

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО ИХ «ЭкоНова»

М.П. Перельройзен

2017 г.



**Методика измерений массовой концентрации алкилбензолсульфоната
натрия (сульфонола)
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
с ультрафиолетовым детектированием**

г. Новосибирск
2017

Сведения о разработке и аттестации методики измерений

1 Разработана

ООО ИХ «ЭкоНова»

Исполнители:

Кожанова Л.А., Функ А.А.

2 Аттестована

Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»)

Свидетельство об аттестации №

3 Утверждена

Генеральным директором ООО ИХ «ЭкоНова» М.П. Перельройзеном

4 Зарегистрирована

в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, под регистрационным номером ФР.1.38.2017.27043.

СОДЕРЖАНИЕ

Сведения о разработке и аттестации методики измерений.....	2
Введение.....	5
1. Область применения.....	5
2. Метод измерений.....	5
3. Метрологические характеристики методики.....	5
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы.....	6
4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы.....	6
4.2. Реактивы.....	6
5. Требования безопасности.....	7
6. Требования к квалификации персонала.....	7
7. Условия выполнения измерений.....	7
8. Подготовка к выполнению измерений.....	7
9. Приготовление растворов.....	7
9.1. Приготовление раствора №1.....	7
9.2. Приготовление раствора №2.....	7
9.3. Приготовление раствора сульфанола 10 мг/см ³	8
9.4. Приготовление раствора сульфанола 1 мг/см ³	8
9.5. Приготовление раствора №3.....	8
9.6. Приготовление раствора №4.....	8
9.7. Приготовление раствора №5.....	8
9.8. Приготовление элюента "А".....	8
10. Приготовление градуировочных растворов сульфанола.....	8
11. Условия хроматографии.....	9
12. Построение градуировочных характеристик.....	9
13. Отбор проб.....	10
14. Подготовка пробы.....	10
15. Выполнение измерений.....	10
16. Обработка результатов измерений.....	10
17. Оформление результатов измерений.....	11
18. Контроль точности результатов измерений.....	11
18.1. Оценка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости.....	11
18.2. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях	

<i>внутрилабораторной прецизионности.....</i>	<i>12</i>
<i>18.3. Контроль стабильности показателей точности результатов измерений при реализации методики в пределах лаборатории.....</i>	<i>13</i>
19. Библиография.....	13
Приложение 1. Примеры хроматограмм градуировочных растворов.....	14
Приложение 2. Примеры хроматограмм для технологических растворов № 1 и № 2.....	15

Введение

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации анионного поверхностно-активного вещества алкилбензолсульфоната натрия (сульфонола) в технологических растворах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием на высокоэффективном жидкостном хроматографе "Милихром А-02".

1. Область применения

Методика измерений предназначена для измерений массовой концентрации анионного поверхностно-активного вещества алкилбензолсульфоната натрия (сульфонола) в технологических растворах №1, №2 и в их смесях в произвольных соотношениях, содержащих также раствор №3, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием на высокоэффективном жидкостном хроматографе "Милихром А-02".

Раствор №1 содержит гидроокись натрия (NaOH) 50 г/дм^3 и перманганат калия (KMnO_4) 5 г/дм^3 , раствор №2 содержит азотную кислоту (HNO_3) 5 г/дм^3 и щавелевую кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 5 г/дм^3 . Раствор №3 содержит сульфонол $0,5 \text{ г/дм}^3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ г/дм}^3$ и гексаметафосфат натрия $0,5 \text{ г/дм}^3$.

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации сульфонола - от 4 до 80 мг/дм^3 без разбавления проб. Если массовая концентрация сульфонола превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация соответствовала диапазону 40 - 80 мг/дм^3 . Характеристики погрешности измерений в этом случае соответствуют значениям, приведенным в таблице 1 для данного диапазона.

2. Метод измерений

Метод основан на измерении pH технологического раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги, частичной нейтрализации щелочных растворов (кислые растворы анализируются без нейтрализации), хроматографировании подготовленной пробы на колонке с обращенно-фазовым сорбентом с регистрацией поглощения на длине волны 224 нм и расчету концентрации сульфонола по градуировочному графику с помощью обрабатывающей программы, поставляемой с хроматографом.

