

УДК 004.89, 533.6

МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФФУЗИИ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ БИНАРНЫХ ГАЗОВ

Н. Мелзи, Л. Хауан, С. Ханини, М. Лайдия, Я. Амми, Х. Зенту*

Университет г. Медеи, Медеа, Алжир

* Университет Путра, 43400 Серданг, Малайзия

E-mails: melzinaima@gmail.com, latifa_khaouane@yahoo.fr, s.hanini2002@yahoo.fr,
maamarw@yahoo.fr, ammi.yamina@yahoo.fr, hamidzen@gmail.com

С использованием искусственной нейронной сети разработаны прогностические модели для оценки коэффициентов молекулярной диффузии различных газов в широком диапазоне температур и давлений. Две нейронные сети НС1 и НС2 с обратной связью были обучены с использованием шести физико-химических параметров соответственно: молекулярной массы, критического объема, критической температуры, дипольного момента, температуры, давления и молекулярной массы, критического давления, критической температуры, дипольного момента, температуры и давления. Коэффициенты диффузии рассматривались в качестве выходных данных. Набор из 1252 газов (941 неполярный, 311 полярных) использовался для обучения и тестирования искусственной нейронной сети. Получены хорошие корреляции ($R = 0,986$ для НС1, $R = 0,988$ для НС2). Проведен анализ чувствительности шести входных параметров, выбранных для моделирования коэффициента диффузии. Показано, что результаты, полученные с использованием искусственной нейронной сети, являются более точными, чем результаты, полученные по другим моделям.

Ключевые слова: искусственные нейронные сети, моделирование, молекулярная диффузия, прогнозирование.

DOI: 10.15372/PMTF20200206

Введение. Диффузия является важным свойством газов и имеет большое теоретическое и прикладное значение [1–4]. Диффузия также является одним из основных факторов размывания пиков в хроматографии [5], поэтому ведется разработка все более точных моделей для определения коэффициентов диффузии [6]. На основе кинетической теории газов разработаны полуэмпирические соотношения для оценки бинарных коэффициентов диффузии газов, например уравнения Стефана — Максвелла, Чепмена — Энскога [7], Джиллиленда [8], Арнольда [9], Гиршфельдера — Берда — Спотца [10], Чена — Отмера [11], Фуллера — Шетлера — Гиддингса [12], Хуана и др. [13]. Однако установлено, что эти эмпирические или полуэмпирические модели обладают ограниченной прогностической способностью.

Для повышения точности вычисления коэффициентов газовой диффузии следует использовать более сложные методы, основанные на уравнении Гиршфельдера — Берда — Спотца. Такие методы разработаны, например, для больших молекул и высоких температур, которые не описываются уравнениями Джиллиленда и Арнольда. Коэффициенты диффузии как в жидких, так и в газовых смесях существенно зависят от температуры и состава [14]. Для бинарных смесей данные о коэффициенте диффузии, полученные в экспериментах, являются неполными. В работе [15] проведено сравнение теоретических или эмпирических уравнений для прогнозирования коэффициентов газовой диффузии. В [16] разработана трехслойная нейронная сеть с прямой связью для расчета теплопроводности чистых газов при атмосферном давлении в широком диапазоне температур с использованием их критических температур, критических давлений и молекулярных масс. В [5] разработана нейронная сеть с опережающей связью для определения коэффициентов бинарной диффузии D_{AB} газов при атмосферном давлении в широком диапазоне температур. На этапе обучения сети использовался набор из 467 экспериментальных точек для бинарной диффузии неполярного газа при давлении 1 атм.

С использованием методов множественной линейной регрессии и искусственных нейронных сетей (ИНС) для обучения и оценки моделей в [17] вычислены поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность для обычных органических растворителей. Авторами работы [18] с помощью ИНС исследовались параметры чистых жидкостей и нефтяных фракций.

В настоящей работе создана нейросетевая модель для прогнозирования бинарного коэффициента диффузии 941 неполярного газа и 311 полярных газов в широком диапазоне температур и давлений.

В качестве входных данных использовались молекулярная масса M , критический объем V_{cr} , критическая температура T_{cr} , дипольный момент μ , давление P и абсолютная температура T для сети НС1; молекулярная масса M , критическое давление P_{cr} , критическая температура T_{cr} , дипольный момент μ , давление P и абсолютная температура T для сети НС2; в качестве выходных данных рассматривались коэффициенты диффузии.

