

Zygmunt Burnus
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Aspekty badania próbek LPG na podstawie uczestnictwa w krajowych badaniach okrężnych

Wstęp

W celu potwierdzenia kompetencji w wykonywaniu oznaczeń, niezbędnych dla uzyskania certyfikatu krajowej jednostki certyfikującej, laboratoria na całym świecie uczestniczą w badaniach polegających na porównywaniu i ocenianiu swoich wyników na tle odtwarzalności podanej dla danej metodyki badawczej. Organizowane są tzw. porównania międzylaboratoryjne (ang. ILC – *Interlaboratory Comparison*). Ma to miejsce wtedy, gdy co najmniej dwa laboratoria porównują wyniki uzyskiwane przy oznaczaniu pojedynczego parametru. Badania okrężne (ang. *Round Robin Test*) są zwykle prowadzone dla wyznaczenia lub weryfikacji parametrów precyzji sformalizowanych metod analitycznych, często jednakże są wykorzystywane do oznaczania jednego lub większej liczby parametrów jakości produktu przez możliwie największą liczbę laboratoriów. Zastępują one wtedy badania biegłości (ang. *Proficiency Testing*), które z zasady dotyczą sprawdzania biegłości laboratoriów w wykonywaniu wybranych oznaczeń analitycznych – przeważnie niezbędnych do oceny zgodności danego produktu z odpowiednimi wymaganiami określonymi przez akty normatywne i prawne.

Od roku 2008 laboratoria Zakładu Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG uczestniczyły wielokrotnie w krajowych badaniach międzylaboratoryjnych, organizowanych przez Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, potwierdzając każdorazowo kompetencje w zakresie oznaczania właściwości LPG. Tylko w przypadku jednego parametru – działania korodującego na płytce miedzianej – niemożliwe było wykonanie oceny statystycznej, z uwagi na stwierdzenie za każdym razem braku zgodności wyników pomiędzy wszystkimi laboratoriami uczestniczącymi w kolejnych badaniach okrężnych LPG.

W roku 2010 INiG wziął udział w badaniach dla próbek LPG różniących się parametrami, w których uczestniczyło 8 laboratoriów. Badania były zlecone przez krajowego importera i dystrybutora LPG – firmę TEZET Sp. z o.o. Powodem organizacji badań były liczne problemy z odtwarzalnością oznaczania korozji na miedzi i składu węglowodorowego, sygnalizowane przez laboratoria. Paliwo LPG u producenta nie wykazywało działania korodującego na miedzi, natomiast próbki pobierane z łańcucha dystrybucji często odznaczały się działaniem korodującym.

W konkluzji przeprowadzonych badań stwierdzono, że działanie korodujące LPG na miedź, według PN-EN ISO 6251:2001, jest metodyką nieodpowiednią dla części LPG znajdującego się na rynku, ze względu na odnotowany brak powtarzalności i odtwarzalności wyników. Stwierdzono również konieczność dalszych badań w celu zidentyfikowania i wyeliminowania przyczyn rozbieżności uzyskiwanych wyników analitycznych. W przypadku oznaczania składu węglowodorowego LPG zalecono odnotowanie przez każde z uczestniczących laboratoriów sposobu dozowania LPG do układu chromatografu gazowego (dozowanie w formie ciekłej lub gazowej), celem ułatwienia prawidłowej oceny wykonywania oznaczeń w badaniach międzylaboratoryjnych [6–8].

W roku bieżącym INiG planował udział w badaniach międzynarodowych dla gazu skroplonego LPG. Jednakże – ze względu na fakt, że *Institute for Interlaboratory Studies* w Holandii, pomimo wcześniejszych planów przeprowadzenia takich badań, nie zorganizował w roku 2011 badań okrężnych w zakresie oceny precyzji oznaczeń parametrów gazu skroplonego LPG – laboratorium INiG wzięło udział w przeprowadzanych w tym okresie badaniach krajowych.

Instytut przystąpił zatem do badań międzylaboratoryjnych organizowanych w marcu 2011 roku przez Laboratorium Inwestycje Rurociągowie Wschód Sp. z o.o. w Małaszewiczach (IReast).