Продолжительность анализа 20 - 25 минут.

3. Метрологические характеристики методики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений для соответствующих диапазонов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1.

Диапазоны измерений массовой концентрации сульфонола, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), при $P=0,95$	Показатель повторяемости (абсолютное СКО повторяемости), при $P=0,95$	СКО промежуточной прецизионности
	Δ , мг/дм^3	σ_r , мг/дм^3	σ_R , мг/дм^3
От 4 до 6 вкл.	1,6	0,3	0,9
Св. 6 до 15 вкл.	2,9	0,5	1,6

Св. 15 до 35 вкл.	5,5	0,8	2,9
Св. 35 до 50 вкл.	5,0	1,7	2,9
Св. 50 до 80 вкл.	5,0	1,5	2,7

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

1. Высокоэффективный жидкостный хроматограф "Милихром А-02", ГР № 15117-96 и колонки к нему из нержавеющей стали с размерами 2x75 мм, заполненные обращенно-фазовым сорбентом (ProntoSIL 120-5-C18 AQ, "Bishoff", Германия).
2. Весы лабораторные 2 класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ 53228-2008, например, весы электронные АВ модификация АВJ 220-4 М, ГР № 24527-03.
3. Автоматические пипеточные дозаторы переменного объема типа "Ленпипет" — 10 - 100 мкл, ГР № 24107-13, 20 - 200 мкл, ГР № 37432-13, 100 -1000 мкл, ГР № 37432-13, 1- 10 мл, ГР № 37432-13, ТУ 9443-007-33189998-2007 и одноразовые сменные носики к ним.
4. Микроцентрифуга для пробирок типа "Эппендорф", до 12000 g.
5. Бумага универсальная индикаторная по ТУ 60911-81.
6. Пипетки градуированные 5-1-1, 5-1-5, 5-2-10, 5-2-25 по ГОСТ 29227-91.
7. Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
8. Пробирки полипропиленовые с крышкой типа "Эппендорф" объемом 1,5 мл.
9. Мембраны фильтровальные пористостью 0,45 мкм, тип *HA* ("Millipore Corporation", США).
10. Стекланные банки с завинчивающимися пробками или конические колбы со шлифами и стекланными крышками емкостью 0,10; 0,2; 0,5; 1 л.

4.2. Реактивы

11. Калия перманганат по ГОСТ 20490-75 или ГОСТ 5777-84.
12. Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77, ГОСТ 11078-78 или ГОСТ Р 55064-2012.
13. Кислота азотная, 65 % по ГОСТ 4461-77 или ГОСТ Р 53789-2010.
14. Кислота щавелевая по ГОСТ 22180-76.
15. Натрия полифосфат технический по ГОСТ 20291-80 или полифосфатная соль, 300 г по ТУ 3697-002-53923162-2005, (ООО "Акваполис", Дубна).
16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
17. Государственный стандартный образец состава (ГСО) раствора анионных ПАВ, содержащий 100 мг/см³ сульфонола, объем 5 см³ (ООО "Аналитик-Хим"), ГСО 8578-2004.
18. Ацетонитрил, "сорт 0" или "сорт 1" (ООО "НПК Криохром", Санкт- Петербург) по ТУ 2634-002-54260861-2013.
19. Концентрат элюента "А". Раствор перхлората лития в хлорной кислоте (4М водный раствор $LiClO_4$ в 0,1М $HClO_4$), ЯПМИ 1544.7.18.06.00.00.00. Выпускается и поставляется ООО ИХ "ЭкоНова". Раствор приготовлен в соответствии с методикой измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии № ФР.1.31.2003.00951, аттестован Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы Госстандарта РФ от 10.12.2003, и предназначен для приготовления раствора элюента "А".

Примечание: Средства измерений должны быть поверены в установленные

сроки. Допускается использование других средств измерений и оборудования утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью. Допускается использование для анализа реактивов квалификации ч.д.а. или х.ч., изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

5. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации сульфенола необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф "Милихром А-02".