Эмпирические уравнения и базы данных. Коэффициент диффузии D_{AB} для бинарной системы зависит от температуры, давления и состава. Кроме того, диапазон значений D_{AB} для большинства бинарных смесей ограничен и точно не определен [19]. При низком давлении для бинарной газовой смеси величина D_{AB} обратно пропорциональна давлению, увеличивается с увеличением температуры и практически не зависит от состава смеси газов [20]. Все зависимости с различной степенью точности описываются следующими эмпирическими уравнениями кинетической теории газов, используемыми для предсказания значений D_{AB} :

— уравнением Стефана — Максвелла [6]

$$D_{AB} = \frac{a}{n\sigma_{AB}^2} \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2};$$

— уравнением Чепмена — Энскога [6]

$$D_{AB} = \frac{0,002\,667T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D}, \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2},$$

где σ_{AB} — диаметр столкновения между молекулами газов А и В; член Ω_D — интеграл столкновения; $M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$; M_A , M_B — молекулярные массы газа А и газа В соответственно, г/моль;

— уравнением Уилки — Ли [6]

$$D_{AB} = \frac{10^{-3}T^{3/2}(3,03 - 0,98/M_{AB}^{1/2})}{PM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D};$$

— уравнением Джиллиленда [6]

$$D_{AB} = \frac{0,0043T^{1,5}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2}$$

(V_A, V_B — молярные объемы при температуре кипения, см³);

— уравнением Гиршфельдера — Берда — Спотца [6]

$$D_{AB} = \frac{0,00816T^{1,5}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D};$$

— аппроксимацией уравнения Гиршфельдера — Берда — Спотца с использованием критических значений температуры T_{cr} и объема V_{cr} [6]:

$$D_{AB} = \frac{0,43(T/100)^{1,81}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{[0,4(V_{cr,A}/100) + 0,4(V_{cr,B}/100)]^2 P((T_{cr,B}T_{cr,A}/10)^4)^{0,1405}}$$

(значения T_{cr} и V_{cr} можно вычислить различными способами [21]);

— модифицированным уравнением Арнольда [6]:

$$D_{AB} = \frac{5,06T^{1,75}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P^{1,286}(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2}.$$

Член Ω_D представляет собой интеграл столкновения, сложным образом зависящий от температуры и энергии взаимодействия сталкивающихся молекул σ_{AB} . В [6] использовался кинетический подход Чепмена — Энскога в сочетании с функцией межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса [22, 23]. Значения Ω_{AB} для вычисления температуры $T^* = kT/\sigma_{AB}$ (k — постоянная Больцмана) приведены в [24].

При использовании уравнения Гиршфельдера — Берда — Спотца возникают трудности с вычислением σ_{AB} и Ω_D .

В настоящем исследовании использованы данные из работ [1, 5, 6, 13, 19, 20, 25–35]. База экспериментальных данных включает 1252 объекта, соответствующих 219 бинарным системам и 117 газам. Статистический анализ переменных из базы данных представлен в табл. 1.

Искусственная нейронная сеть. ИНС являются универсальными аппроксимациями сложных нелинейных связей между входными и выходными данными систем. Для оценки и прогнозирования физико-химических характеристик в основном использовались многослойные нелинейные ИНС, обученные с помощью правила обратного распространения ошибки [34]. В работе [34] показано, что нелинейные ИНС с упреждением пригодны для универсальной функциональной аппроксимации и что один нейрон в выходном слое с линейной передаточной функцией и единственный скрытый слой с сигмовидной передаточной функцией достаточны для несогласованной аппроксимации любой непрерывной ограниченной функции. В данной работе рассматривается многослойная ИНС с упреждением с использованием функции гиперболического тангенса.

Искусственные нейроны расположены слоями (рис. 1), входной слой получает входные сигналы μ_i из реального мира, каждый последующий слой получает взвешенные величины $w_{ij}\mu_i$ из предыдущего слоя в качестве входных данных, выходные данные последнего

