

Zygmunt Burnus

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Walidacja metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości w skroplonych gazach węglowodorowych (LPG) z zastosowaniem chromatografii gazowej

W niniejszym artykule przedstawiono porównanie znormalizowanych metod badania rozpuszczalnej pozostałości w skroplonych gazach węglowodorowych (LPG). Następnie przedstawiono wyniki walidacji metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości w LPG według normy PN-EN 15470. Oznaczenie według niniejszej normy jest ważnym elementem kontroli jakości gazu LPG stosowanego do celów napędowych. W toku pracy opisano przebieg oznaczenia, oszacowano niepewności cząstkowe dla każdego etapu analizy oraz niepewność złożoną wyniku oznaczania. Zaprezentowano sposób podejścia do walidacji i szacowania niepewności metod opartych o analizę chromatograficzną LPG. Biegłość prac analitycznych w laboratorium, w oznaczaniu rozpuszczalnej pozostałości LPG, potwierdzono poprzez uzyskanie akredytacji Polskiego Centrum Akredytacji.

Determination of the dissolved residues in liquefied petroleum gases (LPG). Validation of the gas chromatographic method according to PN-EN 15470

The work presents the comparison of actual standardized methods of determination of dissolved residues in liquefied petroleum gases (LPG). It also presents the results of validation of the method of determination of dissolved residues in LPG according to PN-EN 15470. This method of analysis is a very significant element of automotive LPG quality control. During the work, the scheme of the analysis is described in detail, also, particular uncertainties of every stage of the analysis are estimated. In the end the total uncertainty is calculated. The procedure of validation of methods with the implementation of gas chromatography for LPG analysis is proposed. The proficiency of the laboratory in the area of measurement of dissolved residues were confirmed by the accreditation by Polish Centre for Accreditation.

Wstęp

Historia skroplonego gazu węglowodorowego – LPG (*Liquefied Petroleum Gas*) rozpoczęła się w roku 1910. W tym czasie dr Walter O. Snelling, chemik i ekspert ds. materiałów wybuchowych Amerykańskiego Biura Kopalnianego, odkrył, że propan, będący gazem w temperaturze pokojowej, jest obecny w postaci rozpuszczonej we frakcjach węglowodorowych o zakresie wrzenia benzyny silnikowej. Po wydzieleniu propanu z benzyny i licznych badaniach stwierdził, że nadaje się on do celów oświetleniowych, cięcia metali i zasilania kuchenek gazowych [3].

Od roku 1918, kiedy propan został na skalę przemysłową zastosowany do cięcia metali, jego produkcja na świecie stale wzrastała. W roku 1937 w USA powstało Stowarzyszenie Skroplonego Gazu Węglowodorowego (*Liquefied Petroleum Gas Association*), a w roku 1987 – Światowe Stowarzyszenie Skroplonego Gazu Węglowodorowego (*World Liquefied Petroleum Gas Association*). W roku 1990 propan został zatwierdzony jako czyste paliwo alternatywne w dokumencie CAA (*Clear Air Act*)

w USA. Dziesięć lat później w Stanach Zjednoczonych zużycie roczne propanu do celów domowych, rolniczych i przemysłowych wyniosło 32 mln ton [3]. W roku 2007 światowa produkcja LPG osiągnęła blisko 223 mln ton [10].

Obecnie LPG jest powszechnie stosowany na całym świecie i zawiera sprężony propan i/lub butany (n- i izo-) oraz ich mieszaniny. LPG uzyskuje się w rafineriach w wyniku destylacji atmosferycznej i wielu procesów, podczas których wytwarzane są gazy węglowodorowe (np. reforming, hydrokraking, opóźnione koksowanie), a następnie poprzez odpowiednie ich oczyszczanie. LPG jest również pozyskiwane przez wydobywanie m.in. ze złóż położonych na Morzu Północnym.

Blisko połowa światowej produkcji LPG jest wykorzystana przez gospodarstwa domowe – 48,2%, przemysł chemiczny zużywa 24,0%, inne przemysły 12,6%, pojazdy samochodowe 8,8%, a rafinerie 4,8% [10].

Pojęcie „rozpuszczalnej pozostałości LPG”, nazywanej również „pozostałością po odparowaniu” lub

„pozostałością olejową”, obejmuje wszystkie produkty o temperaturze wrzenia równej lub wyższej od temperatury wrzenia wody, odkładające się w urządzeniach, w których następuje odparowanie LPG. Ilość rozpuszczalnej pozostałości zawartej w LPG większa niż zalecana w normie PN-EN 589 [6] ma niekorzystny wpływ na wymienione urządzenia, z powodu pojawiania się w nich nagarów.

Obecność rozpuszczalnej pozostałości LPG ma istotne znaczenie w przypadku pojazdów samochodowych napędzanych silnikami z zapłonem iskrowym, zasilanymi LPG.

Metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG

Obecnie oznaczenie rozpuszczalnej pozostałości gazu skroplonego LPG w Polsce przeprowadza się zgodnie z normą PN-EN ISO 13757:1999 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie pozostałości olejowej – Metoda wysokotemperaturowa* [7]. Omawiana norma jest powołana w specyfikacji LPG: PN-EN 589:2006 *Paliwa do pojazdów samochodowych – LPG – Wymagania i metody badań*.