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта - химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории, прошедших обучение работе на хроматографе "Милихром А-02" и изучивших настоящую методику.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

- температура воздуха $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- атмосферное давление от 84 кПа до 107 кПа;
- относительная влажность воздуха от 30% до 80%;
- напряжение переменного тока 220^{+22}_{-33} В ;
- частота переменного тока $50 \pm 1\text{ Гц}$.

8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы:

- подготовка посуды. Стекланную посуду моют без применения составов, содержащих поверхностно-активные вещества. Пробирки типа "Эппендорф" используют единожды и утилизируют;
- приготовление растворов;
- подготовка хроматографа к работе по инструкции, прилагаемой к прибору;
- приготовление градуировочных растворов сульфенола;
- хроматографирование градуировочных растворов сульфенола и построение градуировочных характеристик с помощью обрабатывающей программы, прилагаемой к хроматографу;
- отбор и подготовка пробы.

9. Приготовление растворов

9.1. Приготовление раствора №1. Состав: $\text{NaOH} - 50\text{ г/дм}^3$ и $\text{KMnO}_4 - 5\text{ г/дм}^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят около 70 см^3 дистиллированной воды, медленно прибавляют 5 г гидроокиси натрия при тщательном перемешивании. После растворения гидроокиси натрия вносят 0,5 г перманганата калия и также растворяют полностью. После охлаждения до комнатной температуры доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переливают в стеклянную банку или коническую колбу подходящего объема. Раствор пригоден для использования в течение месяца при хранении в темном месте при комнатной температуре.

9.2. Приготовление раствора №2. Состав: $\text{HNO}_3 - 5\text{ г/дм}^3$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 5\text{ г/дм}^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят около 70 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г щавелевой кислоты при тщательном перемешивании. После ее растворения добавляют $0,55\text{ см}^3$ 65% азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и

перемешивают. Переливают в стеклянную банку или коническую колбу подходящего объема. Раствор пригоден для использования в течение месяца при хранении при комнатной температуре.

9.3. Приготовление раствора сульфонола 10 мг/см³.

Ампулу объемом 5 см³ раствора ГСО 8578-2004 концентрацией 100 мг/см³ анионных ПАВ количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение месяца при хранении в темном месте при комнатной температуре.

9.4. Приготовление раствора сульфонола 1 мг/см³.

10 см³ раствора сульфонола с концентрацией 10 мг/см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение недели при хранении в темном месте при комнатной температуре.

9.5. Приготовление раствора №3. Состав: сульфонол 0,5 г/дм³, H₂C₂O₄ 0,5 г/дм³ и гексаметафосфат натрия 0,5 г/дм³.

С помощью стеклянной пипетки 5 см³ сульфонола концентрацией 10 мг/см³, приготовленного по пункту 9.3, переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки раствором №4. Переливают в стеклянную банку подходящего объема. Раствор пригоден для использования в течение двух недель при хранении в темном месте при комнатной температуре.

9.6. Приготовление раствора №4. Состав: H₂C₂O₄ 0,525 г/дм³ и гексаметафосфат натрия 0,525 г/дм³.

В мерную колбу вместимостью 200 см³ вносят около 150 см³ дистиллированной воды, прибавляют 105 мг гексаметафосфата натрия, тщательно перемешивают. После его растворения добавляют 105 мг H₂C₂O₄. После ее растворения раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переливают в стеклянную банку или коническую колбу подходящего объема. Раствор пригоден для использования в течение месяца при хранении при комнатной температуре.

9.7. Приготовление раствора №5. Состав: H₂C₂O₄ 100 г/дм³.

5 г H₂C₂O₄ вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют около 90 см³ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения, доводят до метки дистиллированной водой. Переливают в стеклянную банку или коническую колбу подходящего объема. Раствор пригоден для использования в течение месяца при хранении при комнатной температуре.

9.8. Приготовление элюента "А".

50 см³ концентрата элюента "А"- раствора перхлората лития в хлорной кислоте (4М водный раствор LiClO₄ в 0,1М HClO₄), ЯПМИ 1544.7.18.06.00.00.00, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Состав полученного раствора: 0,2М LiClO₄ – 0,005М HClO₄.