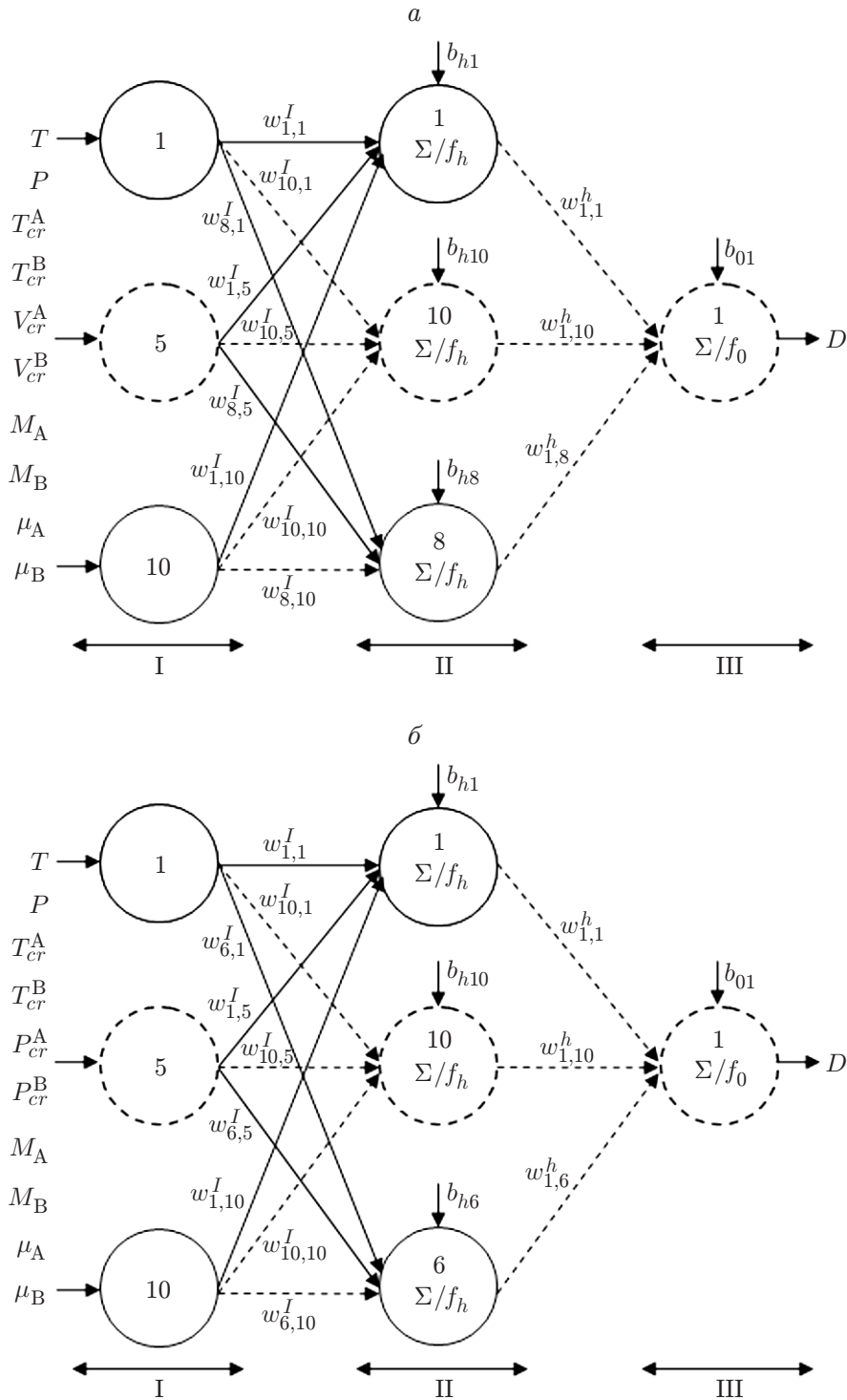


Рис. 1. Трехслойные бинарные нейронные сети с прямой связью для прогнозирования коэффициента диффузии:

a — НС1 (I — входной слой с 10 нейронами и 10 входами, II — скрытый слой с восемью нейронами, III — выходной слой с одним нейроном и одним выходом), b — НС2 (I — входной слой с 10 нейронами и 10 входами, II — скрытый слой с шестью нейронами, III — выходной слой с одним нейроном и одним выходом)

Таблица 1

Статистические характеристики параметров

Параметр	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Дисперсия
T , К	77,20	1200,00	387,34	143,84
P , атм	0,77	444,11	9,49	31,82
T_{cr}^A , К	5,19	761,00	238,49	245,97
T_{cr}^B , К	5,19	819,00	219,10	186,64
V_{cr}^A , см ³ /моль	21,23	492,00	136,70	119,15
V_{cr}^B , см ³ /моль	41,70	492,10	123,83	84,93
M_A , г/моль	4,00	235,90	41,15	43,99
M_B , г/моль	2,01	253,80	40,91	44,29
μ_A , Д	0	4,22	0,25	0,70
μ_B , Д	0	4,22	0,24	0,62
P_{cr}^A , атм	2,30	220,48	35,17	35,90
P_{cr}^B , атм	2,30	220,48	37,37	25,75
D_{AB} , см ² /с	$7,6 \cdot 10^{-6}$	8,10	0,58	0,80

слоя представляют собой решения задачи прогнозирования [34]. В подобных фидерных нейронных сетях выходной слой или нейрон выполняет две задачи:

1) восстанавливает взвешенные входные данные от различных связей со смещением, затем применяет передаточную функцию к полученной сумме, таким образом, для нейрона j -го скрытого слоя имеем

$$z_j = f_h \left(\sum_{i=1}^n w_{ji}^I \mu_i + b_{hj} \right), \quad j = 1, 2, \dots, m;$$

2) передает полученное значение через исходящие соединения нейронов следующего слоя таким же образом, как и заданный; например, выходы z_j скрытого слоя, подаваемые на нейрон k -го выходного слоя, дают выход V_k :

$$V_k = f_0 \left(\sum_{j=1}^m w_{kj}^h z_j + b_{0k} \right), \quad k = 1, 2, \dots, 1. \quad (1)$$

С использованием уравнения (1) получаем соотношение для выхода V_k и входных данных μ_i ИНС:

$$V_k = f_0 \left(\sum_{j=1}^m w_{kj}^h f_h \left(\sum_{i=1}^n w_{ji}^I \mu_i + b_{hj} \right) + b_{0k} \right), \quad k = 1, 2, \dots, 1.$$

Выходные данные вычисляются с помощью передаточной функции, называемой функцией активации. Классическими функциями активации являются:

— логарифмическая сигмовидная передаточная функция

$$f(a) = \frac{1}{1 + e^{-a}};$$

— линейная передаточная функция

$$f(a) = a;$$

— сигмовидная передаточная функция в форме гиперболического тангенса:

$$f(a) = \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}}.$$

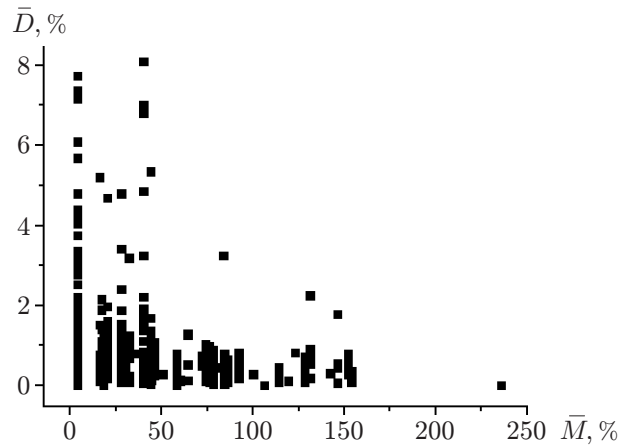


Рис. 2. Экспериментальная зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы

Сеть устанавливает отношения между независимыми и зависимыми переменными путем итерационного сравнения вычисленных и экспериментальных выходов и последующего изменения матрицы весовых коэффициентов и вектора смещения каждого слоя с помощью алгоритма обратной передачи ошибки обучения.

Таким образом формируется модель ИНС, способная с достаточной точностью предсказывать выходные переменные в пространстве, описанном обучающим набором. Целью моделирования ИНС является уменьшение ошибок прогнозирования данных.

Число нейронов во входном и выходном слоях определяется числом независимых и зависимых переменных. Пользователь объясняет количество скрытых слоев и количество нейронов в каждом скрытом слое.

Результаты моделирования зависят от выбора переменных процесса, качества данных и типов используемой сети, а также от количества нейронов в скрытых слоях. При малом количестве нейронов тестовые данные оцениваются неточно, при большом количестве нейронов полученная зависимость точно проходит через тестовые значения, однако испытывает существенные колебания между этими точками.

Процедура моделирования. Для баз данных БД1 и БД2 разработана модель ИНС и определен набор входных и выходных переменных. Использование нелинейного метода обусловлено нелинейным характером поведения коэффициента диффузии (рис. 2). Выборки случайным образом разделены на три подмножества: 70 % данных использовано для создания модели, проверка выполнена для 15 % данных, для остальных 15 % данных рассчитаны независимые прогнозы. Используемый алгоритм обучения является квазиньютоновским BFGS. Каждая ИНС содержит три слоя нейронов (узлов): один входной слой с восемью нейронами в случае НС1 и шестью нейронами в случае НС2, один скрытый слой с несколькими активными нейронами, оптимизированными в ходе обучения, и один выходной слой с одним блоком, генерирующим оценочное значение коэффициента диффузии R . Количество скрытых нейронов варьируется в диапазоне $3 \div 25$. В скрытом слое использовались тангенциальная сигмоида, логарифмическая сигмоида и экспоненциальные передаточные функции. В выходном слое использовалась линейная передаточная функция.

Тип и количество данных, вводимых в ИНС, выбраны в результате анализа моделей, предложенных в литературе. Блок-схема алгоритма, используемого в настоящей работе, представлена на рис. 3.