Sposób wykonania oznaczenia, opisany w normie PN-EN ISO 13757:1999, jest czasochłonny i uciążliwy. Ilość próbki LPG potrzebna do oznaczenia wynosi około 1 kg. Konieczność odparowania tak dużej ilości gazu skroplonego LPG może stwarzać zagrożenie zdrowia osoby wykonującej oznaczenie, a także zagraża wybuchem. Zgodnie z nową specyfikacją LPG: EN 589:2008 *Automotive Fuels – Requirements and test methods* [2] (norma polska w przygotowaniu), oznaczenie rozpuszczalnej pozostałości LPG

Pojawienie się nagarów w odparowywaczach LPG w wymienionych pojazdach ma wpływ na ograniczenie stopnia odparowania LPG, może spowodować niedrożność instalacji i zakłócenia pracy silnika. W skrajnym przypadku pojawienie się dużych ilości nagarów może spowodować zniszczenie odparowywacza.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) [9], w celu ochrony silników pojazdów samochodowych zasilanych LPG, określa dopuszczalną zawartość rozpuszczalnej pozostałości na poziomie nie większym niż 100 mg/kg.

można wykonywać według dwóch metod: chromatograficznej według normy PN-EN 15470:2008 [4] oraz wysokotemperaturową według PN-EN 15471:2008 [5]. Obie normy umożliwiają wykonanie oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości, stosując około dziesięciokrotnie mniejszą ilość próbki LPG niż podaną w normie PN-EN ISO 13757:1999. A zatem wykonywanie oznaczeń według obu nowych metod zmniejsza uciążliwość dla środowiska i zwiększa bezpieczeństwo, a zastosowanie hermetyzacji procesu odparowania zmniejsza dodatkowo ryzyko zatrucia LPG w przypadku wykonywania oznaczeń rozpuszczalnej pozostałości z LPG.

W tabelicy 1 zestawiono warunki wykonania oznaczenia zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG podane we wszystkich trzech polskich normach: PN-EN ISO 13757:1999, chromatograficznej PN-EN 15470:2008 oraz PN-EN 15471:2008.

Tabela 1. Zestawienie warunków wykonywania oznaczeń rozpuszczalnej pozostałości LPG według aktualnych polskich norm

Lp.	Warunki	Numer normy, nazwa		
		PN-EN ISO 13757. Skroplone gazy węglowodorowe. Oznaczenie pozostałości olejowej, metoda wysokotemperaturowa	PN-EN 15470. Skroplone gazy węglowodorowe. Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości, metoda chromatografii gazowej	PN-EN 15471. Skroplone gazy węglowodorowe. Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości, metoda wysokotemperaturowa
1.	Zakres metody [mg/kg]	Nie podano	40-100	50-100
2.	Granica oznaczalności [mg/kg]	4 (określono na podstawie wymaganej czystości rozpuszczalnika)	40	50
3.	Zakres wyznaczenia precyzji [mg/kg]	Nie podano	20-100	20-100
4.	Dokładność [mg/kg]	1	1	1
5.	Powtarzalność [mg/kg]	13	$r = 0,054 X + 3,51$	$r = 0,081 X + 4,25$
6.	Odtworzalność [mg/kg]	50	$R = 0,14 X + 9,06$	$R = 0,204 X + 10,7$
7.	Masa próbki LPG [g]	800-1200	50-75	50-100

Lp.	Warunki	Numer normy, nazwa		
		PN-EN ISO 13757, Skroplone gazy węglowodorowe, Oznaczanie pozostałości olejowej, metoda wysokotemperaturowa	PN-EN 15470, Skroplone gazy węglowodorowe, Oznaczanie nierozpuszczalnej pozostałości, metoda chromatografii gazowej	PN-EN 15471, Skroplone gazy węglowodorowe, Oznaczanie nierozpuszczalnej pozostałości, metoda wysokotemperaturowa
8.	Zestaw do pobierania próbki LPG	<ul style="list-style-type: none"> - Próbnik o pojemności > 3,75 dm³ z dwoma zaworami - Zawór iglicowy - Filtr szeregowy - Wążownica chłodząca ze stali nierdzewnej 5 m × 2 mm w naczyniu Dewara - Zawór wrzecionowo-iglicowy - Rurka z PTFE o długości 20 cm - Zlewka o pojemności 5 dm³ - Waga o minimalnym zakresie 10 kg ± 1 g - Waga o minimalnym zakresie 160 g ± 0,1 g 	<ul style="list-style-type: none"> - Próbnik z dwoma zaworami - Zawór iglicowy - Elastyczna linia transferowa - Łaźnia oczyszczająca - Kolba o pojemności 0,1-0,5 dm³ - Waga odpowiednia do wagi próbki z dokładnością 1 g - Waga odpowiednia do wagi kolby z dokładnością 0,1 mg 	<ul style="list-style-type: none"> - Próbnik o pojemności > 10 dm³ z dwoma zaworami - Filtr szeregowy - Wążownica chłodząca ze stali nierdzewnej 4 m × 4 mm w naczyniu Dewara - Rurka szklana o długości około 28 cm - Zlewka o pojemności 1 dm³ - Waga o minimalnym zakresie 10 kg ± 1 g - Waga o minimalnym zakresie 200 g ± 0,1 g
9.	Temperatura łaźni oczyszczającej [°C]	Porzecz - 60	Okolo - 60	Okolo - 60
10.	Naczynie do odparowania LPG rozpuszczalnika	Zlewka 5 dm ³ /kolba 200 ml do odparowania na wyparce obrotowej	Kolba o pojemności od 100 do 150 ml, z zakrytką	Zlewka 1 dm ³ /zlewka 100 ml w aparacie do odparowania według ASTM D 381
11.	Temperatura wstępnego odparowania rozpuszczalnika [°C]	15 ± 5	Nie wyższa niż 25	Pokojowa
12.	Temperatura wlotowego odparowania rozpuszczalnika [°C]	Wyparke obrotowa: 65 ± 5		Aparat do odparowania: 105
13.	Temperatura suszarki [°C]	105 ± 5	105	
14.	Sposób określenia zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG	Zważenie masy pozostałości w kolbie do odparowania	Dodatek rozpuszczalnika z wzorem wewnętrznym/analiza chromatograficzna	Zważenie masy pozostałości w zlewce do odparowania

