

Для исследования характеристик твёрдозлектролитного детектора (ТЭД), были отобраны три детектора ТЭД 15.3, ТЭД 16.1, ТЭД 16.2. Работа выполнена на хроматографе «Кристалл 5000.2».

Режим работы детектора:

- температура детектора – 550°C;
- потенциал детектора – 550 мВ.

Режим работы хроматографа:

- газ-носитель – аргон, геттерная система очистки;
- расход газа-носителя 50 см³/мин;
- температура термостата колонок – 50°C;
- температура кран-дозатора – 50°C;
- разделительная колонка – цеолит NaX, длина 2 м;
- объём дозы 2,0 см³, кран-дозатор Valko.

Измерения газовых смесей проводились 4 - 5 раз непрерывно в течение одной недели. В работе использовались газовые смеси 1-го разряда, производства ВНИИМ им. Д.И.Менделеева и ООО «ПГС-сервис». В таблице представлены характеристики газовых смесей.

№ смеси	компонент	C, млн ⁻¹	абс. погр., млн ⁻¹	№ смеси	компонент	C, млн ⁻¹	абс. погр., млн ⁻¹
P-12	H ₂	3,02	0,14	П-5392	H ₂	4,90	0,22
	O ₂	1,87	0,09		O ₂	4,20	0,20
	CH ₄	2,89	0,14		CH ₄	4,90	0,22
	CO	2,85	0,14		CO	4,75	0,22
P-14	H ₂	2,10	0,10	П-6084	H ₂	9,8	0,4
	O ₂	2,12	0,10		O ₂	8,7	0,4
	CH ₄	2,07	0,10		CH ₄	9,4	0,4
	CO	2,06	0,10		CO	9,7	0,4
P-13	H ₂	5,69	0,25	P-15	H ₂	10,2	0,4
	O ₂	4,85	0,22		O ₂	9,8	0,4
	CH ₄	5,92	0,26		CH ₄	10,3	0,4
	CO	5,88	0,26		CO	10,2	0,4

Измерения смесей проводились последовательно, с увеличением концентраций: P-12, P-14, P-13, П-5392, П-6084, P-15 по 5 параллелей. После измерения смеси с максимальной концентрацией (P-15), проводилось измерение дрейфа нулевой линии в течение 2 часов, после чего повторялось измерение смеси P-12.

Время анализа смеси составляет 7,5 мин. За последнюю минуту измерения, проводилось измерение уровня флуктуационных шумов с помощью программы «Хроматэк Аналитик», меню «Оперативная оценка шума».

При обработке результатов измерений производились расчёты:

- площади пика;
- среднего значения площадей хроматографических пиков для 5 измерений;
- СКО измерения площадей пиков;
- среднего значения уровня флуктуационных шумов.

1. Определение дрейфа нулевой линии за 2 часа непрерывной работы.

Измерение дрейфа нулевой линии проводилось между измерениями смесей P-15 и P-12. Величина дрейфа определялась как:

$$\Delta U_0 = U_{01} - U_{02}$$

где: ΔU_0 - дрейф нулевой линии за 2 часа непрерывной работы;

U_{01} - значение нулевого сигнала при $t = 0$;

U_{02} - значение нулевого сигнала через 2 часа.

Типичные хроматограммы представлены на рисунке.

В таблицах представлены результаты измерений.

ТЭД 15.3						среднее $ABS(\Delta U_0)$, мВ
дата	22.06.15	23.06.15	24.06.15	25.06.15	26.06.15	
ΔU_0 , мВ	-0,31	0,02	-0,09	-0,05	-0,06	
$ABS(\Delta U_0)$, мВ	0,31	0,02	0,09	0,05	0,06	0,11

ТЭД 16.1						среднее $ABS(\Delta U_0)$, мВ
дата	29.06.15	30.06.15	01.07.15	02.07.15	03.07.15	
ΔU_0 , мВ	0,15	0,32	0,53	-0,02	1,68	
$ABS(\Delta U_0)$, мВ	0,15	0,32	0,53	0,02	1,68	0,54

ТЭД 16.2					среднее $ABS(\Delta U_0)$, мВ
дата		14.07.15	15.07.15	16.07.15	
ΔU_0 , мВ		1,24	0,47	0,90	
$ABS(\Delta U_0)$, мВ	0,67	1,24	0,47	0,9	0,82

Значение дрейфа нулевой линии за 2 часа непрерывной работы составляет $\pm(0,11 - 0,82)$ мВ.

2. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определялся в последнюю минуту каждого измерения по программе «Хроматэк Аналитик», меню «Оперативная оценка шума».

В таблицах представлены результаты измерений.

уровень флуктуационных шумов детектор ТЭД 15.3									
22.06.15		23.06.15		24.06.15		25.06.15		26.06.15	
№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ
P-12-1	0,039	P-12-1	0,028	P-12-1	0,031	P-12-1	0,037	P-12-1	0,031
P-14	0,031	P-14	0,028	P-14	0,029	P-14	0,029	P-14	0,034
P-13	0,044	P-13	0,037	P-13	0,042	P-13	0,115	P-13	0,036
П-5392	0,037	П-5392	0,037	П-5392	0,037	П-5392	0,046	П-5392	0,037
П-6084	0,038	П-6084	0,044	П-6084	0,041	П-6084	0,039	П-6084	0,038
P-15	0,043	P-15	0,040	P-15	0,041	P-15	0,044	P-15	0,040
P-12-2	0,037	P-12-2	0,037	P-12-2	0,036	P-12-2		P-12-2	0,030
среднее:	0,038	среднее:	0,036	среднее:	0,037	среднее:	0,052	среднее:	0,035

уровень флуктуационных шумов детектор ТЭД 16.1									
29.06.15		30.06.15		01.07.15		02.07.15		03.07.15	
№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ
P-12-1	0,029	P-12-1	0,027	P-12-1	0,034	P-12-1	0,0298	P-12-1	0,036
P-14	0,031	P-14	0,035	P-14	0,030	P-14	0,029	P-14	0,036
P-13	0,036	P-13	0,030	P-13	0,027	P-13	0,031	P-13	0,040
П-5392	0,033	П-5392	0,031	П-5392	0,044	П-5392	0,031	П-5392	0,037
П-6084	0,042	П-6084	0,036	П-6084	0,047	П-6084	0,036	П-6084	0,043
P-15	0,035	P-15	0,034	P-15	0,045	P-15	0,033	P-15	0,039
P-12-2	0,028	P-12-2	0,033	P-12-2	0,028	P-12-2	0,033	P-12-2	0,041
среднее:	0,033	среднее:	0,032	среднее:	0,036	среднее:	0,032	среднее:	0,039

уровень флуктуационных шумов детектор ТЭД 16.2							
13.07.15		14.07.15		15.07.15		16.07.15	
№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ	№ смеси	U, мВ
P-12-1	0,035	P-12-1	0,0254	P-12-1	0,0268	P-12-1	0,039
P-14	0,038	P-14	0,026	P-14	0,032	P-14	0,031
P-13	0,044	P-13	0,034	P-13	0,034	P-13	0,038
П-5392	0,035	П-5392	0,036	П-5392	0,034	П-5392	0,033
П-6084	0,046	П-6084	0,041	П-6084	0,038	П-6084	0,043
P-15	0,045	P-15	0,041	P-15	0,047	P-15	0,049
P-12-2	0,033	P-12-2	0,032	P-12-2	0,030	P-12-2	0,034
среднее:	0,040	среднее:	0,034	среднее:	0,035	среднее:	0,038

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала находится в пределах **0,032 – 0,052 мВ**.

3. Определение значения относительного СКО выходного сигнала.

Относительное СКО площади пика определялось при каждом измерении. По результатам измерений рассчитывалось среднее СКО для каждого компонента при измерении всех смесей.