10. Приготовление градуировочных растворов сульфонола

10 см³ раствора сульфонола 1 мг/см³, приготовленного по пункту 9.4, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию сульфонола 0,1 мг/см³.

25 см³ раствора сульфонола 0,1 мг/см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию сульфонола 0,05 мг/см³.

10 см³ раствора сульфонола 0,05 мг/см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию сульфонола 0,01 мг/см³.

25 см³ раствора сульфонола 0,01 мг/см³ переносят в мерную колбу вместимостью

50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию сульфанола 0,005 мг/см³.

20 см³ раствора сульфанола 0,005 мг/см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию сульфанола 0,002 мг/см³.

Растворы сульфанола с концентрациями 0,002—0,1 мг/см³ (или 2-100 мг/дм³) используют в день приготовления для построения градуировочного графика.

Градуировочные растворы хроматографируют в описанных ниже условиях (пункт 11).

Примеры хроматограмм градуировочных растворов приведены в **Приложении 1**.

11. Условия хроматографии

- Колонка: ProntoSIL-120-5 C18 AQ
- Элюент "А": 0,2М LiClO₄ – 0,005М HClO₄ в дистиллированной воде
- Элюент "Б": ацетонитрил
- Расход элюента: 150 мм³/мин
- Градиент: регенерация: 500 мм³ - 50% Б, 1600 мм³ - от 50% до 90% Б
- Температура колонки: 35°C
- Длины волн детектора: 210, 224, 230 нм
- Постоянная времени: 0,18 с, метод измерения — однолучевой
- Промывка иглы: вкл. промывать дистиллированной водой
- Промывка инжектора: вкл.
- Объем пробы 20 мм³.

12. Построение градуировочных характеристик

С помощью обрабатывающей программы, поставляемой вместе с хроматографом, рассчитывают площади пиков гомологов алкилбензолсульфонатов натрия на длине волны 224 нм, а также % площади для каждого из четырех гомологов C10 - C13. В соответствии с процентным соотношением площади каждого гомолога вычисляют его концентрацию в мг/дм³ и используют ее для построения градуировочных характеристик для каждого из четырех компонентов.

Контроль стабильности градуировочных характеристик проводят не реже одного раза в квартал, а также после ремонта или долгого простоя прибора, при замене партий реактивов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием контрольного образца. Контрольным образцом является свежеприготовленный раствор сульфанола массовой концентрации 0,05 — 0,1 мг/см³, полученный разбавлением ГСО или раствора сульфанола 1 мг/см³. Измеренное значение массовой концентрации сульфанола рассчитывают по формуле (1), полагая K = 1.

Массовую концентрацию сульфанола в пробе (C, мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$C = C_{\text{изм.}} \cdot K, \quad (1)$$

где C_{изм.} - массовая концентрация сульфанола, рассчитанная по градуировочным графикам как сумма концентраций гомологов алкилбензолсульфонатов натрия C10 - C13;

K – коэффициент разбавления пробы равный отношению суммарного объема пробы после добавления к пробе нейтрализующих растворов к первоначальному объему пробы, отобранному для анализа (1 см³).

Градуировочную характеристику признают стабильной, если измеренное значение массовой концентрации сульфанола отличается от заданного не более, чем на $\pm 0,5 \Delta$, где Δ — показатель точности измерений (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется, то проводят повторное измерение этого контрольного образца. Результаты повторных измерений считают окончательными.

При этом если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется,

то градуировку проводят заново.

13. Отбор проб

Пробы технологических растворов отбираются в емкости из стекла. Отбираемый объем должен обеспечивать представительность пробы (не менее 1 дм³). Затем из стеклянной емкости отбирают 1 — 1,5 см³ пробы в пробирку типа "Эппендорф" и проводят подготовку пробы и определение сульфонола по описанной ниже методике.

