal;
  setcoef=array[1..nrcomp]of coef;
  timp=array[1..nrcomp]of treal;
  liniedate=array[1..nrcomp..3]of treal;
  matdate=array[1..10]of liniedate;
var
  nc:integer; {nr de compusi din proba}
function Tr(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
begin
  Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x1*x2+a[5]*x1*x3
+a[6]*x2*x3;
end;
procedure ordonez(var tmp:timp);
var
  a:treal;
  i,j:integer;
begin
  for i:=1 to nrcomp-1 do
    for j:=i+1 to nrcomp do
      if tmp[i]<tmp[j] then begin
        a:=tmp[i];
        tmp[i]:=tmp[j];
        tmp[j]:=a;
      end;
    end;
end;
procedure cit_set_data(var q:liniedate;i:nc:integer;var
f:text);
var
  j,k:integer;
  f1,f2,f3,ft:treal; {fractiile molare din solventi}
  Tm:treal; {lungime coloana de separare-timpul mort}
  s,s1:string;
begin
  readln(f,s);write(s,2,' ');
  readln(f,s);writeln(s);
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f1,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(copy(s,1,pos(':',s)-1),f2,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  val(s,f3,k);
  delete(s,1,pos(':',s));
  ft:=f1+f2+f3;
  q[1]:=f1/ft;
  q[2]:=f2/ft;
  q[3]:=f3/ft;
  readln(f,s);
  delete(s,1,2);
  val(s,Tm,k);
  readln(f,s); {writeln(s);}
  for j:=nc to -1 do begin
    readln(f,s);
    val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[j],k);
    if k<>0 then halt;
    q[j]:=q[j]/Tm;
  end;
end;
procedure citf(var w:matdate;v:string);
var
  f:text;s:string;
  i:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de compusi in
proba}
  repeat
    delete(s,1,pos(':',s)-1);
    delete(s,1,1);
    nc:=nc+1;
  until s="";
  readln(f,s);writeln(s);
  for i:=1 to nrexpe do cit_set_data(w[i],i,nc,f);
  close(f);
end;
procedure redgauss(Lc:byte;a:tmatr;var b:coef);
var
  i,j:byte;
  max:byte;
  t:treal;
begin
  for i:=1 to c do begin
    max:=i;
    for j:=i+1 to 1 do if abs(a[max,i])<abs(a[j,i]) then
max:=j;
    for j:=0 to c do begin
      t:=a[i,j];
      a[i,j]:=a[max,j];
      a[max,j]:=t;
    end;
    for j:=0 to i-1 do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    for j:=i+1 to c do a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
    a[i,i]:=1.0;
    for j:=i+1 to 1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
    for j:=1 to i-1 do begin
      for max:=i+1 to c do a[j,max]:=a[j,max]-
a[i,max]*a[j,i];
      a[j,0]:=a[j,0]-a[i,0]*a[j,i];
      a[j,i]:=0.0;
    end;
  end;
  for i:=1 to nrcoef do b[i]:=a[i,0];
end;
var
  y:matdate;
  z:setdata;
  b:setcoef;
  i,j,k:integer;
  n1,n2,n3:integer;
  f1,f2,f3,q,qtemp:treal;
  tmax,ttemp,tmin:timp;
  f1max,f2max,f3max:treal;
  g:text;
begin
  citf(y,'data.in');
  for i:=1 to nrcoef do begin
    for j:=nc to 3 do write(y[i,j]:7:3,' ');
    writeln;
  end;
  for i:=1 to nrcoef do {coeficienti-
experimente} {derivatele dupa cei 6 coeficienti}
  for j:=1 to nc do begin {compusi} {nr picului la care
aplicam modelul}
    {ecuatii-coeficienti-derivate}
    z[j][i,0]:=y[i][1-nc-1+j];
    z[j][i,1]:=y[i][1];
    z[j][i,2]:=y[i][2];
    z[j][i,3]:=y[i][3];
    z[j][i,4]:=y[i][1]*y[i][2];
    z[j][i,5]:=y[i][1]*y[i][3];
    z[j][i,6]:=y[i][2]*y[i][3];
    z[j][i,7]:=y[i][1]*y[i][2]*y[i][3];
  end;
  for j:=1 to nc do redgauss(7,7,z[j],b[j]); {coef model :
b[i][j]}
  n1:=0;n2:=0;
  q:=0.0;for i:=1 to nc do tmax[i]:=0.0;
  if fisier then begin
    assign(g,'rezultat.out');
    rewrite(g);
  end;
  repeat
    repeat
      f1:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=1-f1-f2;
      for i:=1 to nc do ttemp[i]:=Tr(b[i],f1,f2,f3);
      tmin:=ttemp;
      ordonez(ttemp);
      qtemp:=abs(ttemp[1]-ttemp[2]);
      for i:=2 to nc-1 do
        if qtemp>abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]) then
qtemp:=abs(ttemp[i]-ttemp[i+1]);
      if fisier then begin
        write(g,100*f1:6:2,' ',100*f2:6:2,' ',100*f3:6:2,' ');
        for i:=1 to nc do write(g,ttemp[i]:5:2);writeln(g,'
',10000*qtemp:6:3);
      end;
      if q<=qtemp then begin
        q:=qtemp;
        tmax:=tmin;
        f1max:=f1;
        f2max:=f2;
        f3max:=f3;
      end;
      inc(n1);
      until n1+n2>digit;
      n1:=0;
      inc(n2);
      writeln(n2);
      until n2>digit;
    close(g);
    writeln(f1max:12:5,' ',f2max:12:5,' ',f3max:12:5);
    for i:=1 to nc do write(tmax[i]:7:5,' ');writeln;
    writeln(q);
    assign(output,'lori');
    {Si-}
    append(output);
    {Si+}
  if ioresult<>0 then rewrite(output) else append(output);
  writeln(output);
  for i:=1 to nrcomp do begin
    writeln;
    for j:=1 to nrcoef do write(b[i][j]:9:3,' ');
  end;
  close(output);
end.

```