Metody wagowe według PN-EN ISO 13757 oraz PN-EN 15471 wymagają zastosowania specjalnego filtra na linii do odparowania LPG, z uwagi na niebezpieczeństwo zawyżenia masy oznaczanej pozostałości obecnymi w butli z LPG zanieczyszczeniami stałymi. Norma PN-EN 15470 eliminuje problem zanieczyszczeń nieorganicznych (produkty korozji) mogących wystąpić w LPG, z uwagi na zastosowany detektor płomieniowo-jonizacyjny, który jest czuły jedynie na związki ulegające spalaniu. Dzięki temu możliwe jest znaczne uproszczenie zestawu do odparowywania w normie PN-EN 15470, względem pozostałych dwóch norm.

Norma PN-EN 15470 na tle pozostałych omawianych norm cechuje się ponadto najlepszą precyzją oraz najmniejszą ilością próbki LPG wymaganej do oznaczenia. Norma PN-EN 13757 odznacza się wprawdzie najniższą granicą oznaczalności pozostałości olejowej, a norma PN-EN 15471 nieco krótszym czasem wykonania analizy, jednak obydwie normy nie identyfikują typu rozpuszczalnej pozostałości. Nowa metoda wykorzystująca technikę chromatografii gazowej według normy PN-EN 15470 umożliwia ocenę profilu rozpuszczalnej pozostałości na chromatogramie, co jest bardzo pomocne w poszukiwaniu źródeł obecności rozpuszczalnej pozostałości w LPG.

Metodyka badań

Oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości w LPG według normy PN-EN 15470 wykonano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Thermo Electron Corpo-

ration. W pierwszym etapie walidacji metody dokonano wstępnego rozeznania obszaru poziomów stężeń rozpuszczalnej pozostałości, występujących obecnie w próbkach

skroplonego gazu węglowodorowego w Polsce. Stwierdzono, że są one niższe (wynoszą około 10 mg/kg) od granicy oznaczalności podanej w normie PN-EN 15470, wynoszącej 40 mg/kg. W celu obniżenia granicy wykrywalności i oznaczalności wybrano układ dozowania *on-column* (bezpośrednio na kolumnę), który zmniejsza straty rozpuszczalnej pozostałości, mogące się pojawić przy zastosowaniu zalecanego w normie dozownika z dzielnikiem strumienia *split/splitless*. Dozownik *on-column* doskonale nadaje się do dozowania rozpuszczalnej pozostałości, ponieważ jest mniej podatny na zjawisko dyskryminacji substancji wraz ze wzrastającą masą cząsteczkową, typowe dla dozowników *split/splitless*.

Pozostałe elementy zestawu zalecanego w normie PN-EN 15470 pozostawiono bez zmian. Oznaczenia wykonano na kolumnie wysokotemperaturowej firmy Varian HT (*phenyl polycarborane-siloxane*).

W celu uzyskania pożądanej granicy oznaczalności (od 5 do 10 mg/kg), przy prawidłowym oddzieleniu pików wzorca wewnętrznego od pików rozpuszczalnej pozostałości, konieczne było pewne zmodyfikowanie programu temperaturowego termostatu podanego w normie PN-EN 15470.

Zmodyfikowano przyrost temperatury: 15°C/min, który nie umożliwił uzyskania odpowiedniej granicy oznaczalności. Stwierdzono, że nie jest konieczna izoterma początkowa 10°C, ponieważ uzyskano zadowalający roz-

dział przy wyższych temperaturach, eliminując konieczność chłodzenia termostatu dwutlenkiem węgla. Ponadto zaobserwowano, że pozostałość po odparowaniu LPG jest eluowana w znacznie niższych temperaturach niż podane w normie. Zalecana przez normę PN-EN 15470 izoterma końcowa 400°C powodowałaby w krótkim czasie zużycie fazy stacjonarnej w zastosowanej kolumnie kapilarnej, a zatem konieczne było jej obniżenie.

Poniżej podano warunki pracy chromatografu gazowego:

- Program temperaturowy termostatu:
 - izoterma początkowa: 32°C przez czas 1,5 minuty,
 - przyrost temperatury: do 250°C z szybkością 60°C/min,
 - przyrost temperatury: do 350°C z szybkością 30°C/min,
 - izoterma końcowa: 350°C przez czas 10 minut.
- Ciśnienie gazu nośnego: 10 kPa.
- Dozownik *on-column* ze stałym chłodzeniem.
- Temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego: 360°C.

Natężenie przepływu wodoru i powietrza do detektora: według instrukcji chromatografu. Z uwagi na zastosowanie układu dozowania *on-column*, konieczne było zmniejszenie objętości próbki dozowanej na kolumnę. Wielkość dozy ustalono na 0,2 µl.