В таблицах представлены результаты измерений.

среднее значение СКО выходного сигнала, %, детектор ТЭД 15.3									
22.06.15		23.06.15		24.06.15		25.06.15		26.06.15	
компо- нент	СКО, %	компо- нент	СКО, %	компонет	СКО, %	компонет	СКО, %	компонет	СКО, %
H ₂	0,27	H ₂	0,19	H ₂	0,46	H ₂	0,23	H ₂	0,26
O ₂	0,60	O ₂	1,07	O ₂	2,46	O ₂	0,92	O ₂	1,13
CH ₄	0,34	CH ₄	0,42	CH ₄	0,49	CH ₄	0,65	CH ₄	0,45
CO	0,46	CO	0,45	CO	1,35	CO	0,86	CO	0,50
среднее СКО за день	0,42	среднее СКО за день	0,53	среднее СКО за день	1,19	среднее СКО за день	0,67	среднее СКО за день	0,58

среднее значение СКО выходного сигнала, %, детектор ТЭД 16.1									
29.06.15		30.06.15		01.07.15		02.07.15		03.07.15	
компо- нент	СКО, %	компо- нент	СКО, %	компо- нент	СКО, %	компо- нент	компо- нент	компо- нет	СКО, %
H ₂	0,30	H ₂	0,31	H ₂	0,57	H ₂	0,26	H ₂	0,40
O ₂	0,70	O ₂	0,90	O ₂	1,78	O ₂	0,31	O ₂	0,79
CH ₄	0,09	CH ₄	0,11	CH ₄	0,25	CH ₄	0,10	CH ₄	0,30
CO	0,59	CO	0,51	CO	0,64	CO	0,23	CO	0,69
среднее СКО за день	0,42	среднее СКО за день	0,46	среднее СКО за день	0,81	среднее СКО за день	0,22	среднее СКО за день	0,55

среднее значение СКО выходного сигнала, %, детектор ТЭД 16.2							
13.07.15		14.07.15		15.07.15		16.07.15	
компонент	СКО, %	компонент	СКО, %	компонент	СКО, %	компонент	СКО, %
H ₂	0,53	H ₂	0,42	H ₂	0,46	H ₂	0,61
O ₂	0,58	O ₂	1,18	O ₂	0,77	O ₂	0,65
CH ₄	0,35	CH ₄	0,31	CH ₄	0,45	CH ₄	0,48
CO	0,81	CO	0,70	CO	0,78	CO	1,37
среднее СКО за день	0,57	среднее СКО за день	0,65	среднее СКО за день	0,62	среднее СКО за день	0,78

Относительное СКО выходного сигнала при измерении всех компонентов находится в пределах **0,22 – 1,19 %**.

4. Определение значения изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы.

Изменение выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы определялось для каждого компонента смеси.

4.1. Детектор ТЭД 15.3.

В таблице представлены результаты измерения газовой смеси Р-12-1 (первое измерение смеси в этот день) в период с 22.06.15 г. по 26.06.15 г.

№ смеси	компо- нент	22.06.1	23.06.1	24.06.1	25.06.1	26.06.1	среднее в серии, мВ·сек	СКО серии, мВ·сек	отн. СКО, серии %
		5	5	5	5	5			
среднее значение в серии, S, мВ									
P-12	H ₂	609,12	613,30	617,05	610,08	610,74	612,06	3,19	0,52
	O ₂	296,63	300,28	293,61	294,54	282,98	293,61	6,47	2,20
	CH ₄	359,36	346,30	349,81	346,09	334,45	347,20	8,94	2,57
	CO	191,72	179,93	184,28	181,30	175,25	182,49	6,10	3,34

Изменение выходного сигнала определялось попарно:

ΔS_1 – разность между измерениями, полученными 22.06.15 и 24.06.15 г.;

ΔS_2 – разность между измерениями, полученными 23.06.15 и 25.06.15 г.;

ΔS_3 – разность между измерениями, полученными 24.06.15 и 26.06.15 г.