```

assign(g,rez.out');
rewrite(g);
for i:=1 to 4 do begin
  ttemp[i]:=Rz(coef[i],f1,f2,f3);
  if abs(ttemp[i])<1 then ttemp[i]:=0;
end;
repeat
  repeat
    f1:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=1-f1-f2;
  for i:=1 to nc do begin
    ttemp[i]:=Rz(coef[i],f1,f2,f3);
    if abs(ttemp[i])<1 then
      ttemp[i]:=0;

```

```

end;
tmin:=ttemp;
qtemp:=abs(ttemp[1]);
for i:=1 to nc do
  if qtemp>ttemp[i] then
    qtemp:=abs(ttemp[i]);
  if (fisier)and(qtemp<>0) then begin
    write(g,100*f1:6.2,'',100*f2:6.2,'
',100*f3:6.2,'');
    for i:=1 to nc do
      write(g,ttemp[i]:5.2);writeln(g,'
',qtemp:6.3);
    end;
    if qtemp<>0 then begin

```

```

      writeln(f1:12.5,' ',f2:12.5,'
',f3:12.5);
      for i:=1 to nc do
        write(ttemp[i]:7.5,'');write(qtemp);
      end;
      if q<=qtemp then begin
        q:=qtemp;
        tmax:=tmin;
        f1max:=f1;
        f2max:=f2;
        f3max:=f3;
      end;
      inc(n1);
      until n1+n2>digit;

```

```

n1:=0;
inc(n2);
writeln(n2);
until n2>digit;
close(g);
writeln(f1max:12.5,' ',f2max:12.5,'
',f3max:12.5);
for i:=1 to nc do write(tmax[i]:7.5,'
');writeln;
writeln(q);
end.

```

```

{ver6.PAS}
const
  nc=4;
  nrcoef=6;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..7,0..7]of treal;
  coef=array[1..nrcoef]of treal;
  setcoef=array[1..nc]of coef;
var
  fX,Rez:tmatr;
  coef:setcoef;
function Rz(A:setcoef;x1,x2,x3:real):real;
var
  r:real;
  i,j:integer;
begin
  r:=0;
  r:=r+a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3;
  r:=r+a[4]*x1*x2+a[5]*x2*x3+a[6]*x1*x3;
  {r:=r+a[7]*x1*x2*x3;}
  Rz:=r;
end;
procedure tip(l,c:byte;q:tmatr;v:string);
var
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  writeln;

```

```

  k:=c;
  k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
  writeln(v:k);
  for i:=1 to l do begin
    writeln;
    for j:=1 to c do write(q[i,j]:10.5,' ');
  end;
end;
procedure tip1(l,c:byte;q:setcoef;v:string);
var
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  writeln;
  k:=c;
  k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
  writeln(v:k);
  for i:=1 to l do begin
    writeln;
    for j:=1 to c do write(q[i,j]:10.5,' ');
  end;
end;
procedure citf1(var q:tmatr;v:string);
var
  f:text;
  s:string;
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  i:=0;
  while not(eof(f))do begin
    readln(f,s);
    j:=0;
    inc(i);
    repeat
      inc(j);
      val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[i,j],k);
      delete(s,1,pos(chr(9),s));
    until pos(chr(9),s)=0;
    inc(j);
    val(s,q[i,j],k);
  end;
  close(f);
end;
procedure citf2(var q:setcoef;v:string);
var
  f:text;
  s:string;
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  i:=0;
  while not(eof(f))do begin
    readln(f,s);
    j:=0;
    inc(i);
    repeat
      inc(j);

```