Część doświadczalna

Norma PN-EN 15470 wymaga wykonania w pierwszej kolejności analizy próby ślepej, dla której sumaryczna powierzchnia – obserwowana w zakresie elucji rozpuszczalnej pozostałości LPG, pomiędzy chromatogramem a linią bazową – nie powinna przekraczać 2% powierzchni pików wzorca wewnętrznego.

W tym celu, zgodnie z wymaganiami normy wykonano kilka analiz z dozowanym rozpuszczalnikiem, aby dokonać przemycia układu chromatografu gazowego. Następnie przygotowano roztwór A według normy PN-EN 15470, który stanowi roztwór wzorca wewnętrznego – n-oktanu, służący do ilościowego rozcieńczenia próbki do badań przed zadozowaniem do chromatografu gazowego.

Do kolby o pojemności 100 ml klasy A odważono około 50 mg n-oktanu z dokładnością do 0,0001 g, a następnie kolbę dopełniono do kreski disiarczkiem węgla,

po czym ponownie ją zważono. Uzyskano w ten sposób roztwór A, zawierający zgodnie z normą około 40 mg n-oktanu w 100 g CS₂.

Następnie wykonano analizy dla roztworu A, w warunkach wykonywania oznaczeń ustalonych dla próbek rzeczywistych rozpuszczalnej pozostałości. Uzyskane wyniki oznaczeń próby ślepej przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki oznaczeń próby ślepej dla metody według PN-EN 15470

Lp.	Powierzchnia pików rozpuszczalnej pozostałości	Powierzchnia pików wzorca wewnętrznego (n-oktanu)	Procent powierzchni rozpuszczalnej pozostałości względem powierzchni pików n-oktanu
1.	154 500	37 493 770	0,4
2.	189 302	14 034 780	1,3
3.	260 193	32 304 920	0,8
4.	177 273	14 025 060	1,3
5.	233 941	13 946 010	1,7
6.	219 562	11 978 390	1,8
7.	266 989	13 952 170	1,9
8.	211 263	15 992 060	1,3

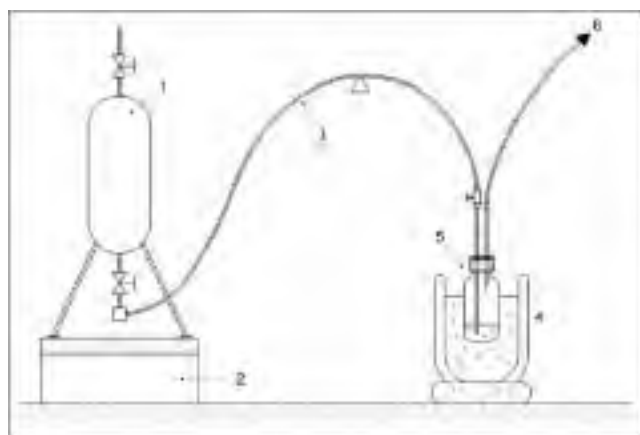
Wartość procentowej powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości, uzyskana dla ślepej próby, nie przekracza w żadnym przypadku 2% powierzchni pików n-oktanu, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 15470.



Rys. 1. Chromatogram z analizy ślepej próby wykonanej według PN-EN 15470

Niewielkie piki, widoczne na chromatogramie w obszarze retencji rozpuszczalnej pozostałości LPG, pochodzą od śladowej zawartości zanieczyszczeń obecnych w układzie dozowania.

Ważnym etapem analizy oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości w LPG jest pobranie reprezentatywnej próbki analitycznej. W tym celu badaną próbkę LPG dokładnie miesza się, poprzez kilkukrotne przechylenie i obracanie próbника, który następnie waży się z dokładnością 0,5 g, po czym podłącza do zestawu do pobierania próbek LPG. Przygotowuje się łaźnię chłodzącą, poprzez napełnienie do połowy objętości alkoholem izopropylowym, a następnie stałym, granulowanym CO₂. Zawartość miesza się, aż do uzyskania temperatury poniżej -60°C. Butelkę do pobierania próbek dokładnie przemywa się pentanem,



Rys 2. Schemat zestawu do pobierania próbek LPG według PN-EN 15470

1 – próbnik; 2 – waga o dokładności do 0,1 g; 3 – elastyczna linia transferowa; 4 – łaźnia chłodząca; 5 – naczynie do pobierania i odparowania próbki LPG; 6 – odpowietrzenie [4]

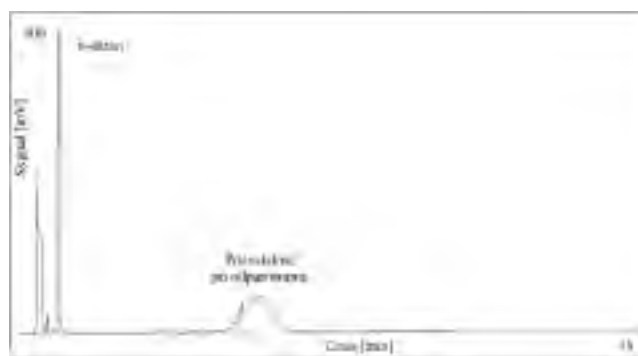
po czym podłącza do zestawu i umieszcza w łaźni chłodzącej. Końcówkę linii transferowej LPG oraz przewód wylotowy umieszcza się poprzez uszczelkę w naczyniu do pobierania próbek.