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси P-12.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-1,30	0,53	1,02	1,30	0,53	1,02	0,95
O ₂	1,02	1,91	3,62	1,02	1,91	3,62	2,18
CH ₄	2,66	0,06	4,39	2,66	0,06	4,39	2,37
CO	3,88	-0,76	4,90	3,88	0,76	4,90	3,18

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси P-14.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-0,05	0,21	-0,61	0,05	0,21	0,61	0,29
O ₂	-7,61	9,59	6,63	7,61	9,59	6,63	7,94
CH ₄	-1,07	3,04	4,43	1,07	3,04	4,43	2,85
CO	1,26	4,99	7,44	1,26	4,99	7,44	4,57

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси P-13.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-0,72	0,72	0,32	0,72	0,72	0,32	0,59
O ₂	-2,66	4,60	0,79	2,66	4,60	0,79	2,68
CH ₄	2,23	3,76	2,47	2,23	3,76	2,47	2,82
CO	6,60	4,88	2,56	6,60	4,88	2,56	4,68

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-5392.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	0,14	0,31	0,55	0,14	0,31	0,55	0,33
O ₂	-0,73	-0,33	-0,69	0,73	0,33	0,69	0,58
CH ₄	2,26	3,33	2,79	2,26	3,33	2,79	2,79
CO	6,60	4,85	3,13	6,60	4,85	3,13	4,86

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-6084.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	0,62	0,44	-0,12	0,62	0,44	0,12	0,39
O ₂	1,90	-1,41	-2,28	1,90	1,41	2,28	1,86
CH ₄	3,60	2,78	0,33	3,60	2,78	0,33	2,23
CO	7,74	4,14	0,60	7,74	4,14	0,60	4,16

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-15.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-0,40	0,07	0,13	0,40	0,07	0,13	0,20
O ₂	-0,72	-2,92	-0,43	0,72	2,92	0,43	1,36
CH ₄	1,88	2,22	1,43	1,88	2,22	1,43	1,84
CO	6,54	3,44	1,00	6,54	3,44	1,00	3,66

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-12-2 (второе измерение смеси в этот день).

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-0,78	-0,15	-0,29	0,78	0,15	0,29	0,41
O ₂	4,13	3,57	-2,73	4,13	3,57	2,73	3,47
CH ₄	4,96	4,35	1,42	4,96	4,35	1,42	3,57
CO	7,49	3,83	2,42	7,49	3,83	2,42	4,58

Изменение выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы с детектором ТЭД 15.3 находится в пределах **от 0,2 до 7,9 % отн.**

4.2. Детектор ТЭД 16.1.

В таблице представлены результаты измерения газовой смеси Р-12-1 (первое измерение смеси в этот день) в период с 29.06.15 г. по 03.07.15 г.

№ смеси	компонент	29.06.15	30.06.15	01.07.15	02.07.15	03.07.15	среднее в серии, мВ·сек	СКО серии, мВ·сек	отн. СКО, серии %
		среднее значение в серии, S, мВ							
Р-12	H ₂	497,74	528,88	489,81	525,46	521,12	512,60	17,63	3,44
	O ₂	246,37	231,97	241,43	228,07	236,96	236,96	7,29	3,08
	CH ₄	587,53	588,07	633,52	591,87	596,77	599,55	19,35	3,23
	CO	166.68	146.36	172.71	153.55	155.06	158.87	10.63	6.69

Изменение выходного сигнала определялось попарно:

ΔS_1 – разность между измерениями, полученными 29.06.15 и 01.07.15 г.;

ΔS_2 – разность между измерениями, полученными 30.06.15 и 02.07.15 г.;

ΔS_3 – разность между измерениями, полученными 01.07.15 и 03.07.15 г.