Результаты исследования и их обсуждение. Для моделирования коэффициента диффузии использовался программный комплекс "Statistica". В скрытом и выходном слоях

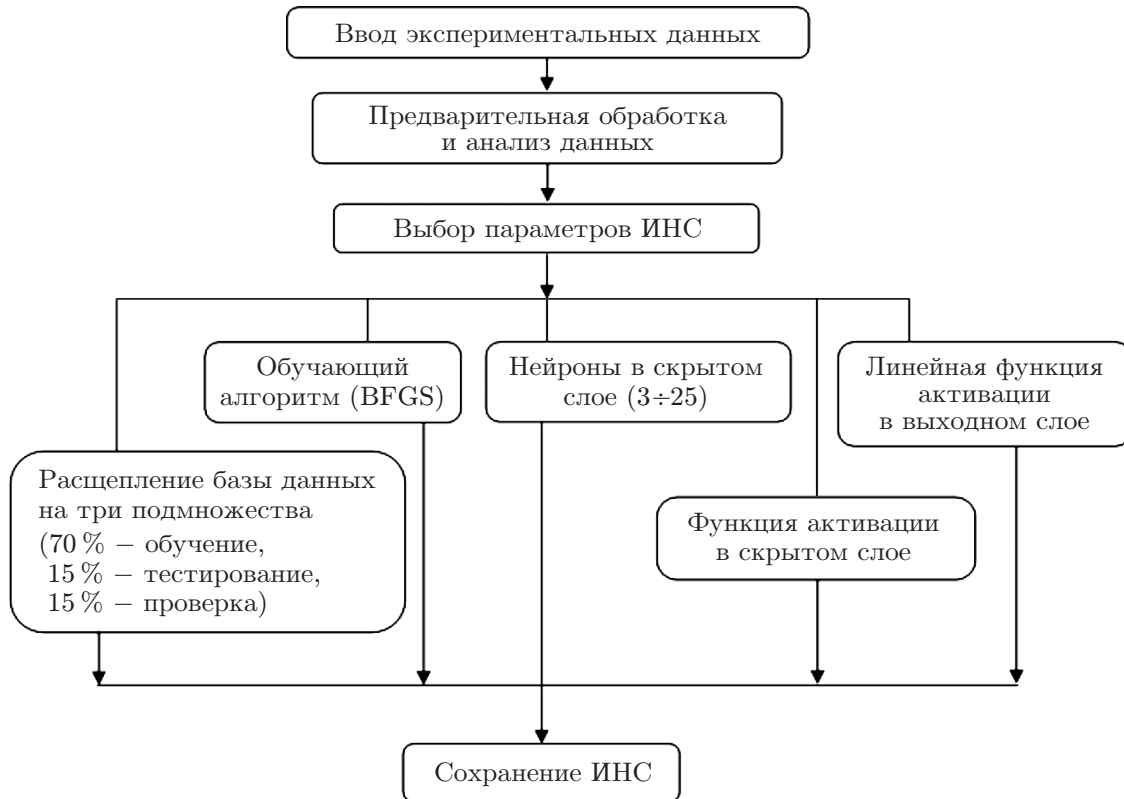


Рис. 3. Блок-схема алгоритма

применялись соответственно квазиньютоновский алгоритм обучения BFGS и гиперболический касательный сигмоид с линейной передаточной функцией. Полученные результаты являются более точными, чем в работе [5]. Результат работы каждого варианта модели оценивался с помощью функций ошибок

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2,$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2}$$

и коэффициента внешней верификации

$$Q_{ext}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{pred} (Y_{i,exp} - Y_{i,pred})^2}{\sum_{i=1}^{pred} (Y_{i,exp} - Y_{TR})^2}.$$

Здесь N — общее количество данных; $Y_{i,exp}$ — экспериментальное значение; $Y_{i,cal}$ — значение, вычисленное с использованием ИНС; Y_{pred} — прогнозируемый выход из модели нейронной сети при данном входе; Y_{exp} — экспериментальное значение; Y_{TR} — средние экспериментальные значения коэффициента диффузии выборок для обучающего набора.

Точность прогнозирования повышалась за счет использования приемлемых коэффициентов корреляции для НС1 и НС2 соответственно: $R^2 = 0,979; 0,983$ (база обучающих данных), $R^2 = 0,984; 0,986$ (база верифицируемых данных), $R^2 = 0,986; 0,988$ (база прогнозируемых данных). На рис. 4 представлены результаты, полученные с использованием MATLAB-функции `postreg` на этапе проектирования модели ИНС.