Kolejne czynności podczas pobierania próbki LPG przedstawiają się następująco:

- zważenie próbника ze skroplonym gazem węglowodorowym,
- zamknięcie zaworu iglicowego,
- otwarcie zaworu głównego próbника,
- ostrożne otwarcie zaworu iglicowego, umożliwiające przepływ LPG,
- zamknięcie zaworu próbника po uzyskaniu około 100 ml napełnienia pojemnika,
- odłączenie próbника po opróżnieniu całej linii transferowej,
- ponowne zważenie próbника,
- odłączenie pojemnika od zestawu.

Następnym etapem analizy jest odparowanie gazu skroplonego LPG, które wykonuje się poprzez umieszczenie pojemnika z ciekłym LPG w łaźni wodnej o temperaturze około 20°C i pozostawienie do zakończenia naturalnego odparowania LPG w tych warunkach. Po odparowaniu całego LPG, butelkę z pozostałością przenosi się do suszarki nagrzejanej do temperatury 105°C i pozostawia na okres 1 godziny. Następnie butelkę schładza się, umieszczając ją w eksykatorze na 30 minut.

Próbka jest gotowa do analizy chromatograficznej po naważeniu do butelki, zawierającej rozpuszczalną pozostałość LPG, roztworu wzorca wewnętrznego A w ilości 4 ml. Roztwór w butelce należy niezwłocznie przenieść do fiolki o pojemności 4 ml z zakrętką, w celu uniknięcia zateżenia roztworu A.



Rys 3. Chromatogram z analizy rozpuszczalnej pozostałości LPG, wykonanej według PN-EN 15470

Zawartość rozpuszczalnej pozostałości LPG jest obliczana według równania [4]:

$$ER = \frac{S_x}{S_{wz}} \cdot \frac{C \cdot M \cdot 1000}{m} \quad (1)$$

gdzie:

ER – to zawartość rozpuszczalnej pozostałości w próbce LPG [mg/kg],
 S_x – pole powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości

(po odjęciu powierzchni pików ślepej próby),

S_{wz} – pole powierzchni pików wzorca wewnętrznego,
 C – stężenie wzorca wewnętrznego w mg/g w roztworze A,
 M – masa roztworu A użyta do rozpuszczenia pozostałości,
 m – masa próbki LPG [g].

Walidacja metody

Źródła niepewności metody

Podczas wykonywania oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości LPG wykonuje się szereg pomiarów, z których każdy cechuje się inną dokładnością. Mierzy się masę próbki LPG, a następnie masę roztworu wzorca wewnętrznego. Podczas analizy chromatograficznej mierzy się z kolei pola powierzchni pod pikami wzorca wewnętrznego oraz w obszarze retencji rozpuszczalnej pozostałości. Dokładność przyrządów pomiarowych (głównie wag) decyduje zatem o niepewności złożonej pomiaru. Niepewność związana z dokładnością integracji pików na chromatogramie jest zawarta w wyznaczonej powtarzalności oznaczeń.

Inną kwestią jest wskazanie czynników mogących mieć wpływ na wynik oznaczenia w przypadku popełnienia błędu grubego. Bardzo ważnym czynnikiem jest czystość układu do pobierania próbek LPG. Istotne jest sprawdzenie całego układu przed przystąpieniem do pobierania próbki, a w szczególności po wykonaniu analiz, w których stwierdzono wysokie zawartości rozpuszczalnej pozostałości. Pozostałość, która znajduje się w układzie do pobierania próbek może wpłynąć na wyniki oznaczeń, zwłaszcza na poziomach blisko granicy oznaczalności. Podczas przygotowania próbki do analizy chromatograficznej bardzo istotne jest szybkie zważenie próbki zaraz po dodaniu roztworu wzorca wewnętrznego. Nie stosowanie się do powyższego zalecenia może spowodować obniżenie masy roztworu wzorca wewnętrznego poprzez odparowanie rozpuszczalnika, a w efekcie niewłaściwe określenie jego masy.

Czynniki związane z pracą chromatografu nie mają wpływu na wyniki oznaczenia, pod warunkiem użytkowania chromatografu zgodnie z zaleceniami producenta.

Badania statystyczne precyzji

Podstawowym parametrem sprawdzanym podczas walidacji metody badawczej jest ocena uzyskiwanej

powtarzalności, w odniesieniu do wartości podanych w normie. W przypadku braku wartości precyzji w normie, dla wyznaczonego zakresu należy wyznaczyć powtarzalność i ocenić, czy uzyskiwana dokładność odpowiada potrzebom. Celem sprawdzenia powtarzalności metody przeanalizowano szereg próbek gazu płynnego LPG pod kątem zawartości rozpuszczalnej pozostałości w zakresie stosowania normy PN-EN 15470 (40-100 mg/kg) oraz poniżej tego zakresu (z uwagi na poziom stężeń w próbkach rzeczywistych – od 5 do 40 mg/kg). Dla każdej próbki wykonano sześć oznaczeń.

Zgodnie z normą ASTM E 691, opisującą zasady wyznaczania precyzji metod badawczych, powtarzalność metody oblicza się na podstawie odchylenia standardowego dla wartości średniej z oznaczeń, wg następującego wzoru [1]:

$$r_{obl} = s \cdot 2,8 \quad (2)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe.

W przypadku oznaczeń próbek, w zakresie precyzji podanej w normie PN-EN 15470, uzyskane wartości powtarzalności są zgodne z powtarzalnością podaną w normie. Wartości średnie powtarzalności, wyznaczone jako procent wyniku pomiaru, wyniosły odpowiednio: w zakresie normy PN-EN 15470: **6,0%**, a w zakresie poniżej 40 mg/kg: **5,5%** wyniku oznaczenia.

