

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ОТКЛОНЕНИЯ НУЛЕВОЙ ЛИНИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА ОТ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЮЦИИ

С.В. Станкевич
Н.К. Лысенко

sveticstank@yandex.ru
nicliss@yandex.ru

СФНЦА РАН, п. Краснообск, Новосибирская обл., Российская Федерация

Аннотация

Для выявления зависимости скорости дрейфа от изменения параметров элюции (в высокоэффективной жидкостной хроматографии) сформированы и попарно сопоставлены четыре выборки хроматограмм, записанных на жидкостном микроколоночном хроматографе «Милихром А-02». Хроматограф оснащен двухлучевым спектрофотометрическим детектором со следующим рабочим спектром, нм: 210; 220; 230; 240; 250; 260; 280; 300. Для определения зависимости скорости дрейфа от параметров элюции выполнено сравнение средних скоростей дрейфа двух выборок, которые отличались только значением исследуемого параметра. Гипотеза о влиянии изменения температуры элюата на скорость дрейфа подтвердилась при наибольшем уровне доверия. Установлено, что более всего (26,54 раза) скорость дрейфа возросла именно при увеличении температуры на 10 °С. Двукратное увеличение скорости элюата привело к росту средней по спектру скорости дрейфа на 81,65 %, а двукратное увеличение интервала измерения детектора — на 33,82 % (несмотря на это, гипотеза об этой взаимосвязанности была принята за ложную). Наряду с температурой, увеличивается активность частиц элюата и уменьшается количество энергии, необходимое для перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Проблема дрейфа показаний универсальна и актуальна для многих средств измерения. Дрейф обусловлен систематическим изменением метрологических характеристик средства измерения. В результате абсорбции энергии электромагнитного излучения детектора частицами, растворенными в элюате, изменяется

Ключевые слова

Отклонение нулевой линии, дрейф нулевой линии, спектрофотометр, высокоэффективная жидкостная хроматография, монохроматичность, электромагнитное излучение

такая метрологическая характеристика спектрофотометрического детектора, как интенсивность излучения, причем изменяется случайным образом, что в 87,5 % случаев приводит к положительному дрейфу, а в 12,5 % — к отрицательному

Поступила 27.05.2022

Принята 19.09.2022

© Автор(ы), 2023

Введение. Проблема дрейфа показаний актуальна для многих средств измерения и обусловлена систематическим изменением их метрологических характеристик при непрерывной работе [1]. Как правило, дрейф детекторов (средств измерения аналитического сигнала) представляет собой практически равномерное увеличение их показаний в процессе эксплуатации. В этом случае для проведения измерений применяют двухлучевой спектрофотометрический детектор, регистрирующий оптическую плотность исследуемого раствора (элюата) в кювете при длине волны, нм: 210; 220; 230; 240; 250; 260; 280; 300.

Цель работы — определение зависимости скорости отклонения нулевой линии спектрофотометрического детектора (скорости дрейфа) от изменения различных параметров исследуемого раствора (элюата) или параметров элюции в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для достижения цели сформулированы следующие задачи:

- провести теоретические исследования причин возникновения дрейфа показаний спектрофотометрического детектора;
- определить скорость отклонения нулевой линии сигнала детектора в зависимости от различных значений параметров элюции;
- охарактеризовать зависимость скорости нулевой линии сигнала от изменения различных параметров элюции.

Проблема дрейфа показаний актуальна для многих средств измерения, включая применяемые в хроматографии детекторы. Дрейф возникает в результате изменения их метрологических характеристик, например, у спектрофотометрических детекторов он возникает в результате изменения их чувствительности или интенсивности электромагнитного излучения [1–4].

В практике аналитической химии, в основном для количественного определения некоторого вещества, применяют линейную (градуировочную) зависимость аналитического сигнала от концентрации (обычно описывается линейной функцией). Чем более линейной является зависимость, тем выше точность определения концентрации. Однако она всегда только стремится к линейности в связи с неизбежностью отклонения концентраций при приготовлении растворов или дрейфа показаний де-

тктора (оптической плотности), причем дрейф на точность определения влияет тем сильнее, чем дольше период работы детектора [5].

Дрейф нулевой линии сигнала спектрофотометра может возникать в результате нарушения работы как оптических, так и электронных компонентов детектора [6].

Отсутствие существенного дрейфа показаний — одно из обязательных условий применения детектора для качественного и количественного анализа, причем это актуально как для жидкостной, так и для газо-жидкостной и газоадсорбционной хроматографии [7, 8].