W badaniach międzylaboratoryjnych organizowanych przez Laboratorium Inwestycje Rurociągowie Wschód Sp. z o.o., zwane dalej koordynatorem badań, brało udział pięć laboratoriów. Wykonano szeroki zakres badań (31 parametrów), co pozwoliło porównać 17 metod. Badaniom poddano pojedynczą, standardową próbkę LPG, pobraną z jednego źródła do butli na gaz LPG o pojemności 11 kg. Próbki w butlach przed rozesłaniem do laboratoriów sprawdzono pod względem jednorodności, wykonując dla każdej z nich oznaczenie (w warunkach powtarzalności) podstawowych parametrów, w celu uzyskania pewności, że próbki LPG przekazywane uczestniczącym w badaniach laboratoriom są identyczne. Wszystkie laboratoria wykonywały po dwa oznaczenia każdego z parametrów LPG, po czym przesyłały do organizatora wartość średnią wyniku oznaczenia.

Ocena statystyczna wyników badań

Koordinatorem badań wykonał obliczenia statystyczne przy założeniu, że uzyskane wyniki podlegają rozkładowi normalnemu. Uczestniczące w programie badań laboratoria stosowały szeroko uznane, znormalizowane metody badawcze.

I. W celu wykluczenia z obliczeń statystycznych wyników odstających przeprowadzono test Dixona. Aby sprawdzić, czy największa lub najmniejsza wartość jest wartością odstającą, dane uporządkowano w kolejności rosnącej, po czym obliczono wartość rozstępu oraz wartości parametru C [5]:

W przypadku podejrzenia pierwszego wyniku pomiaru $X_{(1)}$ o błąd grubo, wartość C należy obliczyć zgodnie z poniższym wzorem:

$$C = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}} \quad \text{dla } 3 \leq n \leq 7 \quad (1)$$

Jeżeli wartość C przekracza wartość krytyczną odczytaną z tabeli wartości krytycznych testu Dixona dla danego poziomu istotności α , $X_{(1)}$, wówczas C jest wartością odbiegającą i należy ją odrzucić.

W przypadku podejrzenia n -tego wyniku pomiaru $X_{(n)}$ o błąd grubo, wartość C należy obliczyć zgodnie z poniższym wzorem:

$$C = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}} \quad \text{dla } 3 \leq n \leq 7 \quad (2)$$

Jeżeli wartość C przekracza wartość krytyczną C_{kryt} odczytaną z tabeli wartości krytycznych testu Dixona dla danego poziomu istotności α , $X_{(n)}$, wówczas C jest wartością odbiegającą i należy ją odrzucić.

Wartości krytyczne testu Dixona dla liczby oznaczeń do 5 i poziomu istotności $\alpha = 0,05$ przedstawiono w tabelicy 1 [4].

Dla laboratorium 5 (tablica 2) w przypadku wyników oznaczania zawartości etanu, propanu, propylenu, i-butanu, n-butanu, i-pentanu uzyskano wartości statystyki C przekra-

czającą wartość krytyczną C_{kryt} , stąd – z uwagi na możliwość błędu grubego – wymienione wyniki nie zostały wzięte pod uwagę przy dalszych obliczeniach statystycznych.

Tablica 1. Wartości krytyczne testu Dixona dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ [5]

Liczba oznaczeń	Wartość krytyczna C_{kryt}
3	0,941
4	0,765
5	0,642

czającą wartość krytyczną C_{kryt} , stąd – z uwagi na możliwość błędu grubego – wymienione wyniki nie zostały wzięte pod uwagę przy dalszych obliczeniach statystycznych.

II. W kolejnym etapie, w celu oceny każdego z wyników uzyskanych przez poszczególne laboratoria, obliczono wartość parametru z -score. Jako wartość przypisaną (oczekiwaną) przyjęto wartość średniej arytmetycznej wyników, po odrzuceniu rezultatów obciążonych błędem grubym. Kryterium parametru z -score obliczano za każdym razem według wzoru:

$$z = \frac{x_i - x_{\bar{s}r}}{s} \quad (3)$$

gdzie:

x_i – pojedynczy wynik badania próbki kontrolnej uzyskany przez uczestnika,

$x_{\bar{s}r}$ – wartość przypisana (średnia arytmetyczna wszystkich otrzymanych wyników),

s – odchylenie standardowe obliczone z serii wyników pomiarów uzyskanych przez poszczególnych uczestników.

Przy interpretacji uzyskanych wyników przyjęto kryterium oceny wartości bezwzględnej parametru z -score, oznaczonego jako $|z|$, zgodnie z poniższymi kryteriami:

$|z| \leq 1$ wynik dobry,

$1 < |z| \leq 2$ wynik zadowolający,

$2 < |z| \leq 3$ wynik wątpliwy (należy podjąć działania zapobiegawcze),

$|z| > 3$ wynik niezadowalający (należy podjąć działania korygujące).