```

      val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[i,j],k);
      delete(s,1,pos(chr(9),s));
    until pos(chr(9),s)=0;
    inc(j);
    val(s,q[i,j],k);
  end;
  close(f);
end;
procedure citf2(var q:setcoef;v:string);
var
  f:text;
  s:string;
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  i:=0;
  while not(eof(f))do begin
    readln(f,s);
    j:=0;
    inc(i);
    repeat
      inc(j);

```

```

      val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[i,j],k);
      delete(s,1,pos(chr(9),s));
    until pos(chr(9),s)=0;
    inc(j);
    val(s,q[i,j],k);
  end;
  close(f);
end;
var
  i,j,k:integer;
  rr:real;
begin
  citf1(fX,'fr');
  citf1(rez,'rez');
  citf2(coef,'coef2');
  tip(6,3,fX,'fX');
  tip(4,6,rez,'Rez');
  tip1(4,7,coef,'Coef');
  writeln;
  for i:=1 to 4 do begin
    for j:=1 to 7 do begin
      rr:=rez[i,j]-
      Rz(coef[i],fX[j,1],fX[j,2],fX[j,3]);
      write(rr:12:6,' ');
    end;
    writeln;
  end;
end.

```

Anexa 6. REZOL7.PAS

```

{
REZ7.PAS)
const
nrcomp=5; {numar de compusi in proba de
analizat}
nrxpe=7; {numar de experimente
efectuate}

var
nc:integer; {nr de compusi in proba}
type
treal=extended;
linedate=array[-nrcomp..3]of treal;
matdate=array[1..10]of linedate;

procedure ordonez(var tmp,wmp:linedate);
var
a:treal;
i,j:integer;
begin
for i:=1 to nrcomp-1 do
for j:=i+1 to nrcomp do
if tmp[i-nrcomp-1]>tmp[j-nrcomp-1]
then begin
a:=tmp[i-nrcomp-1];
tmp[i-nrcomp-1]:=tmp[j-nrcomp-1];
tmp[j-nrcomp-1]:=a;
a:=wmp[i-nrcomp-1];
wmp[j-nrcomp-1]:=wmp[i-nrcomp-1];
wmp[i-nrcomp-1]:=a;
end;
end;