14. Подготовка пробы

Если технологический раствор мутный или имеет видимый осадок, то перед началом подготовки пробы около 1,5 см³ раствора центрифугируют 1 мин при 2000 g на микроцентрифуге и отбирают 1 см³ супернатанта для дальнейших процедур. Не рекомендуется центрифугирование пробы без необходимости, т. к. при этой процедуре происходит уменьшение концентрации сульфонола.

С помощью универсальной индикаторной бумаги измеряют pH пробы. Если pH раствора меньше или равен 8—9, то в стеклянную пробирку для автодозатора хроматографа отбирают 50 мм³ пробы и сразу же анализируют без предварительной подготовки.

Если pH больше этого значения (раствор сильно щелочной), то к 1 см³ пробы с помощью автоматического пипеточного дозатора добавляют 0,2 см³ раствора №4, аккуратно перемешивают и снова измеряют pH. Если после добавления раствора №4 pH меньше или равен 8—9, то в стеклянную пробирку для автодозатора хроматографа отбирают 50 мм³ пробы и сразу анализируют. Если pH больше этого значения, то в раствор пробы дополнительно добавляют 0,2 см³ раствора №5, аккуратно перемешивают, после чего без измерения pH отбирают пробу для анализа и немедленно анализируют.

Добавленные объемы учитывают при расчете концентрации сульфонола в пробе, умножая на соответствующий коэффициент разбавления пробы.

15. Выполнение измерений

Для получения результата измерения массовой концентрации сульфонола анализируют две аликвоты отобранной пробы в условиях повторяемости (один оператор, один набор мерной посуды, одна партия реактивов, короткий промежуток времени). При проведении рутинного анализа допустимо анализировать одну аликвоту.

Условия выполнения измерений описаны в пункте 11. В процессе проведения нескольких последовательных хроматограмм контролируют максимальное давление на колонке. Если наблюдается прирост максимального давления для нескольких последовательных хроматограмм на 0,2 мПа (что характерно для щелочных проб), то необходимо проводить хроматографирование раствора №2 после каждой щелочной пробы для продления ресурса колонки.

Примеры хроматограмм для технологических растворов № 1 и № 2, содержащих сульфонол, приведены в **Приложении 2**.

16. Обработка результатов измерений

Хроматограмму анализируемой пробы обрабатывают, используя прилагаемую к прибору программу обработки. По градуировочным графикам вычисляют массовую концентрацию каждого из гомологов сульфонола C10 - C13 и суммируют. Если в процессе подготовки пробы к ней добавляли нейтрализующие растворы, то результат умножают на коэффициент разбавления пробы.

Массовую концентрацию сульфонола в пробе (C, мг/дм³) вычисляют по формуле 1.

Результат единичного измерения округляют и записывают с числом десятичных знаков на один больше, чем имеет предел повторяемости, приведенный в таблице 2.

За результат измерения массовой концентрации сульфонола в пробе принимают

единичный результат или среднее арифметическое значение $\bar{C}_{\text{ср.}}$ результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$C_{\text{max}} - C_{\text{min}} \leq r, \quad (2)$$

где C_{max} – больший результат параллельных измерений, мг/дм³;

C_{min} – меньший результат параллельных измерений, мг/дм³;

r – значение предела повторяемости, мг/дм³ (таблица 2).

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных измерений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

17. Оформление результатов измерений

Результат измерений сульфенола в мг/дм³ представляют в виде:

$$C \pm \Delta;$$

где C — единичное измерение или среднее значение из двух измерений, мг/дм³;

$\pm \Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, мг/дм³, представленные в таблице 1.

Численное значение результата измерения должно иметь столько же десятичных знаков, что и значение абсолютной погрешности.

18. Контроль точности результатов измерений

Периодичность контроля устанавливается планом контроля точности результатов измерений лаборатории.

18.1 Оценка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят сравнением фактического расхождения $r_{\text{ф}}$ между двумя параллельными измерениями с пределом повторяемости r для $n = 2$. Значения $r_{\text{ф}}$ и r рассчитывают по формулам:

$$r_{\text{ф}} = X_{\text{max}} - X_{\text{min}} \quad (3)$$

$$r = f(n) \cdot \sigma_r, \quad (4)$$

где $f(n)$ - коэффициент критического диапазона для n параллельных измерений по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

σ_r - показатель повторяемости, мг/дм³, вычисляемый для каждого диапазона измерений отдельно (приведен в таблице 1).