W przypadku uzyskania wartości $|z| > 3$ wynik porównania wskazuje na bardzo wyraźne odchylenie wyniku danego laboratorium od wartości średniej. W tym przypadku laboratorium powinno przeprowadzić dogłębną analizę całej procedury wykonania oznaczenia, w poszukiwaniu przyczyn jego niepoprawnego wykonywania i przeprowadzić działania korygujące.

Organizator badań obliczył jedynie odchylenie standardowe odtwarzalności dla poszczególnych oznaczeń do określenia parametru *z-score*. Do celów niniejszej pracy oszacowano odtwarzalność pomiaru *R* z wzoru (6):

$$R = 2,8 \cdot s \quad (4)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe obliczone z serii wyników pomiarów uzyskanych przez poszczególnych uczestników.

Metodyka badań

Badaniem objęto próbkę LPG dostarczoną do Instytutu przez koordynatora. Próbkę dostarczono w próbniku ciśnieniowym na gaz skroplony LPG, szczelnie zamkniętym, niezaplombowanym, opatrzonym numerem i kodem badań międzylaboratoryjnych LPG/01/2011.

Zakres badań dla dostarczonej próbki LPG został określony przez koordynatora w dostarczonym wraz z próbką piśmie. Badania wykonano metodami znormalizowanymi, wymienionymi w normie PN-EN 589:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – LPG – Wymagania i metody badań*.

Część doświadczalna

Badania wykonano w laboratoriach Zakładu Analiz Nafotowych Pionu Technologii Nafty INiG. Uczestniczące w tym badaniu laboratoria INiG posiadają akredytację udzieloną przez PCA (nr certyfikatu AB 142). Wszystkie metody badań, którymi posłużono się w ocenie próbek LPG, znajdują się w wykazie metod objętych zakresem akredytacji.

gólnych laboratoriach, w ramach omawianych badań międzylaboratoryjnych, przedstawiono w tablicach 2, 3 i 4.

W przypadku laboratorium 5 nie przesłano wyników dla parametrów podanych w tablicy 3.

W tablicy 5 przedstawiono ocenę całej populacji wyników oznaczenia składu węglowodorowego LPG w badaniach okrężnych.

Wyniki badań wykonanych w INiG oraz w poszcze-

Tablica 2. Wyniki badań międzylaboratoryjnych dla składu węglowodorowego LPG

Badany parametr	Metoda badawcza	Laboratorium, uzyskane wyniki				
		1 (INiG)	2	3	4	5
Metan	PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Etan		1,3	1,2	1,3	1,4	2,1*
Etylen		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Propan		77,1	78,5	76,4	77,7	58,2*
Propylen		2,9	2,7	2,7	2,9	4,3*
<i>i</i> -butan		8,3	7,8	8,7	8,0	15,3*
<i>n</i> -butan		9,3	8,9	9,8	9,1	17,3*
2- <i>trans</i> -buten		0,1	0,1	0,1	< 0,1	0,1
1-buten		0,1	0,1	0,1	< 0,1	0,1
<i>i</i> -buten		0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
2- <i>cis</i> -buten		< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1
2,2-dimetylopropan		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
<i>i</i> -pentan		0,5	0,4	0,5	0,4	0,8*
<i>n</i> -pentan		0,2	0,2	0,2	0,2	0,4
1,3-butadien		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

* Wartości obarczone błędem grubym zgodnie z testem Dixona.

Tablica 3. Wyniki badań międzylaboratoryjnych dla parametrów obliczeniowych LPG

Badany parametr	Metoda badawcza	Kod laboratorium, uzyskane wyniki			
		1 (INiG)	2	3	4
Liczba oktanowa motorowa MON	PN-EN 589:09 zał. B	94,8	94,7	94,8	94,5
Całkowita zawartość dienów [% (m/m)]	PN-EN 7941:93	< 0,1	< 0,1	0,0	-
Temp., w której wzgl. prężn. par przekracza 150 kPa [°C]	PN-EN ISO 8973:2000 + 589:09	-10	-10	-10	-10
Względna prężność par w 40°C [kPa]	PN-EN ISO 8973:2000	1318	1214	1206	1220
Gęstość w 15°C [kg/m ³]	PN-EN ISO 8973:2000	517,4	516,4	517,5	516,3
Wartość opałowa [kJ/kg]	PN-C-96008:98	46 225	-	46 215	-
Prężność par absolutna w -15°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	0,339	-	0,283	-
Prężność par absolutna w 40°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	1,309	1,313	1,315	-
Prężność par absolutna w 70°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	2,525	2,535	1,833	-