Badania międzylaboratoryjne

Bardzo ważnym elementem walidacji metody jest udział w badaniach międzylaboratoryjnych. W okresie od sierpnia do października 2008 roku Instytut Paliw i Energii Odnawialnej w Warszawie przeprowadził badania międzylaboratoryjne gazu skroplonego LPG [8]. Organizator badań nie przewidywał wykorzystania nowej metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości w LPG według normy PN-EN 15470, udostępnił jednak dwie

Tablica 3. Sprawdzenie powtarzalności metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG według PN-EN 15470

Nazwa próbki	Wyniki oznaczeń [mg/kg]	Średni wynik oznaczenia [mg/kg]	Odchylenie standardowe	Powtarzalność wyznaczona $\tau_{0.99}$ wg ASTM E 691 [mg/kg]	Powtarzalność wg PN-EN 15470 [mg/kg]
Próbka nr 1	4,94 5,16 4,95 5,08 4,88 5,03	5,01	0,103	0,29	*)
Próbka nr 2	11,05 11,25 11,32 12,02 11,34 11,95	11,66	0,387	1,08	*)
Próbka nr 3	19,60 20,50 20,43 19,90 20,08 20,22	20,12	0,339	0,95	4,60
Próbka nr 4	34,35 34,71 34,73 34,37 34,06 34,74	34,49	0,281	0,79	5,37
Próbka nr 5	52,83 50,76 48,51 48,74 52,91 49,82	50,60	1,931	5,41	6,24
Próbka nr 6	62,62 61,39 62,95 61,35 62,26 62,92	62,25	0,726	2,03	6,87

*) Norma PN-EN 15470 nie podaje wartości precyzji dla zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG poniżej 20 mg/kg.

próbki LPG, dla których podano wartości średnie uzyskane w badaniu międzylaboratoryjnym według metody PN-EN 13757:1996. Uzyskane próbki przebadano w INiG według normy PN-EN 15470, a uzyskane wyniki średnie

oznaczałności rozpuszczalnej pozostałości LPG. Nowa metoda według PN-EN 15470, omawiana w niniejszym opracowaniu, w przypadku oznaczania zawartości pozostałości na poziomie poniżej 20 mg/kg cechuje się znacznie

wraz z wartościami podanymi przez organizatora przedstawiono w tablicy 4.

Dla obydwu przebadanych próbek kontrolnych wyniki uzyskane w INiG wdrażaną metodą PN-EN 15470:2008, są zgodne z wynikami uzyskanymi dotychczas stosowaną PN-EN 13757:1996, w granicach odtwarzalności podanych w każdej z wymienionych norm.

Na podstawie raportu uzyskanego od organizatora badań stwierdzono znaczne rozproszenie wyników badań międzylaboratoryjnych dla próbki LPG/01/08. Dla dziewięciu laboratoriów wyniki przyjmowały wartości od 5 do 20 mg/kg. Wskazuje to na duże trudności laboratoriów uczestniczących w badaniu z wykonaniem badania dla tej próbki. Z doświadczeń Zakładu Analiz Pionu Technologii Nafty INiG wynika, że prawdopodobną przyczyną tego zjawiska mogły być różnice w czystości układów do pobierania próbek LPG i wynikające stąd różne granice

Tablica 4. Wyniki oznaczeń według PN-EN 15470 próbek LPG pochodzących z wcześniejszych badań porównawczych [8]

Próbka LPG	Wynik uzyskany wg PN-EN 15470 [mg/kg]	Wynik średni badania wg PN-EN 13757:1996 [mg/kg]	Odtwarzalność wg PN-EN 15470	Odtwarzalność wg PN-EN 13757:1996
LPG/01/08	5,0	14,3	10	50
LPG/02/08	34,9	34,8	14	50

wyższą dokładnością wyników w porównaniu do starej metody według PN-EN 13757.

Precyzyjne oznaczanie niewielkich ilości rozpuszczalnej pozostałości w badanej próbce LPG jest możliwe jedynie po sprawdzeniu całego układu do pobierania próbek. Dzięki zastosowaniu techniki chromatografii gazowej możliwe jest sprawdzenie każdego elementu układu, poprzez przemywanie pentanem wysokiej czystości i analizę chromatograficzną rozpuszczalnika po przemyciu każdego ze składników układu.

Na podstawie badań wykonanych podczas kontroli układu do pobierania próbek stwierdzono, że w celu uzyskania granicy oznaczalności poniżej 10 mg/kg konieczne jest wieloetapowe mycie całego układu pentanem, każdorazowo przed przystąpieniem do pobierania próbki LPG.

Kolejnym istotnym elementem walidacji metody jest sprawdzenie jej dokładności; poprzez porównanie wartości średniej z uzyskanych wyników oznaczeń dla próbki wzorcowej, z wartością przypisaną dla próbki. Jako próbkę wzorcową przyjęto próbkę o zawartości rozpuszczalnej pozostałości 34,8 mg. Wykonano 8 oznaczeń, z których wyniki do celów obliczeń statystycznych podano z dokładnością 0,1 mg/kg. Za pomocą testu Dixona przy poziomie ufności 95% stwierdzono brak błędów grubych. W celu sprawdzenia dokładności metody dla jednego punktu w zakresie metody, zastosowano test istotności, porównując wartość średnią z oznaczeń \bar{x} i wartość prawdziwą t przy poziomie ufności 95%. Wartość statystyki t obliczono według poniższego wzoru:

$$t_{obl} = \left| \bar{x} - t \right| \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (3)$$

gdzie:

n – liczba oznaczeń,

s – odchylenie standardowe.