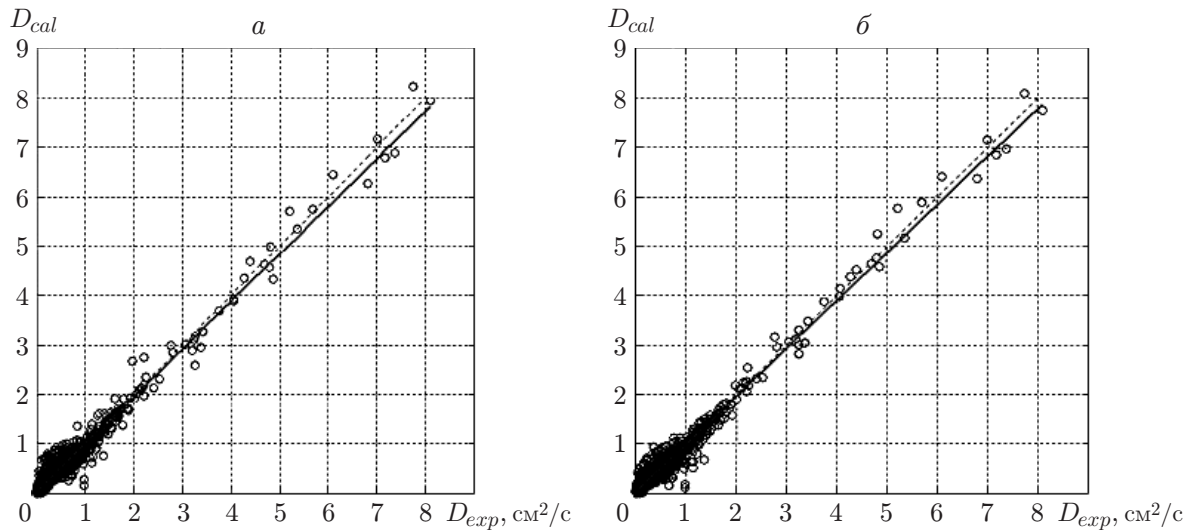


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) значения коэффициента диффузии для всего набора данных:

а — НС1 ($D_{cal} = 0,96D_{exp} + 0,03$; $R = 0,98263$), *б* — НС2 ($D_{cal} = 0,97D_{exp} + 0,019$; $R = 0,98449$); сплошная линия — наилучшая линейная аппроксимация, пунктирная — $D_{cal} = D_{exp}$

Таблица 2

Значения параметров, полученные по различным моделям

Модель	α	β	R	MSE	RMSE, cm^2/c	Q_2
НС1	0,9680	0,030	0,980	0,020	0,140	0,97
НС2	0,9700	0,010	0,984	0,010	0,130	0,97
Уилки — Ли [22]	0,7120	0,101	0,950	0,090	0,300	0,89
Чепмена — Энскогога [7]	0,7340	0,101	0,950	0,070	0,282	0,90
Джиллилэнда [8]	0,4558	0,112	0,950	0,240	0,496	0,70
Гиршфельдера — Берда — Спотца [10]	0,4270	0,117	0,740	0,352	0,590	0,58
Чена — Отмера [11]	0,0010	$9,14 \cdot 10^{-4}$	0,740	$3,27 \cdot 10^4$	181,010	0,95

В [5] с использованием 467 точек экспериментальных данных для органических и неорганических газов при $P = 1$ атм разработана трехслойная модель с упреждением с целью прогнозирования бинарного коэффициента диффузии D_{AB} газов. В настоящей работе создана нейронная сеть для прогнозирования коэффициента диффузии полярных и неполярных газов при переменном давлении. База данных, собранная из литературы, состоит из 1252 экспериментальных точек для 219 бинарных систем.

В табл. 2 приведены значения функций ошибок и коэффициента корреляции для рассмотренных ИНС и различных моделей, используемых при прогнозировании D_{AB} для всех точек данных (α , β — коэффициенты в уравнении регрессии $Y_{cal} = \alpha Y_{exp} + \beta$). Результаты, полученные по предложенной нейросетевой модели, более точные, чем результаты, полученные по другим моделям: для НС1 $\text{RMSE} = 0,14 \text{ cm}^2/\text{c}$, $\text{MSE} = 0,02$, для НС2 $\text{RMSE} = 0,13 \text{ cm}^2/\text{c}$, $\text{MSE} = 0,01$.

Для определения значимости каждого входа на выходе сети с помощью программного комплекса “Statistica” проводился анализ чувствительности. Используемый метод позволяет получить количественную оценку влияния различных входных переменных на результат прогнозирования (рис. 5). Видно, что для обоих вариантов модели ИНС (НС1 и НС2) наибольшее влияние на коэффициент диффузии оказывают давление и температура.