{REZCOE7.PAS)
const
nc=4;
nrcoef=7;
type
treal=extended;
tmat=array[1..7,0..7]of treal;
coef=array[1..nrcoef]of treal;
setcoef=array[1..nc]of coef;
var
X,p:tmat;
b:setcoef;
procedure citf(var q:tmat;v:string);
var
f:text;
s:string;
i,j:byte;
k:integer;
begin
assign(f,v);
reset(f);
i:=0;
while not(eof(f))do begin
readln(f,s);
j:=0;
inc(i);
repeat
inc(j);
val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[i,j],k);
delete(s,1,pos(chr(9),s));
until pos(chr(9),s)=0;
inc(j);
val(s,q[i,j],k);
end;
close(f);
procedure tipf(l,c:byte;q:setcoef;v:string);
var
i,j:byte;
k:integer;
f:text;
begin
writeln;
k:=c;
k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
assign(f,v);
rewrite(f);
for i:=1 to l do begin
for j:=1 to c-1 do
write(f,q[i,j]:8.6,chr(9));
write(f,q[i,c]:5.3);
if i<c then writeln(f);
end;
close(f);
procedure redgauss(l,c:byte;a:tmat;var
b:setcoef);
var
Rz:=r;
end;
function Tr(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
begin
Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x1*x2+
a[5]*x1*x3+a[6]*x2*x3;
end;
procedure tip1(l,c:byte;q:tmat;v:string);
var
i,j:byte;
k:integer;
begin
writeln;
k:=c;
k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
writeln(v:k);
for i:=1 to l do begin
writeln;
for j:=1 to c do write(q[i,j]:10.5,' ');
end;
end;
procedure tip2(l,c:byte;q:setcoef;v:string);
var
i,j:byte;
k:integer;
begin
writeln;
k:=c;
k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
writeln(v:k);
for i:=1 to l do begin
writeln;
for j:=1 to c do write(q[i,j]:10.5,' ');
end;
end;
end;
function Rz(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
var
r:treal;
i,j:integer;
begin
r:=0;
r:=r+a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3;
r:=r+a[4]*x1*x2+a[5]*x2*x3+a[6]*x1*x3;
r:=r+a[7]*x1*x2*x3;
delete(s,1,pos(chr(9),s));
val(s,q2[j],k);
q2[j]:=q2[j]/Tm;
if k<0 then halt;
end;
ordonez(q1,q2);
end;
procedure citf(var t,w:matdate;v:string);
var
f:text;s:string;
i:integer;
begin
assign(f,v);
reset(f);
readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de
compusi in proba}
repeat
delete(s,1,pos(' ',s)-1);
delete(s,1,1);
nc:=nc+1;
until s='';
readln(f,s);writeln(s);
for i:=1 to nrxpe do
cit_set_data(t[i],w[i],i,nc,f);
close(f);
end;
procedure tipf(var t,w:matdate;v1,v2:string);
var
i,j:integer;
g,h:text;
a,b:treal;
delete(s,1,pos(chr(9),s));
val(s,q2[j],k);
q2[j]:=q2[j]/Tm;
if k<0 then halt;
end;
ordonez(q1,q2);
end;
procedure citf(var t,w:matdate;v:string);
var
f:text;s:string;
i:integer;
begin
assign(f,v);
reset(f);
readln(f,s);writeln(s);nc:=0; {numar de
compusi in proba}
repeat
delete(s,1,pos(' ',s)-1);
delete(s,1,1);
nc:=nc+1;
until s='';
readln(f,s);writeln(s);
for i:=1 to nrxpe do
cit_set_data(t[i],w[i],i,nc,f);
close(f);
end;
procedure tipf(var t,w:matdate;v1,v2:string);
var
i,j:integer;
g,h:text;
a,b:treal;
begin
assign(g,v1);
assign(h,v2);
rewrite(g);
rewrite(h);
for j:=nc to 1-1 do begin
for i:=1 to nrxpe do begin
a:=2*(t[i][j+1]-
t[i][j])/(w[i][j+1]+w[i][j]);
write(h,abs(a):3.3);
if i<nrxpe then write(h,chr(9));
end;
writeln(h);
end;
for i:=1 to nrxpe do begin
for j:=1 to 3 do begin
write(g,t[i][j]:3.16);
if j<3 then write(g,chr(9));
end;
if i<nrxpe then writeln(g);
end;
close(g);
close(h);
end;
var
y,wy:matdate;
begin
citf(y,wy,'data.in');
tipf(y,wy,'fr','rez');
end.
end;
procedure coef1(var q1,q2:tmat;var
q3:setcoef);
var
ea:tmat;
i,j,k:byte;
begin
for j:=1 to 4 do begin
for i:=1 to 7 do begin
ea[i,0]:=q2[j,i];
ea[i,1]:=q1[i,1];
ea[i,2]:=q1[i,2];
ea[i,3]:=q1[i,3];
ea[i,4]:=q1[i,1]*q1[i,2];
ea[i,5]:=q1[i,2]*q1[i,3];
ea[i,6]:=q1[i,1]*q1[i,3];
ea[i,7]:=q1[i,1]*q1[i,2]*q1[i,3];
end;
redgauss(7,7,ea,q3[j]);
end;
end;
begin
citf(x,'fr');
coef1(x,p,b);
tipf(4,7,b,'Coef2');
end.
end;
j:=0;
inc(i);
repeat
inc(j);
val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-1),q[i,j],k);
delete(s,1,pos(chr(9),s));
until pos(chr(9),s)=0;
inc(i);
val(s,q[i,j],k);
end;
close(f);
end;
var
i,j,k:integer;
r:treal;
n1,n2,digit:integer;
fl,f2,f3:treal;
flmax,f2max,f3max:treal;
ttemp,tmin,tmax:RF;
q,qtemp:treal;
g:text;
begin
digit:=100;
citf1('X','fr');
citf2(coef,'coef2');
n1:=0;
n2:=0;
assign(g,'rez.out');
rewrite(g);
for i:=1 to 4 do begin
ttemp[i]:=Rz(coef[i],fl,f2,f3);
if abs(ttemp[i])<1 then ttemp[i]:=0;
end;
repeat
fl:=n1/digit;f2:=n2/digit;f3:=fl-f2;

```