Uzyskaną wartość porównuje się z wartością odczytaną z tablic rozkładu t-Studenta na poziomie ufności 95% dla ośmiu oznaczeń.

Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że wartość obliczona t_{obl} dla rozpuszczalnej pozostałości jest mniejsza od wartości krytycznej t_{kryt} . Metodyka według PN-EN 15470 wdrożona w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty INiG umożliwia uzyskiwanie dokładnych wyników oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG.

Granica wykrywalności oraz oznaczalności jest ostatnim etapem walidacji metody przed przystąpieniem do szacowania niepewności pomiaru. Granica wykrywalności jest to najmniejsza zmierzona zawartość oznaczanego

Tablica 5. Test dokładności metody

Oznaczenie	Rozpuszczalna pozostałość [mg/kg]
Wartość prawdziwa t [mg/kg]	34,8
1	35,0
2	34,6
3	34,3
4	34,7
5	34,7
6	34,4
7	34,1
8	34,7
Wartość średnia \bar{x}	34,6
Odchylenie standardowe s	0,291
$t_{0,95}$	2,246
$t_{crit}(P=0,95, f=7)$	2,365
$t_{obl} < t_{crit}$	Tak

składnika próbki, na podstawie której można wnioskować o obecności takiego składnika z wystarczającą pewnością statystyczną. Granica wykrywalności liczbowo odpowiada wartości trzech odchyłeń standardowych s_p średniej z serii oznaczeń ślepej próby.

$$LOD \text{ (Limit of Detection)} = 3 \times s_p$$

Stąd, granica wykrywalności dla rozpuszczalnej pozostałości wynosi:

$$LOD_{Pozostałość} = 3 \times 0,319 \approx 1 \text{ mg/kg}$$

Granica oznaczalności to najmniejsza zawartość oznaczanego składnika próbki, która może być oznaczona ilościowo z wystarczającą pewnością statystyczną. Jeżeli dokładność i precyzja są stałe w zakresie stężeń zbliżonych do granicy wykrywalności, granica oznaczalności liczbowo odpowiada wartości sześciu odchyłeń standardowych średniej z serii oznaczeń ślepej próby.

$$LOQ \text{ (Limit of Quantification)} = 6 \times s_p$$

Stąd, granica oznaczalności dla rozpuszczalnej pozostałości wyniesie: $6 \times 0,319 \approx 2 \text{ mg/kg}$. Jednakże, z uwagi na brak próbek zawierających mniej niż 5 mg/kg pozostałości, wartość tę przyjęto jako granicę stosowania metody.

Niepewność złożona pomiaru

Na niepewność metody według PN-EN 15470 składają się niepewności cząstkowe; wynikające z czystości zastosowanych materiałów wzorcowych oraz dokładności pomiarów, wykonywanych podczas przygotowania roz-

tworu wzorca wewnętrznego, odważania roztworu wzorca wewnętrznego i odważania badanej próbki. Niepewność związana z powtarzalnością oznaczeń ma również wpływ na niepewność metody. Niepewność cząstkowa, związana z dokładnością strzykawki podczas dozowania, nie

ma wpływu na wynik końcowy oznaczenia, z uwagi na zastosowanie w metodzie wzorca wewnętrznego. Błąd związany z odczytem powierzchni pików za pomocą programu integrującego jest do pominięcia, gdyż stanowi zaledwie 0,0003% niepewności złożonej.

Tablica 6. Dokładność pomiarów przy przygotowaniu próbki rozpuszczalnej pozostałości LPG i roztworu wzorca wewnętrznego (roztwór A)

Przyrząd pomiarowy	Wielkość mierzona	Dokładność pomiaru
Waga analityczna	Masa około 100 ml LPG (około 60 g)	$\pm 0,5$ g
Waga analityczna	Masa około 0,04 g n-oktanu	$\pm 0,0001$ g
Waga analityczna	Masa około 100 ml disarczku węgla (około 126 g)	$\pm 0,0001$ g

Tablica 7. Dokładność pomiarów podczas wykonywania oznaczeń zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG

Przyrząd pomiarowy	Wielkość mierzona	Dokładność pomiaru
Waga analityczna	Masa 4 ml roztworu A (około 5 g)	$\pm 0,0001$ g
Mikrostrzykawka o pojemności 0,01 ml	Objętość 0,0002 ml – dozowana objętość	$\pm 0,0001$ ml
Program integrujący Chromat Cord	Powierzchnia piku rozpuszczalnej pozostałości: 190 000 jednostek	± 1

Model pomiaru

Zasadniczą częścią szacowania niepewności złożonej jest określenie modelu pomiaru (lub równania pomiaru), który wiąże ze sobą poszczególne wielkości mierzone, służące do uzyskania wyniku końcowego. Dzięki znajomości równania pomiaru możliwe jest powiązanie ze sobą niepewności cząstkowych metody i obliczenie złożonej niepewności metody. Model pomiaru, mając na względzie wzór (1), przyjmuje po uproszczeniu następującą postać:

$$ER = S_f \times M_f \quad (4)$$

gdzie:

ER – to zawartość rozpuszczalnej pozostałości w próbce LPG [mg/kg],

S_f – iloraz pola powierzchni piku rozpuszczalnej pozostałości oraz pola powierzchni piku wzorca wewnętrznego,

M_f – iloraz masy wzorca wewnętrznego oraz masy próbki LPG.