Tablica 4. Wyniki badań międzylaboratoryjnych dla pozostałych parametrów LPG

Badany parametr	Metoda badawcza	Kod laboratorium, uzyskane wyniki				
		1 (INiG)	2	3	4	5
Zawartość siarki [mg/kg]	ASTM D 6667-04	22,54	29,4	24,8	20	16,54
Obecność wody	PN-EN 589:09	Nie wykryto	-	Brak	Nie wykryto	-
Olej mineralny [% (m/m)]	PN-C-96008:98 p. 4.4.4.	0,0016	-	-	-	0,0005
Rozpuszczalna pozostałość [mg/kg]	PN-EN 15470:09	< 20	< 20	-	-	-
Korozja na płytce miedzianej (1 h, 40°C)*	PN-EN ISO 6251:01	Klasa 3	Klasa 1	Klasa 3	Klasa 1	Klasa 2
Siarkowodór	PN-EN ISO 8819:00	Brak	-	Brak	Brak	Brak
Zapach	PN-EN 589:09, zał. A	Wyczuwalny	-	Wyczuwalny	Wyczuwalny	Wyczuwalny

* Klasy korozji oznaczają stopień korozji płytki miedzianej; klasa 1 oznacza brak korozji, kolejne klasy służą do oceny stopnia korozji przy użyciu skali barwnej.

Tablica 5. Ocena wyników składu węglowodorowego LPG, według PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02

Badany parametr	Metoda badawcza	Liczba uczestników	Ilość wyników dobrych $z < 1$	Ilość wyników zadowolających $1 < z \leq 2$	Ilość wyników wątpliwych $2 < z \leq 3$	Ilość wyników niezadowolających $z > 3$
Metan	PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02	5	3	2	-	-
Etan		5	2	2	-	1
Etylen		5	5	-	-	-
Propan		5	2	2	-	1
Propylen		5	4	-	-	1
<i>i</i> -butan		5	2	2	-	1
<i>n</i> -butan		5	3	1	-	1
2- <i>trans</i> -buten		5	5	-	-	-
1-buten		5	5	-	-	-
<i>i</i> -buten		5	4	1	-	-
2- <i>cis</i> -buten		5	3	2	-	-
2,2-dimetylopropan		4	4	-	-	-
<i>i</i> -pentan		5	4	-	-	1
<i>n</i> -pentan		5	5	-	-	-
1,3-butadien		5	5	-	-	-

Podsumowując wyniki oznaczenia składu węglowodorowego według normy PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02, należy stwierdzić, że dla wartości uzyskanych w INiG (laboratorium 1) 14 wyników zdobyło najwyższą ocenę i znalazło się w pierwszej grupie oznaczeń (wartość $z\text{-score} < 1$). Jeden wynik (oznaczenie metanu) znalazł się w grupie oznaczeń zadowalających ($1 < z\text{-score} \leq 2$). Świadczy to o dużej biegłości laboratorium Pionu Technologii Nafty INiG w wykonywaniu oznaczeń składu węglowodorowego LPG.

Laboratorium INiG zastosowało dozowanie LPG do chromatografu gazowego w postaci cieczy, natomiast pozostałe laboratoria – w postaci gazu. Jednakże, w pracy wykonanej w INiG w roku 2010 [1] wykazano, że w przypadku poboru próbki z próbnika w postaci ciekłej i dwóch różnych sposobów dozowania LPG, przy zastosowaniu wprowadzania ciekłego LPG do termostатовanego odparownika i dozowania w pełni odparowanej próbki w postaci gazowej, bądź też bezpośredniego dozowania cieczy, nie stwierdzono różnic w uzyskiwanych wynikach oznaczeń składu węglowodorowego LPG.

Pośród pozostałych uczestników badania trzy laboratoria uzyskały wyniki mieszczące się w zakresie wyników dobrych lub zadowalających, co oznacza, że również prawidłowo wykonują oznaczenie składu węglowodorowego LPG.

W przypadku jednego laboratorium uzyskano sześć wyników niezadowalających (wartość $z\text{-score} > 3$). Ze względu na fakt, że wyniki niezadowalające obejmują główne składniki LPG, w przypadku tego laboratorium wskazane jest szczegółowe przeanalizowanie całej procedury wykonywania oznaczeń według PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02 oraz podjęcie odpowiednich działań korygujących.

W tabelicy 6 przedstawiono ocenę wszystkich parametrów obliczeniowych LPG, uzyskanych ze składu węglowodorowego LPG w porównaniu międzylaboratoryjnym LPG/01/2011.