Проблема дрейфа показаний актуальна для детекторов в связи с тем, что он затрудняет качественное и количественное определение, отрицательно влияет на точность количественного анализа. Существует два основных метода снижения дрейфа нулевого сигнала детекторов в области хроматографического анализа: 1) применение двух работающих параллельно хроматографических колонок; 2) двух работающих параллельно детекторов. Дрейф также можно снижать с использованием электронных устройств, проводящих математическую обработку показаний детекторов [9–11].

Суть компенсации дрейфа показаний средства измерения зачастую состоит в сопоставлении показаний прибора с дополнительной информацией, получаемой с использованием иных средств измерения. Так, дрейф показаний некоторого детектора, установленного в хроматографе, можно компенсировать проведением параллельных измерений со вторым идентичным детектором и усреднением полученных данных. Дрейф показаний гироскопов, устанавливаемых на судах, можно компенсировать путем сопоставления их показаний с данными акселерометров и магнитометров [12–14].

Используемый для проведения исследования хроматограф оснащен спектрофотометрическим детектором с электронным устройством математической компенсации фонового шума и восходящего дрейфа нулевого сигнала [15].

Оптические физико-химические методы анализа основаны на изменении изменения параметров света после прохождения им стандартного по длине слоя исследуемого раствора. Свет — это электромагнитное излучение, которое можно представить в виде волнового изменения электрического и магнитного полей при движении волны вдоль вектора скорости ее распространения [16].

В качестве аналитического сигнала в оптических физико-химических методах анализа применяют оптическую плотность или связанное с ней следующим соотношением светопропускание исследуемого раствора:

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c l = -\lg \left(\frac{I'}{I_0} \right) = -\lg T, \quad (1)$$

где D_{λ} — оптическая плотность при длине волны; ε_{λ} — молярный коэффициент поглощения при длине волны; c — молярная концентрация оптически активного вещества; l — длина оптического пути; I' — интенсивность электромагнитного излучения при длине волны после прохождения исследуемого раствора (элюата); I_0 — интенсивность испускаемого источником света излучения при длине волны до прохождения исследуемого раствора (элюата); T — коэффициент пропускания при длине волны (ГОСТ 8.654–2016. Межгосударственный стандарт. Фотометрия. Термины и определения).

Аналитическим сигналом спектрофотометрического детектора, установленного в используемом для исследования хроматографе, является оптическая плотность. Спектрофотометрический детектор является двухлучевым, что компенсирует отклонение интенсивности электромагнитного излучения до прохождения исследуемого раствора и позволяет принять ее за условно постоянную величину. В таком случае к изменению оптической плотности может привести изменение интенсивности электромагнитного излучения после прохождения исследуемого раствора.

Ожидается, что применяемое в (спектро)фотометрии электромагнитное излучение стремится к монохроматичности (состоянию гармонического колебания), т. е. к постоянству амплитуды и частоты колебания в течение бесконечно долгого времени. Это позволяет достоверно определять оптическую плотность раствора (1) и выполнять расчет концентрации светопоглощающего вещества. Монохроматичность используемого электромагнитного излучения позволяет определять молярный коэффициент поглощения (см. (1)), что и есть определение градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации светопоглощающего вещества (поскольку концентрация и длина оптического пути при построении градуировочного графика известны с высокой точностью). Если линейный характер зависимости нарушается существенно, то для проведения дифференциального анализа необходимо приготовление большего числа градуировочных (эталонных, стандартных) растворов. Это компенсирует погрешность, возникающую вследствие дрейфа показаний, отклонения концентраций или взаимодействия компонентов раствора с растворителем [17, 18].

На практике такие параметры условно монохроматического электромагнитного излучения, как амплитуда или частота колебания, неизбежно изменяются, но (при исправной работе детектора) не хаотично, а равно-

мерно, что приводит к возникновению систематической погрешности при регистрации детектором интенсивности электромагнитного излучения после прохождения исследуемого раствора. Регулярный, систематический характер этой погрешности характеризует постепенный, нарастающий дрейф оптической плотности.

В таком случае критерием монохроматичности являются размеры интервалов, в которых изменяются длины волн рабочего спектра детектора при его работе (в рассматриваемом случае размеры интервалов, соответствующих длине волны 210; 220; 230; 240; 250; 260; 280; 300). Чем меньше эти интервалы, тем более постоянна частота колебания электромагнитного излучения и тем более это колебание гармоническое, а электромагнитное излучение монохроматичное [18].

Дрейф спектрофотометрического детектора возникает в результате изменения интенсивности электромагнитного излучения (его метрологической характеристики). При прохождении через исследуемый раствор интенсивность уменьшается в результате абсорбции его энергии атомами или молекулами, для перехода электронов на более высокие энергетические уровни [19].