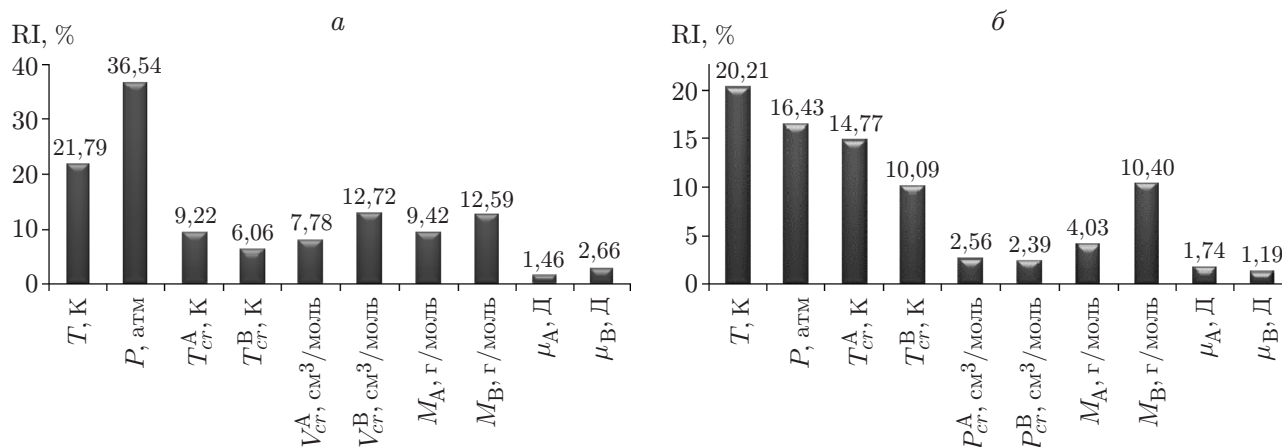


Рис. 5. Влияние входных параметров на результат прогнозирования:
 а — HC1, б — HC2

Результаты анализа чувствительности показывают существенное влияние на прогноз 10 переменных ($RI > 5\%$), выбранных для моделирования коэффициента бинарной диффузии.

Заключение. Разработана искусственная нейронная сеть для прогнозирования коэффициентов диффузии бинарных газовых смесей при различных значениях давления, температуры, критической температуры, критического давления, критического объема, дипольного момента и молекулярной массы, используемых в качестве входных переменных.

На этапе обучения сети использовался набор из 1252 экспериментальных точек для бинарного коэффициента диффузии полярных и неполярных газов. Лучшая архитектура сети с упреждением, полученная методом подбора, состоит из одного скрытого слоя с восемью нейронами в случае HC1 и шестью нейронами в случае HC2. Результаты данной оценки свидетельствуют о том, что разработанная модель ИНС способна прогнозировать бинарный коэффициент диффузии газа с большей точностью, чем альтернативные модели: для HC1 $RMSE = 0,14 \text{ cm}^2/\text{c}$, $MSE = 0,02$; для HC2 $RMSE = 0,13 \text{ cm}^2/\text{c}$, $MSE = 0,01$.

Преимуществом метода ИНС является также доступность его входных данных для большинства веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Poling B. E.** The properties of gases and liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. N. Y.: McGraw-Hill, 2001.
2. **Bosma J., Wesselingh J.** Estimation of diffusion coefficients in dilute liquid mixtures // Chem. Engng Res. Design. 1999. V. 77. P. 325–328.
3. **Boardman L., Wild N.** The diffusion of pairs of gases with molecules of equal mass // Proc. J. R. Soc. 1937. V. 162. P. 511–520.
4. **Marrero T., Mason E. A.** Gaseous diffusion coefficient // J. Phys. Chem. Reference Data. 1972. V. 1. P. 3–118.
5. **Eslamloueyan R., Khademi M.** A neural network-based method for estimation of binary gas diffusivity // Chemometrics Intelligent Lab. Systems. 2010. V. 104. P. 195–204.
6. **Karaiskakis G., Gavril D.** Determination of diffusion coefficients by gas chromatography // J. Chromatography. A. 2004. V. 1037. P. 147–189.