Dla oznaczania wartości opałowej według normy PN-C-96008:98 oraz absolutnej prężności par w -15°C według normy PN-EN ISO 8973:2000 nie dokonano oceny, ze względu na zbyt małą ilość uczestników.

W przypadku parametrów obliczeniowych LPG uzyskiwanych na podstawie składu węglowodorowego można stwierdzić, że laboratorium Pionu Technologii Nafty INiG uzyskało 6 wyników w pierwszej grupie oznaczeń (wartość $z\text{-score} < 1$). Jeden wynik znalazł się w drugiej grupie oznaczeń zadowalających ($1 < z\text{-score} \leq 2$). W tym przypadku laboratorium Pionu Technologii Nafty INiG ponownie potwierdziło biegłość w wykonywaniu oznaczeń, tym razem dla parametrów obliczeniowych LPG.

Podobną ocenę wyników obliczeniowych uzyskały trzy pozostałe laboratoria, natomiast ostatnie nie przekazało żadnych parametrów obliczeniowych LPG.

Dla dwóch parametrów obliczeniowych: wartości opałowej według normy PN-C-96008:98 oraz prężności par absolutnej w -15°C według PN-EN ISO 8973:2000, wyniki podały jedynie dwa laboratoria (w tym INiG), stąd nie było możliwości wyznaczenia parametru $z\text{-score}$. Należy jednak stwierdzić bardzo dobrą zgodność wyników wartości opałowej między laboratoriami oraz zadowalającą dla absolutnej prężności par w -15°C .

W tabelicy 7 przedstawiono ocenę pozostałych oznaczanych parametrów LPG, uzyskanych w porównaniu międzylaboratoryjnym LPG/01/2011.

W przypadku oznaczeń oleju mineralnego według normy PN-C-96008:98 p. 4.4.4. oraz rozpuszczalnej pozostałości według PN-EN 15470:09 nie dokonano oceny, ze względu na zbyt małą ilość uczestników. Oznaczenie korozji na płytce miedzianej według PN-EN ISO 6251:01 nie jest parametrem ilościowym, stąd nie było możliwe dokonanie oceny. Dla uzyskanych wyników oznaczenia korozji w LPG uzyskano mniej niż 70% zgodnych wyników.

Tabela 6. Ocena całej populacji wyników dla parametrów obliczeniowych LPG

Badany parametr	Metoda badawcza	Liczba uczestników	Ilość wyników dobrych	Ilość wyników zadowalających
Liczba oktanowa motorowa MON	PN-EN 589:09 zał. B	4	3	1
Całkowita zawartość dienów [% (m/m)]	PN-EN 7941:93	3	3	-
Temp., w której wzgl. prężn. par przekracza 150 kPa [$^{\circ}\text{C}$]	PN-EN ISO 8973:2000 + 589:09	4	4	-
Względna prężność par w 40°C [kPa]	PN-EN ISO 973:2000	4	3	1
Gęstość w 15°C [kg/m^3]	PN-EN ISO 973:2000	4	4	-
Prężność par absolutna w 40°C [MPa]	PN-EN ISO 973:2000	3	3	-
Prężność par absolutna w 70°C [MPa]	PN-EN ISO 973:2000	3	2	1

Tablica 7. Ocena dla pozostałych parametrów LPG

Badany parametr	Metoda badawcza	Liczba uczestników	Ilość wyników dobrych	Ilość wyników zadowalających
Zawartość siarki [mg/kg]	ASTM D 6667-04	5	3	2
Obecność wody	PN-EN 589:09	3	3	-
Siarkowodór	PN-EN ISO 8819:00	4	4	-
Zapach	PN-EN 589:09, zał. A	4	4	-

Przy pozostałych oznaczanych parametrach gazu skroplonego LPG jedynie dla ilościowych wyników oznaczenia zawartości siarki według normy ASTM D 6667-04 możliwe było obliczenie parametru *z-score*. W tym przypadku wyniki uzyskane w trzech laboratoriach, w tym w INiG, znalazły się w pierwszej grupie oznaczeń (wartość *z-score* < 1). Pozostałe dwa laboratoria uzyskały wyniki zaklasyfikowane do drugiej grupy.

W przypadku pozostałych oznaczeń jakościowych, tj. oznaczania wody, siarkowodoru i zapachu, we wszystkich laboratoriach uzyskano zgodne wyniki.

Wyjątkiem jest oznaczenie korozji na płytce miedzianej, gdzie uzyskano trzy różne wyniki przy pięciu uczestniczących laboratoriach, co świadczy o występowaniu niewyjaśnionych nadal problemów metodycznych procedury oznaczania korozji.