Если абсолютное расхождение ($r_{\text{ф}}$) превышает предел повторяемости r , необходимо получить еще два результата измерений.

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех измерений, если выполняется условие

$$|X_{\text{max}} - X_{\text{min}}| \leq CR_{0,95} \quad (5)$$

где X_{max} , X_{min} – максимальное и минимальное значения из четырех параллельных измерений, мг/дм³;

$\bar{X}_{\text{ср.}}$ — среднее арифметическое значение параллельных измерений;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P=0,95$ и n результатов измерений вычисляют по формуле (6) для каждого диапазона измерений отдельно, мг/дм³:

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r \quad (6)$$

Значения τ для $n=2$ и $CR_{0,95}$ для $n=4$, приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Диапазон измерений массовой концентрации сульфонола, мг/дм ³	Предел повторяемости, τ , мг/дм ³ ($P=0,95$) при $n = 2$	Критический диапазон, $CR_{0,95}$, мг/дм ³ ($P=0,95$), при $n = 4$	Критическая разность, $CD_{0,95}$, мг/дм ³ , при $n_1 = n_2 = 2$
От 4 до 6 вкл.	0,8	1,0	2,1
Св. 6 до 15 вкл.	1,0	1,3	3,7
Св. 15 до 35 вкл.	1,8	2,5	6,7
Св. 35 до 50 вкл.	4,4	5,7	6,7
Св. 50 до 80 вкл.	4,1	5,2	6,1

Если условие (5) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с разделами 11-16 данной методики.

18.2. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности проводят на одинаковых образцах разные операторы с использованием разных наборов мерной посуды и пипеточных дозаторов, разных партий реактивов в пределах одной лаборатории.

Приемлемость результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в соответствии с данной методикой, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (7):

$$|X_{cp1} - X_{cp2}| \leq CD_{0,95}, \quad (7)$$

где X_{cp1} , X_{cp2} - средние значения массовой концентрации сульфонола, полученные в первой и второй группах измерений, мг/дм³;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности для массовой доли сульфонола, определяемое по формуле (8) для каждого диапазона измерений отдельно, мг/дм³,

$$CD_{0,95} = f(n) \cdot \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (8)$$

где n_1 , n_2 – число параллельных измерений в первой и второй группах измерений.

σ_R - показатель внутрилабораторной прецизионности, мг/дм³ (таблица 1).

Значение критической разности $CD_{0,95}$ для $n_1 = n_2 = 2$, приведено в таблице 2.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, и за окончательный результат принимают их общее среднее значение $X_{cp1,2}$, которое вычисляют по формуле:

$$X_{cp1,2} = \frac{X_{cp1} + X_{cp2}}{2}, \quad (9)$$

Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

18.3. Контроль стабильности показателей точности результатов измерений при реализации методики в пределах лаборатории