На скорость отклонения нулевой линии сигнала спектрофотометрического детектора может влиять несколько факторов: постоянство температуры и температуры элюата и камеры детектора, быстродействие детектора, состав элюента, скорость движения подвижной фазы [9].

Если увеличить температуру исследуемого раствора, то неизбежно возрастет активность частиц раствора, что выразится в более высокой скорости теплового колебания и уменьшении того количества энергии, которое необходимо для перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Возрастание температуры приведет к тому, что в результате взаимодействия с более активными частицами раствора интенсивность электромагнитного излучения будет изменяться чаще. Это приведет к увеличению систематического отклонения оптической плотности, т. е. к усилению дрейфа.

Значительное влияние температурного режима на возникновение погрешностей хроматографического анализа является общим для газофазной и для жидкостной адсорбционной хроматографии [11].

Взаимосвязь скорости дрейфа с непостоянством (в большей степени) температуры и ее значением (в меньшей степени) характерна для достаточно большого числа средств измерения. Кроме детекторов (любых типов), применяемых в количественном анализе, эта проблема характерна и для гироскопов, используемых для навигации судов в акваториях, микромеха-

нических гироскопов и высокоточных средств измерения, применяемых в медицинском оборудовании, сканирующих зондовых микроскопах, приборах учета расхода горячей и холодной воды и т. д. [13, 14, 20–23].

Существенная и почти универсальная для всех точных средств измерения зависимость дрейфа от непостоянства температуры может быть связана с тем, что чем чаще изменяется температура некоторой термодинамической системы (сначала уменьшается, затем возрастает), тем чаще в нее поступает теплота, которая превращается в работу и другие формы энергии по мере протекания физико-химических процессов. Непостоянство температуры увеличивает вероятность протекания потенциальных процессов в системе, в том числе тех, в результате которых могут количественно изменяться физические величины, являющиеся для некоторого средства измерения метрологической характеристикой. В результате изменения метрологических характеристик средства измерения начнется дрейф его показаний.

Необходимо также учитывать, что интенсивность прошедшего через исследуемый раствор электромагнитного излучения отклоняется от интенсивности излучения до прохождения раствора случайным образом (интенсивность может не только уменьшаться, но и увеличиваться или определяться ошибочно с большим значением). В противном случае невозможен отрицательный дрейф исправного детектора. Однако установлено, что он встречается в 12, 5 % сессий работы детектора.

Изменение интенсивности электромагнитного излучения можно описать следующим образом:

$$|\Delta D| > 0 \Rightarrow D_2 \neq D_1 \Rightarrow -\lg\left(\frac{I'}{I_0}\right) \neq D_1, \quad (2)$$

где ΔD — изменение оптической плотности вследствие дрейфа; D_2 — оптическая плотность после (повторного) проявления дрейфа; D_1 — оптическая плотность до (повторного) проявления дрейфа.

Математическим моделированием дрейфа на основании данных выборки 1 (табл. 1) и нормального распределения Гаусса установлено, что в 1 мин при условно постоянном значении I' интенсивность должна изменяться в среднем по спектру следующим образом (для соответствия вероятности положительного дрейфа 87,5 %, средней высоте дрейфа 0,021 е.о.п при продолжительности измерения 45 мин и размере выборки 10 000 измерений изменения оптической плотности): $I' = I_0 + \Delta I' = 0,99886622 \pm 0,00681123 \text{ Вт/м}^2$, где $\Delta I'$ — отклонение интенсивности электромагнитного излучения вследствие прохождения исследуемого

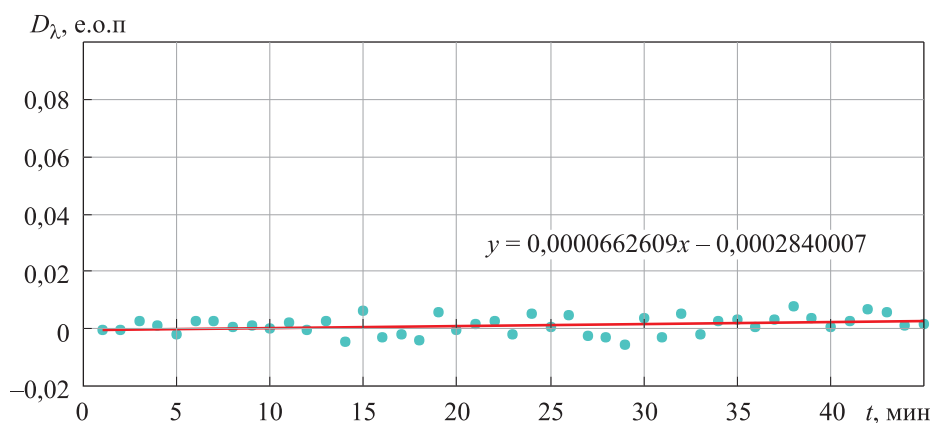
раствора (элюата). Это должно соответствовать $\Delta D = 0,000503 \pm \pm 0,004188$ е.о.п/мин.