7. **Giddings J.** Dynamics of chromatography. N. Y.: Marcel Decker, 1965. Pt 1.
8. **Gilliland E. R.** Diffusion coefficients in gaseous systems // *Indust. Engng Chem.* 1934. V. 26. P. 681–685.
9. **Arnold J. H.** Studies in diffusion. 2. A kinetic theory of diffusion in liquid systems // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. V. 52. P. 3937–3955.
10. **Hirschfelder J. C., Bird R. B., Spatz E. L.** The transport properties of gases and gaseous mixtures // *J. Chem. Phys.* 1930. V. 44. P. 205–231.
11. **Othmer D. F., Chen H. T.** Correlating diffusion coefficients in binary gas systems // *Indust. Engng Chem. Process Design. Development.* 1962. V. 1. P. 249–254.
12. **Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C.** A new method for prediction of binary gasphase diffusion coefficients // *Indust. Engng Chem.* 1966. V. 58. P. 19–27.
13. **Huang T. C., Young J. F., Huang C. J., Kuo C. H.** Measurement of diffusion coefficients by the method of the gas chromatography // *J. Chromatography. A.* 1972. V. 70. P. 13–24.
14. **Abbasi A., Eslamloueyan R.** Determination of binary diffusion coefficients of hydrocarbon mixtures using MLP and ANFIS networks based on QSPR method // *Chemometrics Intelligent Lab. Systems.* 2014. V. 132. P. 39–51.
15. **Laidi M., Hanini S.** Optimal solar COP prediction of a solar-assisted adsorption refrigeration system working with activated carbon/methanol as working pairs using direct and inverse artificial neural network // *Intern. J. Refrigerat.* 2013. V. 36. P. 247–257.
16. **Eslamloueyan R., Khademi M.** Estimation of thermal conductivity of pure gases by using artificial neural networks // *Intern. J. Thermal Sci.* 2009. V. 48. P. 1094–1101.
17. **Kauffman G. W., Jurs P. C.** Prediction of surface tension, viscosity, and thermal conductivity for common organic solvents using quantitative structure property relationships // *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* 2001. V. 41. P. 408–418.
18. **Boozarjomehry R. B., Abdolahi F., Fmoosavian M. A.** Characterization of basic properties for pure substances and petroleum fractions by neural network // *Fluid Phase Equilibria.* 2005. V. 231. P. 188–196.
19. **Gavril D., Atta K. R., Karaiskakis G.** Determination of collision cross-sectional parameters from experimentally measured gas diffusion coefficients // *Fluid Phase Equilibria.* 2004. V. 218. P. 177–188.
20. **Giddings J. C., Seager S. L.** Rapid determination of gaseous diffusion coefficients by means of gas chromatography apparatus // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. P. 1579–1580.
21. **Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B.** Molecular theory of gases and liquids. N. Y.: Wiley, 1954.
22. **Wilke C., Lee C.** Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors // *Indust. Engng Chem.* 1955. V. 47. P. 1253–1257.
23. **Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spatz E. L.** The transport properties of gases and gaseous mixtures // *Chem. Rev.* 1949. V. 44. P. 205–231.
24. **Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.** Transport phenomena // *James Madison J.* 1960. V. 59. P. 780–783.
25. **Knox J., McLaren L.** The spreading of air peaks in capillary and packed gas chromatographic columns // *Anal. Chem.* 1963. V. 35. P. 449–454.
26. **Marquardt D., Nuss W.** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameter // *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 1963. V. 11. P. 431–441.
27. **Line J., Weissman S.** Determination of the temperature dependence of gaseous diffusion coefficients using gas chromatographic apparatus // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 56. P. 2288–2290.

28. **Gotoh S., Manner M., Sorensen J. P., et al.** Binary diffusion coefficients of low-density gases // Chem. Engng Data. 1974. V. 19. P. 169–171.
29. **Staker G., Dunlop P. J.** The pressure dependence of the mutual diffusion coefficients of binary mixtures of helium and six other gases at 300 K: tests of Thorne's equation // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 42. P. 419–422.
30. **Sherwood T. K.** The properties of gases and liquids / T. K. Sherwood, R. C. Reid, J. M. Prausnitz. N. Y.: McGraw-Hill, 1977.
31. **Worth H., Nüsse W., Piiper J.** Determination of binary diffusion coefficients of various gas species used in respiratory physiology // Respir. Physiol. 1978. V. 32. P. 15–26.
32. **Katsanos N., Karaiskakis G.** Measurement of diffusion coefficients by reversed-flow gas chromatography instrumentation // Chromatograph. Sci. 1982. V. 237. P. 1–14.
33. **Fokin L., Kalashnikov A., Zolotukhina A. F.** Transport properties of mixtures of rarefied gases. Hydrogen — methane system // J. Engng Phys. Thermophys. 2011. V. 84. P. 1408–1420.
34. **Si-Moussa C., Hanini S.** Prediction of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model // J. Chem. Engng. 2008. V. 25. P. 183–199.
35. **Lu W., Huirong G., Chou I. M., et al.** Determination of diffusion coefficients of carbon dioxide in water between 268 and 473 K in a high-pressure capillary optical cell with in situ Raman spectroscopic measurements // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 115. P. 183–204.

*Поступила в редакцию 16/III 2018 г.,
после доработки — 18/VIII 2019 г.
Принята к публикации 30/IX 2019 г.*