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-12.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	1,59	0,65	-6,39	1,59	0,65	6,39	2,88
O ₂	2,01	1,68	1,85	2,01	1,68	1,85	1,85
CH ₄	-7,83	-0,65	5,80	7,83	0,65	5,80	4,76
CO	-3,61	-4,91	10,22	3,61	4,91	10,22	6,25

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-14.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-2,42	0,03	-1,40	2,42	0,03	1,40	1,28
O ₂	1,85	0,53	2,05	1,85	0,53	2,05	1,48
CH ₄	-6,54	-0,43	3,45	6,54	0,43	3,45	3,47
CO	3,12	-4,71	2,61	3,12	4,71	2,61	3,48

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-13.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-3,05	0,04	3,54	3,05	0,04	3,54	2,21
O ₂	-0,53	4,01	0,03	0,53	4,01	0,03	1,53
CH ₄	-3,88	-0,87	3,38	3,88	0,87	3,38	2,71
CO	1,04	-4,70	-0,45	1,04	4,70	0,45	2,06

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-5392.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-5,36	-0,13	0,34	5,36	0,13	0,34	1,94
O ₂	0,47	5,84	2,18	0,47	5,84	2,18	2,83
CH ₄	-2,01	-0,65	2,22	2,01	0,65	2,22	1,63
CO	6,22	-3,94	2,10	6,22	3,94	2,10	4,09

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-6084.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-6,28	-0,74	4,27	6,28	0,74	4,27	3,76
O ₂	-3,82	1,73	3,07	3,82	1,73	3,07	2,87
CH ₄	-1,65	-1,08	1,59	1,65	1,08	1,59	1,44
CO	9,97	-1,53	-5,73	9,97	1,53	5,73	5,74

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-15.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-6,04	-0,62	6,04	6,04	0,62	6,04	4,23
O ₂	0,04	-0,99	-5,75	0,04	0,99	5,75	2,26
CH ₄	-1,63	-1,19	-0,29	1,63	1,19	0,29	1,04
CO	10,55	0,39	-0,16	10,55	0,39	0,16	3,70

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-12-2.

компонент	значения разности измерений, % отн.			модули значений разности измерений % отн.			средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	
H ₂	-10,58	-0,06	-0,33	10,58	0,06	0,33	3,65
O ₂	2,07	-7,10	3,02	2,07	7,10	3,02	4,07
CH ₄	-0,29	-0,38	0,93	0,29	0,38	0,93	0,54
CO	5,83	-0,54	-3,78	5,83	0,54	3,78	3,38

Изменение выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы с детектором ТЭД 16.1 находится в пределах **от 0,5 до 6,3 % отн.**

4.3. Детектор ТЭД 16.2.

В таблице представлены результаты измерения газовой смеси Р-12-1 (первое измерение смеси в этот день) в период с 13.07.15 г. по 16.07.15 г.

№ смеси	компонент	13.07.15	14.07.15	15.07.15	16.07.15	среднее в серии, мВ·сек	СКО серии, мВ·сек	отн. СКО, серии %
		среднее значение в серии, S, мВ·сек						
Р-12	H ₂	504,60	507,37	505,42	498,00	503,85	4,07	0,81
	O ₂	291,70	310,56	297,47	306,89	301,66	8,63	2,86
	CH ₄	414,99	414,83	414,28	408,80	413,22	2,97	0,72
	CO	204,42	199,92	208,60	208,77	205,43	4,19	2,04

Изменение выходного сигнала определялось попарно:

ΔS_1 – разность между измерениями, полученными 13.07.15 и 15.07.15 г.;

ΔS_2 – разность между измерениями, полученными 14.07.15 и 16.07.15 г.;

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-12-1.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	-0,16	1,85	0,16	1,85	1,00
O ₂	-1,98	1,18	1,98	1,18	1,58
CH ₄	0,17	1,46	0,17	1,46	0,81
CO	-2,05	-4,42	2,05	4,42	3,24

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-14.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	-1,72	0,20	1,72	0,20	0,96
O ₂	2,92	1,53	2,92	1,53	2,22
CH ₄	0,10	1,71	0,10	1,71	0,90
CO	-1,20	-1,69	1,20	1,69	1,45