Таблица 1

Основные параметры элюции выборок

Выборка (пять параллельных измерений)	Температура элюции, °С	Скорость движения элюата, мкл/мин	Время измерения детектора, с
1	40	100	0,17
2	50		200
3		0,17	
4			

Согласно модели (рисунок), дрейф оптической плотности можно описать как линейную функцию времени, причем с течением времени (87,5 % сессий работы детектора) значение оптической плотности возрастает. Состав элюента также может влиять на скорость отклонения нулевой линии вследствие наличия светопоглощения у его компонентов* [24].



Модель дрейфа оптической плотности (•) спектрофотометра и линия регрессии (—)

Материалы и методы исследования. Зависимость скорости дрейфа от изменения определенного параметра элюции определена сравнением средних по спектру скоростей дрейфа, которые соответствуют двум выборкам с различным значением этого параметра (при этом другие параметры не изменяются). Для проверки гипотезы о влиянии изменения то-

* Хроматограф жидкостный микроколоночный «Милихром А-02». Руководство по эксплуатации Э426.100.00.00 РЭ.

го или иного параметра элюции на скорость дрейфа детектора, полученные данные проанализированы статистически.

Непосредственные измерения выполнены с использованием микроколлоночного жидкостного хроматографа «Миличром А-02» (Россия), с установленным двулучевым спектрофотометрическим детектором в качестве средства измерения аналитического сигнала (оптической плотности). Хроматограммы для четырех выборок записаны в изотермическом режиме (см. табл. 1).

Температура элюата выборок 1 и 2 отличается на 10 °С, время измерения детектора выборок 2 и 3 — в 2 раза, скорость движения элюата выборок 2 и 4 — в 2 раза при записи хроматограммы (см. табл. 1). Отличия средних по спектру скоростей дрейфа для выборок 1 и 2 соответствуют влиянию изменения температуры элюата, выборки 2 и 3 — изменению времени измерения детектора, выборки 2 и 4 — изменению скорости движения элюата.

Результаты. Значения изменения скорости дрейфа в зависимости от длины волны и температуры элюата приведены в табл. 2. Из рассмотренных параметров (температура элюата, скорость движения подвижной фазы и время измерения детектора) температура оказывает наибольшее влияние на скорость дрейфа нулевой линии сигнала спектрофотометрического детектора. Средняя скорость дрейфа по всему рассматриваемому спектру возросла больше всего при увеличении температуры на 10 °С (в 26,54 раза). Гипотеза о взаимосвязанности температуры элюата и увеличения скорости дрейфа подтверждается при наибольшей вероятности для большей части рабочего спектра спектрофотометра.

Таблица 2

Значения скорости дрейфа в зависимости от длины волны и увеличения температуры элюата

Длина волны, нм	Скорость дрейфа, е.о.п/ч, для выборки		Увеличение скорости дрейфа, раз
	1	2	
210	0,075 ± 0,020	3,733 ± 0,001**	49,74
220	0,048 ± 0,013	1,233 ± 0,047**	25,79
230	0,036 ± 0,009	0,333 ± 0,001**	9,33
240	0,023 ± 0,007	0,105 ± 0,012**	4,65
250	0,011 ± 0,006	0,097 ± 0,014*	8,94
260	0,013 ± 0,030	0,107 ± 0,009**	11,94

Длина волны, нм	Скорость дрейфа, е.о.п/ч, для выборки		Увеличение скорости дрейфа, раз
	1	2	
280	0,007 ± 0,006	0,078 ± 0,007**	11,94
300	0,004 ± 0,005	0,020 ± 0,009	5,59
Среднее	0,027	0,713	26,41

Примечание. Гипотезы об увеличении скорости дрейфа при заданной длине волны вследствие повышения температуры элюата на 10 °С проверяются при доверительной вероятности: *0,99 ($P \geq 0,99$); **0,999 ($P \geq 0,999$).

Изменение температуры наиболее влияет на скорость дрейфа в связи с природой взаимодействия электромагнитного излучения с частицами раствора (светопоглощения). Интенсивность излучения может уменьшаться вследствие поглощения его энергии частицами раствора для осуществления перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Увеличение температуры приводит к повышению активности частиц раствора, уменьшению необходимого количества энергии для перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Ни один из других рассмотренных параметров элюции не связан так тесно с природой взаимодействия веществ с электромагнитным излучением, как температура.