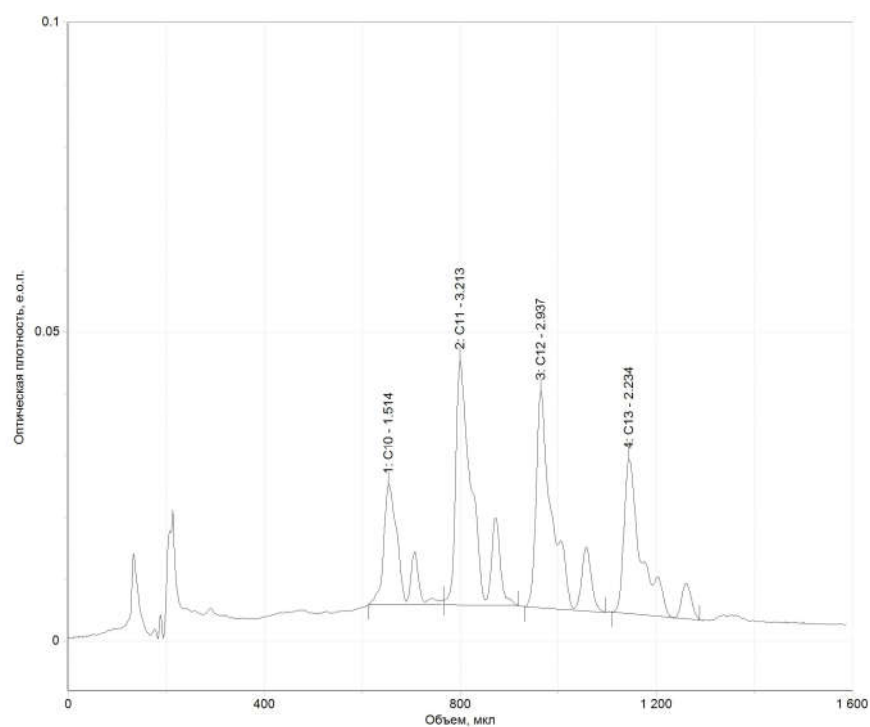
При контроле стабильности результатов измерений используют методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности в соответствии с разделом 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6, с «Руководством по качеству», и другими документами, действующими в лаборатории.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в «Руководстве по качеству».

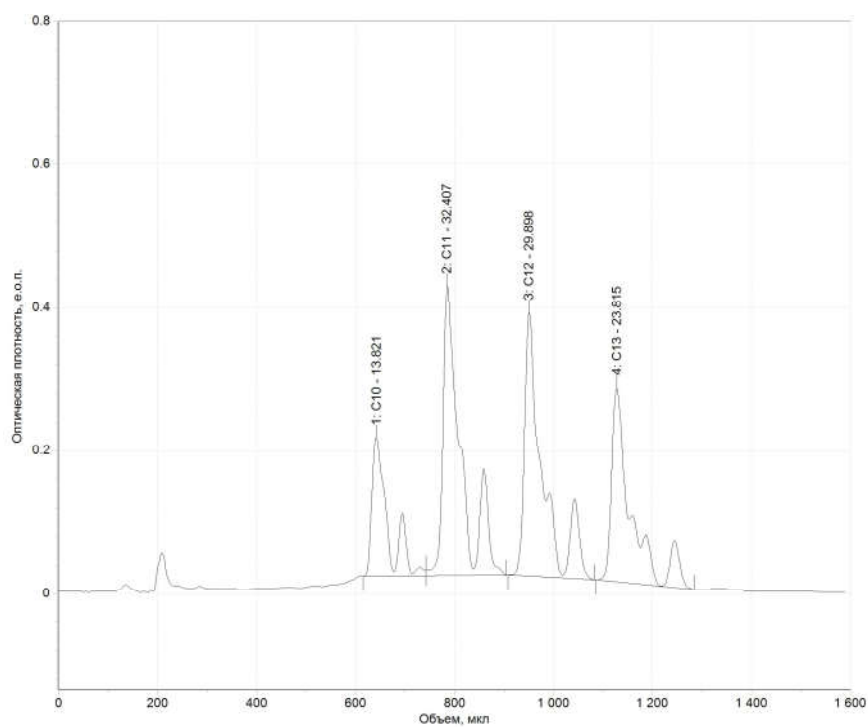
19. Библиография

1. ГОСТ Р 8.563 - 2009 Методики (методы) выполнения измерений.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
3. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