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-13.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	-0,57	0,73	0,57	0,73	0,65
O ₂	-12,72	-0,33	12,72	0,33	6,53
CH ₄	0,28	0,96	0,28	0,96	0,62
CO	-1,11	-3,50	1,11	3,50	2,30

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-5392.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	0,12	1,20	0,12	1,20	0,66
O ₂	1,25	-0,77	1,25	0,77	1,01
CH ₄	0,37	1,57	0,37	1,57	0,97
CO	-1,46	-2,03	1,46	2,03	1,74

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси П-6084.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	-0,35	0,28	0,35	0,28	0,31
O ₂	-2,28	0,94	2,28	0,94	1,61
CH ₄	0,62	1,35	0,62	1,35	0,99
CO	-0,42	0,13	0,42	0,13	0,27

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-15.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	0,01	-0,33	0,01	0,33	0,17
O ₂	0,48	-1,86	0,48	1,86	1,17
CH ₄	0,71	1,62	0,71	1,62	1,16
CO	-1,08	0,33	1,08	0,33	0,70

В таблице представлены результаты расчёта изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при измерении смеси Р-12-2.

компонент	значения разности измерений, % отн.		модули значений разности измерений % отн.		средние значения % отн.
	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_1	ΔS_2	
H ₂	1,62	0,91	1,62	0,91	1,26
O ₂	-3,84	-0,43	3,84	0,43	2,13
CH ₄	1,50	1,96	1,50	1,96	1,73
CO	1,04	0,33	1,04	0,33	0,68

Изменение выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы с детектором ТЭД 16.2 находится в пределах **от 0,2 до 6,5 % отн.**

5. Определение значения предела детектирования.

Предел детектирования рассчитывался для каждого компонента при измерении всех смесей по уравнению:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot \Delta_x \cdot G}{S}$$

где $C_{\min}$ – предел детектирования, г/сек;

Δ_x – среднее значение уровня флуктуационных шумов, мВ;

G – масса компонента в дозе, г;

S – среднее значение площади пика, мВ·сек.

Масса компонента в дозе рассчитывалась по уравнению:

$$G = \frac{V_d \cdot MB \cdot C}{V_0}$$

где: V_d – объём дозы, составляет 2 см³;

MB – молекулярный вес примеси, г;

C – молярная доля компонента;

V_0 – молярный объём компонента при t=50°C.

Для определения предела детектирования для каждого компонента рассчитывались:

- среднее значение площади пика компонента для каждой смеси за всю неделю измерений;

- среднее значение уровня шумов, усреднялись все результаты измерений для всех компонентов.

Для каждого компонента, во всех смесях рассчитывался предел детектирования. Далее усреднялось полученное значение по всем смесям, рассчитывалось СКО и относительное СКО в %.

В таблицах представлены результаты расчётов.

детектор	компонент	средний предел детектирования, г/сек	СКО	СКО, %
ТЭД 15.3	H ₂	8,82E-14	1,21E-15	1,37
	O ₂	1,85E-12	4,10E-14	2,22
	CH ₄	1,18E-12	2,26E-14	1,92
	CO	4,29E-12	3,17E-13	7,38

детектор	компонент	средний предел детектирования, г/сек	СКО	СКО, %
ТЭД 16.1	H ₂	7,85E-14	1,06E-15	1,35
	O ₂	1,70E-12	3,71E-14	2,18
	CH ₄	5,19E-13	5,00E-15	0,96
	CO	3,52E-12	8,49E-14	2,41

детектор	компонент	средний предел детектирования, г/сек	СКО	СКО, %
ТЭД 16.2	H ₂	7,57E-14	4,50E-15	5,94
	O ₂	1,34E-12	3,19E-14	2,39
	CH ₄	7,26E-13	1,72E-14	2,36
	CO	2,64E-12	4,46E-14	1,69