```

for i:=1 to nc do begin
  ttemp[i]:=Rz(coef[i],f1,f2,f3);
  if abs(ttemp[i])<1 then ttemp[i]:=0;
end;
tmin:=ttemp;
{ ordonez(ttemp);}
qtemp:=abs(ttemp[1]);
for i:=1 to nc do
  if qtemp>ttemp[i] then
qtemp:=abs(ttemp[i]);
  if (fischer)and(qtemp<>0) then begin

```

```

{VERIF7.PAS}
const
  nc=4;
  nrcoef=7;
type
  treal=extended;
  tmatr=array[1..7,0..7]of treal;
  coef=array[1..nrcoef]of treal;
  setcoef=array[1..nc]of coef;
var
  fX,Rez:tmatr;
  coef:setcoef;
function
  Rz(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
var
  r:treal;
  i,j:integer;
begin
  r:=0;
  r:=+a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3;
  r:=+a[4]*x1*x2+a[5]*x2*x3+a[6]*x
  1*x3;
  r:=+a[7]*x1*x2*x3;
  Rz:=r;
end;
function
  Tr(A:coef;x1,x2,x3:treal):treal;
begin
  Tr:=a[1]*x1+a[2]*x2+a[3]*x3+a[4]*x
  1*x2+a[5]*x1*x3+a[6]*x2*x3;
end;

```

```

  write(g,100*f1:6:2,',',100*f2:6:2,'
  ',100*f3:6:2,');
  for i:=1 to nc do
  write(g,ttemp[i]:5:2);writeln(g,',',qtemp:6:3);
  end;
  if qtemp<>0 then begin
  writeln(f1:12:5,' ',f2:12:5,' ',f3:12:5);
  for i:=1 to nc do write(ttemp[i]:7:5,'
  ');write(qtemp);
  end;
  if q<=qtemp then begin

```

```

  procedure
  tip(l,c:byte;q:tmatr;v:string);
  var
    i,j:byte;
    k:integer;
  begin
    writeln;
    k:=c;
    k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
    writeln(v:k);
    for i:=1 to l do begin
      writeln;
      for j:=1 to c do write(q[i,j]:10:5,' ');
    end;
  end;
  procedure
  tip1(l,c:byte;q:setcoef;v:string);
  var
    i,j:byte;
    k:integer;
  begin
    writeln;
    k:=c;
    k:=k*8 div 2+ord(v[0]) div 2;
    writeln(v:k);
    for i:=1 to l do begin
      writeln;
      for j:=1 to c do write(q[i,j]:10:5,' ');
    end;
  end;
  procedure citf1(var q:tmatr;v:string);
  var
    f:text;
    s:string;

```

```

  q:=qtemp;
  tmax:=tmin;
  f1max:=f1;
  f2max:=f2;
  f3max:=f3;
end;
inc(n1);
until n1+n2>digit;
n1:=0;
inc(n2);
writeln(n2);

```

```

  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  i:=0;
  while not(eof(f))do begin
    readln(f,s);
    j:=0;
    inc(i);
    repeat
      inc(j);
      val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-
      1),q[i,j],k);
      delete(s,1,pos(chr(9),s));
    until pos(chr(9),s)=0;
    inc(j);
    val(s,q[i,j],k);
  end;
  close(f);
end;
procedure citf2(var q:setcoef;v:string);
var
  f:text;
  s:string;
  i,j:byte;
  k:integer;
begin
  assign(f,v);
  reset(f);
  i:=0;
  while not(eof(f))do begin
    readln(f,s);
    j:=0;

```

```

  until n2>digit;
  close(g);
  writeln(f1max:12:5,' ',f2max:12:5,'
  ',f3max:12:5);
  for i:=1 to nc do write(tmax[i]:7:5,'
  ');writeln;
  writeln(q);
end.

```

```

  inc(i);
  repeat
    inc(j);
    val(copy(s,1,pos(chr(9),s)-
    1),q[i,j],k);
    delete(s,1,pos(chr(9),s));
  until pos(chr(9),s)=0;
  inc(j);
  val(s,q[i,j],k);
end;
close(f);
end;
var
  i,j,k:integer;
  rr:treal;
begin
  citf1(fX,'fr');
  citf1(rez,'rez');
  citf2(coef,'coef2');
  tip(7,3,fX,'fX');
  tip(4,7,rez,'Rez');
  tip1(4,7,coef,'Ccoef');
  writeln;
  for i:=1 to 4 do begin
    for j:=1 to 7 do begin
      rr:=rez[i,j]-
      Rz(coef[i],fX[j,1],fX[j,2],fX[j,3]);
      write(rr:12:6,' ');
    end;
    writeln;
  end;
end.

```