Двукратное увеличение скорости движения подвижной фазы (элюата, исследуемого раствора) привело к повышению средней по спектру скорости дрейфа на 81,65 % (табл. 3). Наряду со скоростью движения элюата, возрастает число частиц, с которыми за условную единицу времени работы детектора взаимодействует электромагнитное излучение. Это приводит к более частому отклонению его интенсивности после прохождения исследуемого раствора (элюата), тем самым обуславливая более стремительный дрейф оптической плотности.

Согласно полученным результатам, на скорость отклонения нулевой линии сигнала спектрофотометрического детектора наименее влияет изменение быстродействия детектора (табл. 4). Гипотеза о влиянии времени измерения детектора на скорость дрейфа нулевой линии спектрофотометрического детектора опровергается в связи со следующими фактами: по всему спектру скорость дрейфа должна была возрасти, но она снизилась на 12,30 % при 260 нм и на 7,99 % при 280 нм. Кроме того, при доверительной вероятности не менее 0,95 эта гипотеза подтверждается из всего рабочего спектра только при длине волны 230 и 240 нм.

Таблица 3

**Значения скорости дрейфа при двукратном увеличении скорости потока
элюата в зависимости от длины волны**

Длина волны, нм	Скорость дрейфа, е.о.п/ч, для выборки		Относительная разность скоростей дрейфа в опытной и контрольной выборках**, %
	2	4	
210	3,733 ± 0,000	6,831±1,999*	82,98
220	1,233 ± 0,047	2,232±0,641*	80,99
230	0,333 ± 0,000	0,635±0,155*	90,52
240	0,105 ± 0,012	0,203±0,062*	93,80
250	0,097 ± 0,014	0,15 ± 0,092	54,88
260	0,107 ± 0,009	0,15 ± 0,111	40,92
280	3,733 ± 0,000	0,128 ± 0,113	63,99
300	1,233 ± 0,047	0,036 ± 0,030	78,03
Среднее	0,713	1,296	81,65

* Гипотеза об увеличении скорости дрейфа вследствие двукратного возрастания скорости потока элюата проверяется при доверительной вероятности 0,99 ($P \geq 0,99$).

** Абсолютная разность средних скоростей дрейфа в выборках 4 и 2, отнесенная к средней скорости в выборке 2.

Таблица 4

**Значения скорости дрейфа при двукратном увеличении времени измерения
спектрофотометрического детектора в зависимости от длины волны**

Длина волны, нм	Скорость дрейфа, е.о.п/ч, для выборки		Относительная разность скоростей дрейфа в опытной и контрольной выборках, %
	2	3	
210	3,733 ± 0,000	4,619 ± 1,052	23,72
220	1,233 ± 0,047	1,357 ± 0,592	9,99
230	0,333 ± 0,000	0,463 ± 0,110*	38,88
240	0,105 ± 0,012	0,164 ± 0,040*	56,19
250	0,097 ± 0,014	0,110 ± 0,032	13,99
260	0,107 ± 0,009	0,094 ± 0,033	-12,30
280	0,078 ± 0,007	0,072 ± 0,028	-7,99
300	0,020 ± 0,009	0,032 ± 0,013	60,14
Среднее	0,713	0,864	21,18

Примечание. Гипотеза о влиянии времени измерения спектрофотометрического детектора на скорость дрейфа его показаний опровергнута в связи с тем, что скорость дрейфа изменилась неравномерно по рабочему спектру детектора.

* Гипотеза об увеличении скорости дрейфа вследствие двукратного увеличения скорости потока элюата проверяется при доверительной вероятности 0,95 ($P \geq 0,95$).

Заключение. Возникновение дрейфа показаний средств измерений является следствием систематических отклонений их метрологических характеристик. Дрейф спектрофотометрических детекторов имеет форму равномерного изменения оптической плотности. Он может быть обусловлен отклонением интенсивности электромагнитного излучения после прохождения исследуемого раствора (от интенсивности до прохождения исследуемого раствора) вследствие абсорбции энергии излучения частицами раствора для перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Дрейф носит систематический и неустраняемый характер. Нарушение температурного режима элюата, детектора, как и изменение состава элюата, может привести к многократному увеличению скорости дрейфа [8, 10, 24].

Гипотеза о взаимосвязанности времени измерения детектора и скорости дрейфа отвергнута в связи с тем, что по рассматриваемому спектру она изменилась крайне неравномерно (см. табл. 4). Это привело к подтверждению гипотезы при длине волны 230 и 240 нм и доверительной вероятности 0,95 (см. табл. 4, доверительная вероятность определена соотношением фактического и табличного коэффициентов Стьюдента), что не справедливо для всего остального спектра.

Согласно полученным данным, из рассмотренных параметров элюции на скорость дрейфа влияют температура элюата, скорость движения подвижной фазы (элюата), но не время измерения спектрофотометрического детектора.