Należy podkreślić, że jest to kolejne badanie międzylaboratoryjne z szeregu przeprowadzonych w okresie ostatnich lat badań, w którym stwierdzono brak zgodności pomiędzy laboratoriami w oznaczaniu stopnia korozji na płytce miedzianej dla identycznych próbek gazu skroplonego LPG.

W wyniku przeprowadzonych prac w Instytucie [6] stwierdzono, że różnice w uzyskiwanych wynikach korozji LPG mogą być prawdopodobnie związane z:

- nieodpowiednią interpretacją stopnia korozji (niewłaściwy wzrokowy dobór klasy),
- nieodpowiednim wykonaniem (np. niewłaściwie napełniona bomba badawcza, niewłaściwa temperatura badania, źle oczyszczone płytki, brak zwilżenia bomby wodą),

- zbyt długim okresem czasu pomiędzy pobraniem prób a wykonaniem badania.

Powyższe przypuszczenia nie dają jednak jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o przyczynę rozbieżności wyników. Szczególnie istotny jest fakt wykazany przez nasze ostatnie doświadczenia: stopień korozji może się zmieniać dla tej samej próbki LPG analizowanej w pewnych odstępach czasu.

Problem ten wciąż pozostaje nierozwiązany i celowe wydaje się przeprowadzenie szczegółowych badań zmierzających do wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska. Nie wykryto do tej pory jednego specyficznego czynnika, który byłby odpowiedzialny za różnice w oznaczeniu stopnia korozji między laboratoriami analizującymi próbki LPG. Przypuszcza się, że jedną z przyczyn może być obecność w LPG obcych substancji, np. amin, alkoholi lub siarki elementarnej, które mogą nie być prawidłowo wykrywane w badaniach analitycznych LPG.

Dla dwóch ostatnich z oznaczanych w niniejszym badaniu międzylaboratoryjnym parametrów LPG: oleju mineralnego, wg normy PN-C-96008:98 p. 4.4.4, oraz rozpuszczalnej pozostałości, według PN-EN 15470:09, jedynie dwa laboratoria (w tym INiG) podały wyniki, stąd wyznaczenie parametru *z-score* nie było możliwe. W przypadku zawartości oleju mineralnego nie stwierdzono zgodności wyników między dwoma laboratoriami. Oznaczenie to nie jest jednak powołane w specyfikacji LPG. Natomiast w przypadku rozpuszczalnej pozostałości LPG, parametru powołanego w normie PN-EN 589:2009, uzyskano identyczne wyniki oznaczenia.

Końcowa ocena wyników badań

Organizator badań ocenił wyniki uczestniczących laboratoriów jako dobre i zadowalające, z wyjątkiem laboratorium 5, które uzyskało 6 wyników niezadowalających.

Cztery metody badawcze były jakościowe, stąd niemożliwe było podanie kryterium akceptacji na podstawie parametru *z-score*. W trzech przypadkach uzyskano wyniki zgodne.

W przypadkach czterech metod nie dokonano oceny, ze

względu na zbyt małą liczbę uczestników wykonujących dane oznaczenia.

W jednym przypadku nie wyznaczono wyniku odniesienia, gdyż nie otrzymano więcej niż 70% zgodnych wyników.

W tablicy 8 przedstawiono łączne zestawienie wyników według zastosowanego przez organizatora kryterium oceny dla wszystkich badanych parametrów.

Tablica 8. Zestawienie wyników badań dla wszystkich parametrów LPG

Parametry wyników według wskaźnika <i>z-score</i>	Liczebność	Udział procentowy
Ilość wyników dobrych	81	77,88%
Ilość wyników zadowalających	17	16,35%
Ilość wyników wątpliwych	-	-
Ilość wyników niezadowalających	6	5,77%

Aby określić ogólnie jakość wyników uzyskanych w przeprowadzonych badaniach międzylaboratoryjnych, porównano w tablicy 9 otrzymane w INiG wartości odtwarzalności z wartościami odtwarzalności deklarowanej w odpowiednich normach (R_{norm}) dla metod ilościowych.

Na podstawie danych z tablicy 9 można stwierdzić, że

na 25 przebadanych parametrów ilościowych gazu skroplonego LPG, 17 spełnia kryterium odtwarzalności zawarte w normach przedmiotowych, a 8 nie spełnia tego kryterium. Stąd można stwierdzić, że kryterium zostało spełnione w niemal 70% wyników ilościowych.