Примеры хроматограмм градуировочных растворов



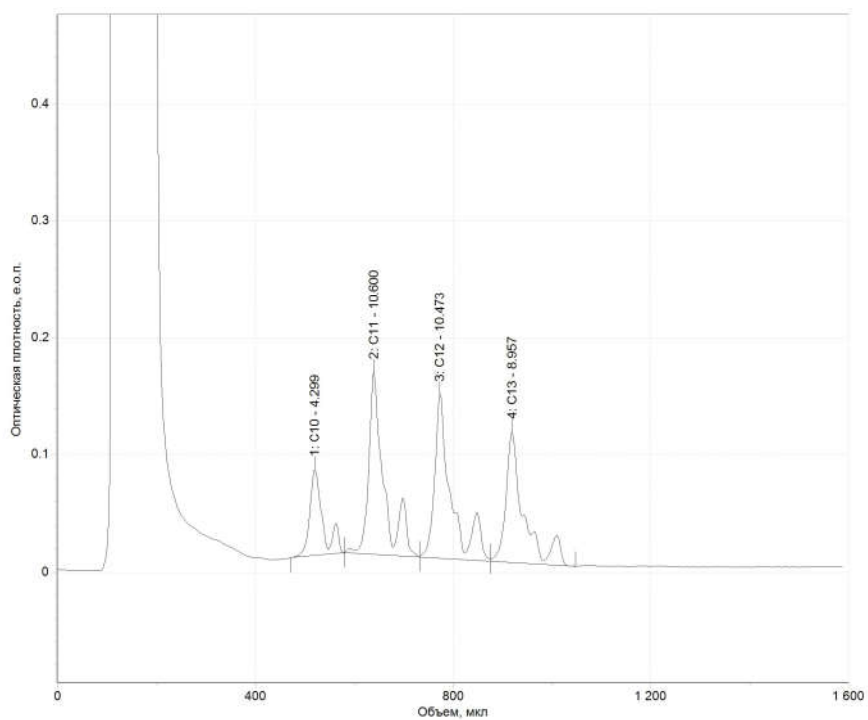
Хроматограмма градуировочного раствора сульфанола с концентрацией 10 мг/дм³.



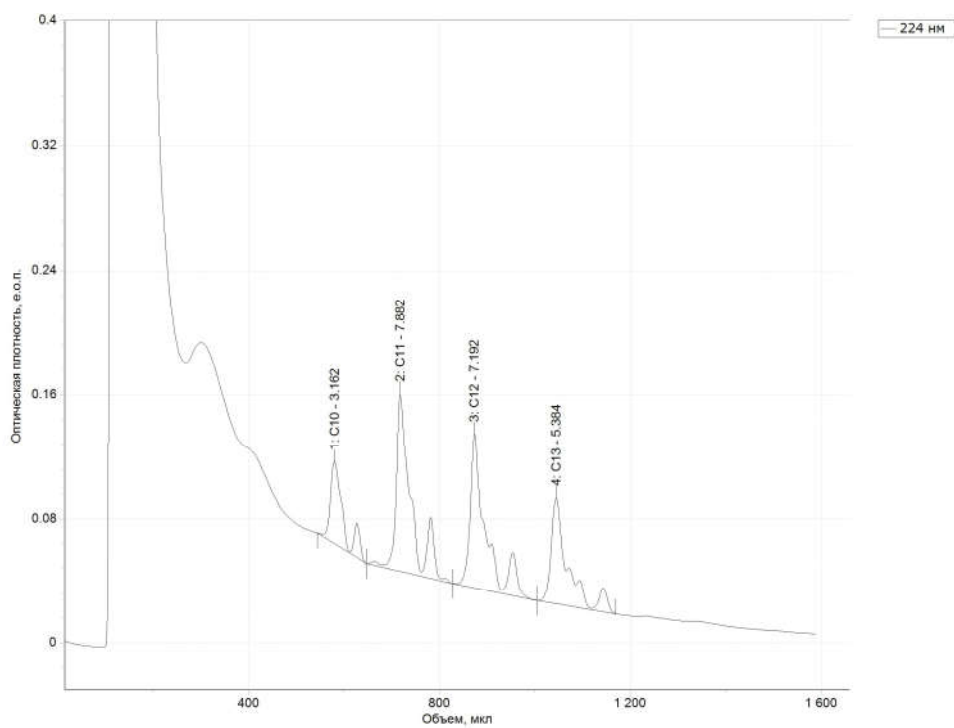
Хроматограмма градуировочного раствора сульфанола с концентрацией 100 мг/дм³.

Приложение 2

Примеры хроматограмм для технологических растворов №1 и №2



Хроматограмма раствора сульфонола с концентрацией 45 мг/дм³ в растворе №1.



Хроматограмма раствора сульфонола с концентрацией 24 мг/дм³ в растворе №2.