Двукратное увеличение скорости движения подвижной фазы приводит к возрастанию скорости дрейфа на 81,65 % (в среднем по спектру, см. табл. 3) в связи с увеличением совокупного светопоглощения в условную единицу времени работы детектора.

Увеличение температуры элюата на 10 °С привело к возрастанию скорости дрейфа в 26,41 раза (в среднем по спектру, см. табл. 2). Повышение температуры элюата привело к росту активности растворенных в нем частиц, увеличению энергии теплового колебания, возбужденности их состояния. Это уменьшило то количество энергии, которое необходимо для перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Повышение температуры вызвало возрастание светопоглощения. Следствием усиления взаимодействия частиц элюата с электромагнитным излучением стало увеличение отклонения такой метрологической характеристики спектрофотометра, как интенсивность излучения после прохождения исследуемого раствора (элюата), что и усилило дрейф.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казаков С.В., Чистяков И.М., Берсенева Е.С. Методический подход для директивного назначения периодичности калибровки измерительных приборов. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, 2016, № 6, с. 3–13.
- [2] Ильин А.С. Основы динамической корректировки коэффициентов чувствительности группы однотипных детекторов. *Научное приборостроение*, 2016, т. 26, № 3, с. 83–94.
- [3] Salit M.L., Turk G.C. A drift correction procedure. *Anal. Chem.*, 1998, vol. 70, iss. 15, pp. 3184–3190. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac980095b>
- [4] Owen T. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Agilent Technologies, 2000.
- [5] Upstone S. *Validating UV/visible spectrophotometers*. PerkinElmer, 2012.
- [6] Chapman II G.B., Gordon W.A. Development of a drift-correction procedure for a direct-reading spectrometer. NASA technical note TN D-8463. Washington D.C, 1977.
- [7] Бёккер Ю. *Хроматография. Инструментальные методы хроматографии и капиллярного электрофореза*. М., Техносфера, 2009.
- [8] Dual beam spectrophotometer: ADI solutions application brief. URL: <https://s1.dtsheet.com/store/data/001788004.pdf?key=7cdbafd01b125c63d674064e0e3885fe&r=1> (дата обращения: 29.04.2022).
- [9] Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др. *Практическая газовая и жидкостная хроматография*. СПб., Изд-во СПбГУ, 1998.
- [10] Жуховицкий А.А., ред. *Руководство по газовой хроматографии*. М., Мир, 1969.
- [11] Авдеева А.А. *Контроль сжигания газообразного топлива*. М., Энергия, 1971.
- [12] Волков В.Л., Жидкова Н.В. Моделирование бесплатформенной навигационной системы. *Современные наукоемкие технологии*, 2015, № 7, с. 13–18.
- [13] Шарков И.А., Шаркова О.А., Мехреньгин М.В. и др. Компенсация температурного дрейфа показаний волоконно-оптического гироскопа. *Сб. тез. II ВКМУ. Вып. 1*. СПб., СПб НИУ ИТМО, 2013, с. 131–132.
- [14] Шарков И.А., Мехреньгин М.В., Рупасов А.В. и др. Компенсация температурного дрейфа показаний волоконно-оптического гироскопа. *Сб. тез. III ВКМУ. Вып. 2*. СПб., СПб НИУ ИТМО, 2014, с. 107–108.
- [15] Барам Г., Барам Е. *Практикум по ВЭЖХ на виртуальном хроматографе*. Новосибирск, Эконова, 2015.
- [16] Мельников М.Я., Иванов В.Л. *Экспериментальные методы химической кинетики*. Фотохимия. М., Изд-во Мос. ун-та, 2004.
- [17] Алимарин И.П., Иванов В.М., ред. *Практическое руководство по физико-химическим методам анализа*. М., Изд-во Мос. ун-та, 1987.

- [18] Бутиков Е.И. Оптика. СПб., БХВ-Петербург, Невский Диалект, 2003.
- [19] Hazel G., Bucholtz F., Aggarwal I.D. Characterization and modeling of drift noise in Fourier transform spectroscopy: implications for signal processing and detection limits. *Appl. Opt.*, 1997, vol. 36, iss. 27, pp. 6751–6759.
DOI: <https://doi.org/10.1364/ao.36.006751>
- [20] Ошоров А.В., Савин И.А., Горячев А.С. Внутрочерепная гипертензия. Руководство для врачей. М., НИИ нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко, 2021.
- [21] Быков В.А., Кузнецов Е.В., Пьянков Е.С. Уменьшение влияния температурного дрейфа в сканирующих зондовых микроскопах. *Известия вузов. Электроника*, 2010, № 5, с. 58–63.
- [22] Крылов А.А., Корнюк Д.В. Технологические подходы к устранению смещения нуля МЭМС гироскопов в составе гироинерциального блока. *Труды МАИ*, 2018, № 103. URL: <https://trudymai.ru/published.php?ID=100768>
- [23] Синютин Е.С., Рубан Р.Ю. Разработка измерительной установки и методики оценки максимального времени работы прибора учета расхода горячей и холодной воды. *Инженерный вестник Дона*, 2018, № 4.
URL: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5438>
- [24] Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М., Химия, 1986.