Dla oznaczania składu węglowodorowego główny wpływ na powstałe różnice w odtwarzalności określonej w normie i obliczonej (głównie dla zawartości propanu) mógł mieć fakt, że precyzja określona w normie PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02 została wyznaczona dla gazu skroplonego typu czystego propanu i czystego butanu. Dlatego też może nie być ona odpowiednia dla LPG występującego na rynku w Polsce. Należy jednak

Tablica 9. Ogólna ocena jakości badań międzylaboratoryjnych

Badany parametr	Metoda badawcza	Odtwarzalność metody	
		Odtwarzalność obliczona, $R = 2,8 \cdot s$	Odtwarzalność według normy, R_{norm}
Metan	PN-ISO 7941:1993 + Ap1:02	-	0,2
Etan		0,2	0,5
Etylen		0,0	0,2
Propan		2,5	1,5
Propylen		0,3	0,5
<i>i</i> -butan		1,1	1,0
<i>n</i> -butan		1,1	1,0
2- <i>trans</i> -buten		-	0,2
1-buten		-	0,2
<i>i</i> -buten		0,0	0,2
2- <i>cis</i> -buten		-	0,2
2,2-dimetylopropan		0,0	0,2
<i>i</i> -pentan		0,2	0,2
<i>n</i> -pentan		0,0	0,2
1,3-butadien		0,0	0,2
Liczba oktanowa motorowa MON		PN-EN 589:09 zał. B	0,4
Całkowita zawartość dienów [% (m/m)]	PN-EN 7941:93	-	0,2
Temp., w której wzgl. prężn. par przekracza 150 kPa [°C]	PN-EN ISO 8973:2000 + 589:09	0,0	-
Względna prężność par w 40°C [kPa]	PN-EN ISO 8973:2000	147,4	70*
Gęstość w 15°C [kg/m ³]	PN-EN ISO 8973:2000	1,8	0,034*
Wartość opałowa [kJ/kg]	PN-C-96008:98	19,8	1853*
Prężność par absolutna w -15°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	0,111	0,07*
Prężność par absolutna w 40°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	0,009	0,07*
Prężność par absolutna w 70°C [MPa]	PN-EN ISO 8973:2000	1,127	0,07*
Zawartość siarki [mg/kg]	ASTM D 6667-04	13,61	59,2

* Ze względu na brak wartości odtwarzalności normatywnej dla wymienionych parametrów, skorzystano z wyników prac własnych [2-4].

stwierdzić, że różnice w odtwarzalnościach dla pozostałych składników nie są duże, w szczególności dla zawartości izomerów butanu odtwarzalność oszacowana z uzyskanych wyników oznaczeń (1,1) tylko nieznacznie przekracza zapisaną w normie (1,0).

Większa liczba laboratoriów biorących udział w badaniach pozwoliłaby uzyskać bardziej wiarygodne oszacowanie wartości odtwarzalności oznaczania.

Dla pozostałych, osobno oznaczanych, parametrów LPG możliwe było sprawdzenie odtwarzalności jedynie w przypadku oznaczania zawartości siarki, gdzie uzyskano znacznie niższą wartość odtwarzalności obliczonej niż deklarowana w normie.

Podsumowanie

W roku 2011 Instytut wziął udział w badaniach międzylaboratoryjnych LPG organizowanych przez Laboratorium IReast (Inwestycje Rurociągowo Wschód Sp. z o.o.), w których uczestniczyło 5 laboratoriów.

W INiG oznaczono łącznie 31 parametrów LPG, z czego ocenie statystycznej organizator badań poddał 23 parametry. Wśród 25 przebadanych przez autora właściwości ilościowych 17 spełnia kryterium odtwarzalności zawarte w normach przedmiotowych lub oszacowane w INiG dla parametrów obliczeniowych.

W ocenie statystycznej wyników INiG w badaniach organizowanych przez IReast znalazły się 24 wyniki dobre (znajdujące się w pierwszej grupie) oraz 2 wyniki zadowalające. Nie odnotowano wyników wątpliwych ani niezadowalających (grupa trzecia i czwarta). Świadczy to o biegłości akredytowanych laboratoriów w Pionie Technologii Nafty INiG w przeprowadzaniu badań właściwości gazu skroplonego LPG.