Станкевич Светлана Владимировна — канд. сельхоз. наук, научный сотрудник СФНЦА РАН (Российская Федерация, Новосибирская обл., 630501, п. Краснообск, ул. Центральная, д. 26).

Лысенко Никита Константинович — лаборант СФНЦА РАН (Российская Федерация, Новосибирская обл., 630501, п. Краснообск, ул. Центральная, д. 26).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Станкевич С.В., Лысенко Н.К. Определение зависимости скорости отклонения нулевой линии спектрофотометрического детектора от изменения параметров элюции. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 1 (106), с. 129–144. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-129-144>

**DETERMINATION OF THE DEPENDENCE
OF THE SPECTROPHOTOMETER ZERO LINE SPEED DEVIATION
ON THE ELUTION PARAMETERS ALTERATION**

S.V. Stankevich

sveticstank@yandex.ru

N.K. Lysenko

nicliss@yandex.ru

**Siberian Federal Scientific Center for Agrobiotechnology,
Russian Academy of Sciences, Krasnoobsk, Novosibirsk Region, Russian Federation**

Abstract

To identify dependence of the drift rate on the elution parameters alteration (in high-performance liquid chromatography), four samples of chromatograms registered by the *Milichrome A-02* liquid microcolumn chromatograph were formed and compared in pairs. This chromatograph was equipped with a two-beam spectrophotometric detector with the following operating spectrum, nm: 210; 220; 230; 240; 250; 260; 280; 300. To determine dependence of the drift rate on the elution parameters, comparison was made of the two samples average drift rates, which differed only in the parameter value under study. Hypothesis about the eluate temperature alteration effect on the drift rate was confirmed at the highest level of confidence. It was established that the drift rate increased in the most (by 26.54 times) precisely with an increase in the temperature by 10 °C. Twofold increase in the eluate rate led to an increase in the average drift rate over the spectrum by 81.65 %, and the twofold increase in the detector measurement interval — by 33.82 % (despite this, hypothesis of this relationship was taken as false). Along with the temperature, activity of the eluate particles was increasing, and the amount of energy required for the electron transition to the higher energy levels decreased. The problem of drift readings is universal and relevant for many measurement instruments. Drift is caused by systematic alteration in the metrological characteristics of the measurement tool. As a result of the detector electromagnetic radiation energy absorption by particles dissolved in the eluate, such metrological characteristic of the spectrophotometric detector as the radiation intensity changes; and it changes randomly, which in 87.5 % of cases leads to a positive drift, and in 12.5 % — to the negative drift

Keywords

Zero line deviation, zero line drift, spectrophotometer, high performance liquid chromatography, monochromaticity, electromagnetic radiation

Received 27.05.2022

Accepted 19.09.2022

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Kazakov S.V., Chistyakov I.M., Berseneva E.S. Methodical approach for decision-making purposes the periodicity of measuring instruments calibration. *Izvestiya Tulskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki* [News of the Tula State University. Technical Sciences], 2016, no. 6, pp. 3–13 (in Russ.).
- [2] Ilin A.S. Bases of dynamic correction of sensitivity coefficients of group of the same sensors (on the example of cosine distribution law). *Nauchnoe priborostroenie*, 2016, vol. 26, no. 3, pp. 83–94 (in Russ.).