Najpoważniejszym problemem badania jakości LPG jest określenie jego korozyjności. Rozbieżność wyników uzyskanych w badaniach prowadzonych przez akredytowane laboratoria świadczy o niedoskonałości metody, mimo iż jest ona metodą jakościową, opierającą się na umownej

Dla parametrów obliczeniowych normy wykonawcze nie podają wartości precyzji wyniku oznaczenia. W celu uzyskania wartości odniesienia skorzystano zatem z własnych danych, wyznaczonych doświadczalnie podczas walidacji odpowiednich metod [2–4]. Dla połowy oznaczanych podczas badań określonych parametrów obliczeniowych uzyskano niższą wartość odtwarzalności niż wyznaczona. Wynika z tego również, że wartości precyzji dla parametrów obliczeniowych powinny być wyznaczone zgodnie z zasadami normy PN-EN ISO 4259 w badaniach międzylaboratoryjnych LPG przeprowadzonych dla odpowiednio większej liczby próbek oraz laboratoriów i zapisane w normach przedmiotowych.

skali stopnia korozyjności. Wykonano analizę przyczyn rozbieżności wyników oznaczenia działania korodującego na miedź. Stwierdzono, że wszystkie pięć uczestniczących laboratoriów posiada akredytację na omawiane oznaczenie, co wskazuje na prawidłowość wykonania oznaczenia korozyjności LPG. Pomimo to poszczególne laboratoria uzyskiwały dla tej samej próbki całkowicie różne wyniki, co uniemożliwiło organizatorom przeprowadzenie analizy statystycznej.

Podczas dyskusji wśród specjalistów INiG stwierdzono, że przyczyn rozbieżności uzyskanych wyników należy szukać w zmienności produktu (LPG) w czasie, konieczności opracowania innej skali barwnej czy też innego sposobu pomiaru zmiany zabarwienia płytek, bądź – w możliwej korozyjności, powodowanej lub aktywowanej przez nieanalizowane substancje obce.

Podobnie jak w prowadzonych wcześniej badaniach określonych [6] można zauważyć, że metoda oznaczania oddziaływania korodującego LPG na miedź według PN-EN ISO 6251:2001 daje wyniki problematyczne, zwłaszcza w specyficznych warunkach polskiego rynku LPG. Konieczne jest w tym celu prowadzenie dodatkowych badań, a od roku 2010 INiG współpracuje w tym zakresie z grupą roboczą przy CEN, zajmującą się badaniami LPG.

Literatura

- [1] Burnus Z., Rogowska D., Grzaka K., Haduch B.: *Zbadanie wpływu operacji rozładunku zbiorników w bazie magazynowej, poboru próbek, przetaczania i sposobu dozowania gazu skroplonego LPG na wybrane właściwości LPG*. Dokumentacja INiG nr DH-4100-185/10.
- [2] Burnus Z.: *Walidacja oznaczania gęstości paliw płynnych – metodą obliczeniową wg PN-C-96008:1998 oraz PN-EN ISO 8973:2000. Oszacowanie niepewności wyniku oznaczenia*. Praca INiG, Marzec 2006.
- [3] Burnus Z.: *Walidacja oznaczania motorowej liczby oktawowej MON gazów płynnych metodą obliczeniową wg PN-EN 589:2005(U) zał. B. Oszacowanie niepewności wyniku oznaczenia*. Praca INiG, Marzec 2006.
- [4] Burnus Z.: *Walidacja oznaczania prężności par gazów płynnych – metodą obliczeniową wg PN-C-96008:1998 pkt 4.4.10 oraz PN-EN ISO 8973:2000. Oszacowanie niepewności wyniku oznaczenia*. Praca INiG, Marzec 2006.
- [5] Dokument EPA QA/G-9 *Guidance for Data Quality Asses-*

ment, *Practical Methods for Data Analysis*, Washington DC 2000.

- [6] Kopydłowski A., Altkorn B.: *Badanie próbek LPG w ramach uczestnictwa w międzynarodowych badaniach okrężnych organizowanych przez IIS*. Dokumentacja INiG nr DK-4100-9/10.
- [7] Kwinta M., Kowalska M.: *Przeprowadzenie badań próbek oleju napędowego w ramach uczestnictwa w międzynarodowych badaniach okrężnych organizowanych przez IIS*. Dokumentacja ITN nr 4098/2007.



Mgr inż. Zygmunt BURNUS – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Asystent w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalność: analityka produktów naftowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Zakres działania:

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych świeżych i zużytych oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi: monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw, monitorowania jakości LPG, monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN);
- opracowanie Kart Charakterystyki substancji dla branży naftowej i branż pokrewnych.

Kierownik: dr inż. Beata Altkorn

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-76-00

Faks: 12 617-76-80, 12 617-75-22

E-mail: beata.altkorn@inig.pl