- [3] Salit M.L., Turk G.C. A drift correction procedure. *Anal. Chem.*, 1998, vol. 70, iss. 15, pp. 3184–3190. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac980095b>
- [4] Owen T. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. Agilent Technologies, 2000.
- [5] Upstone S. Validating UV/visible spectrophotometers. PerkinElmer, 2012.
- [6] Chapman II G.B., Gordon W.A. Development of a drift-correction procedure for a direct-reading spectrometer. NASA technical note TN D-8463. Washington D.C, 1977.
- [7] Bekker Yu. Khromatografiya. Instrumentalnye metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza [Chromatography. Instrumental methods of chromatography and capillary electrophoresis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009.
- [8] Dual beam spectrophotometer: ADI solutions application brief. Available at: <https://s1.dtsheet.com/store/data/001788004.pdf?key=7cdbafd01b125c63d674064e0e3885fe&r=1> (accessed: 29.04.2022).
- [9] Stolyarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G., et al. Prakticheskaya gazovaya i zhidkostnaya khromatografiya [Practical gas and fluid chromatography]. St. Petersburg, SPbSU Publ., 1998.
- [10] Leibnitz E., Struppe H.G., eds. Handbuch der Gas-Chromatographie. Chemie, 1967.
- [11] Avdeeva A.A. Kontrol szhiganiya gazoobraznogo topliva [Control of gaseous fuel combustion]. Moscow, Energiya Publ., 1971.
- [12] Volkov V.L., Zhidkova N.V. Modeling of strapdown navigation system. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern High Technologies], 2015, no. 7, pp. 13–18 (in Russ.).
- [13] Sharkov I.A., Sharkova O.A., Mekhrengin M.V., et al. [Compensation for temperature drift of fiber optic gyroscope readings]. *Sb. tez. II VKMU. Vyp. 1* [Abs. II VKMU. Vol. 1]. St. Petersburg, SPb NRU ITMO, 2013, pp. 131–132 (in Russ.).
- [14] Sharkov I.A., Mekhrengin M.V., Rupasov A.V., et al. [Compensation for temperature drift of fiber optic gyroscope readings]. *Sb. tez. III VKMU. Vyp. 2* [Abs. III VKMU. Vol. 2]. St. Petersburg, SPb NRU ITMO, 2014, pp. 107–108 (in Russ.).
- [15] Baram G., Baram E. Praktikum po VEZhKh na virtualnom khromatografe [Workshop on HPLC on a virtual chromatograph]. Novosibirsk, Ekonova Publ., 2015.
- [16] Melnikov M.Ya., Ivanov V.L. Eksperimentalnye metody khimicheskoy kinetiki. Fotokhimiya [Experimental methods of chemical kinetics. Photochemistry]. Moscow, Moscow Univ. Publ., 2004.
- [17] Alimarin I.P., Ivanov V.M., eds. Prakticheskoe rukovodstvo po fiziko-khimicheskim metodam analiza [Practical guide to physical and chemical methods of analysis]. Moscow, Moscow Univ. Publ., 1987.
- [18] Butikov E.I. Optika [Optics]. St. Petersburg, BKhV-Peterburg Publ., Nevskiy Dialekt Publ., 2003.
- [19] Hazel G., Bucholtz F., Aggarwal I.D. Characterization and modeling of drift noise in Fourier transform spectroscopy: implications for signal processing and detection limits. *Appl. Opt.*, 1997, vol. 36, iss. 27, pp. 6751–6759. DOI: <https://doi.org/10.1364/ao.36.006751>

- [20] Oshorov A.V., Savin I.A., Goryachev A.S. Vnutricherepnaya gipertenziya. Rukovodstvo dlya vrachey [Intracranial hypertension. A guide for physicians]. Moscow, NII neyrokhirurgii im. N.N. Burdenko Publ., 2021.
- [21] Bykov V.A., Kuznetsov E.V., Pyankov E.S. Reducing the effect of temperature drift in scanning probe microscopes. *Izvestiya vuzov. Elektronika* [Proceedings of Universities. Electronics], 2010, no. 5, pp. 58–63 (in Russ.).
- [22] Krylov A.A., Korniyuk D.V. Technological approaches to zero offset compensation in mems gyroscopes being a part of the inertial measurement unit. *Trudy MAI*, 2018, no. 103 (in Russ.). Available at: <https://trudymai.ru/published.php?ID=100768>
- [23] Sinyutin E.S., Ruban R.Yu. Development of a measuring installation and a method for estimating the maximum operating time of a metering device for hot and cold water. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Journal of Don], 2018, no. 4 (in Russ.). Available at: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5438>
- [24] Styskin E.L., Itsikson L.B., Braude E.V. Prakticheskaya vysokoeffektivnaya zhidkostnaya khromatografiya [Practical highly effective liquid chromatography]. Moscow, Khimiya Publ., 1986.

Stankevich S.V. — Cand. Sc. (Agricult.), Researcher, Siberian Federal Scientific Center for Agrobiotechnology, Russian Academy of Sciences (Tsentralnaya ul. 26, Krasnoobsk, Novosibirsk Region, 630501 Russian Federation).

Lysenko N.K. — Laboratory Technician, Siberian Federal Scientific Center for Agrobiotechnology, Russian Academy of Sciences (Tsentralnaya ul. 26, Krasnoobsk, Novosibirsk Region, 630501 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Stankevich S.V., Lysenko N.K. Determination of the dependence of the spectrophotometer zero line speed deviation on the elution parameters alteration. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 1 (106), pp. 129–144 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-129-144>