Ze względu na fakt, że niepewność wyznaczenia powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości i wzorca wewnętrznego jest do pominięcia, z uwagi na bardzo dużą dokładność odczytu powierzchni, niepewność czynnika S_f , będącego ich ilorzem, jest do pominięcia w niepewności złożonej. Niepewność związana z powtarzalnością

pomiaru powierzchni pików jest zawarta w wyznaczonej powtarzalności pomiaru.

Na niepewność wyznaczenia czynnika M_f składają się niepewności związane z ważeniem oraz z czystością materiałów wzorcowych:

$$u(M_f) = \sqrt{u_w^2(m) + u_w^2(P)} \quad (5)$$

gdzie:

$u_w(m)$ – niepewność względna związana z pomiarami masy,

$u_w(P)$ – niepewność względna związana z czystością materiałów wzorcowych.

Powyższe niepewności określa się za pomocą wzorów:

$$u_w(m) = \sum_1^4 \frac{u(m_i)}{m_i} \quad (6)$$

$$u_w(P) = \sum_1^2 \frac{u(P_i)}{P_i} \quad (7)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania rozpuszczalnej pozostałości, po uwzględnieniu niepewności związanej z powtarzalnością $u(r)$, przyjmie ostateczną postać:

$$u(ER) = ER \cdot \sqrt{\left[\sum_1^4 \frac{u^2(m_i)}{m_i^2} \right] + \left[\sum_1^2 \frac{u^2(P_i)}{P_i^2} \right] + u_w^2(r)} \quad (8)$$

Poniżej obliczono niepewność oznaczania rozpuszczalnej pozostałości:

$$u(ER) = ER \cdot \sqrt{\left[\frac{0,000058^2}{0,04^2} \right] + \left[\frac{0,000058^2}{126,0^2} \right] + \left[\frac{0,289^2}{60,0^2} \right] + \left[\frac{0,000058^2}{5,0^2} \right] + \left[\frac{0,058^2}{99,9^2} \right] + \left[\frac{1,931^2}{50,6^2} \right]}$$

Niepewność złożona oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG:

$$u(ER) = ER \times 0,039$$

a zatem, dla oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG według PN-EN 15470, wyznaczona niepewność złożona wynosi $\pm 3,9\%$ wyniku oznaczenia, a niepewność rozszerzona, po przyjęciu współczynnika rozszerzenia $k = 2$, przy poziomie ufności 95%, wynosi $\pm 7,8\%$ wyniku oznaczenia.

Czynniki mające szczególny wpływ na jakość oznaczenia

Podczas walidacji metody PN-EN 15470 stwierdzono, że dla uzyskania wysokiej jakości wyników oznaczeń należy zwrócić uwagę na kilka ważnych aspektów.

Pierwszym podstawowym czynnikiem wpływającym na wyniki oznaczeń rozpuszczalnej pozostałości, szczególnie na poziomie stężeń poniżej 10 mg/kg, jest czystość układu do pobierania próbek. Przed pobieraniem próbki LPG na zawartość rozpuszczalnej pozostałości należy upewnić się, że każdy element zestawu do pobierania jest pozbawiony śladów rozpuszczalnej pozostałości. Należy przemyć wszystkie części układu pentanem i wykonać analizy roztworów z przemywania, aż do zmniejszenia uzyskiwanej powierzchni rozpuszczalnej pozostałości, do poziomu dla ślepej próby.

Proces pobierania próbki LPG należy prowadzić z niewielką szybkością, ostrożnie otwierając zawór iglicowy, zachowując niezaburzony strumień ciekłego LPG, wpływającego do naczynia do pobierania próbek. Zbyt szybkie otwarcie zaworu iglicowego może spowodować rozszczelnienie układu do pobierania próbek i straty masy pobieranej próbki LPG, czyli zaniżenie wyniku oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości.

Po całkowitym odparowaniu LPG z naczynia do pobierania próbek i dodaniu rozpuszczalnika wraz ze wzorcem wewnętrznym, uzyskany roztwór próbki rozpuszczalnej pozostałości należy niezwłocznie przenieść z naczynia do fiolki o pojemności bliskiej objętości roztworu, celem uniknięcia strat rozpuszczalnika.

Podsumowanie

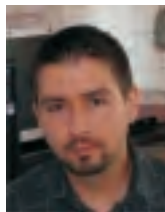
W pracy przedstawiono wyniki walidacji metody według normy PN-EN 15470, dotyczącej oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG techniką chromatografii gazowej. Zakres walidacji objął dobór odpowiednich warunków pracy aparatury, sprawdzenie powtarzalności metody, granicy wykrywalności i oznaczalności. Rozszerzono zakres stosowalności metody poniżej 40 mg/kg i sprawdzono metodę poprzez wykonanie badań próbek analizowanych w ramach badań międzylaboratoryjnych. Oszacowano niepewność metody w zakresie rozszerzonym. Potwierdzeniem prawidłowości wykonanej wa-

lidacji jest uzyskanie Certyfikatu akredytacji PCA dla metody według PN-EN 15470, zwalidowanej w sposób opisany w niniejszej pracy. Metoda badania może być zatem zastosowana z powodzeniem w analityce próbek LPG pod kątem zawartości rozpuszczalnej pozostałości. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że według zwalidowanej metody możliwe jest oznaczanie rozpuszczalnej pozostałości na bardzo niskich poziomach stężeń (od 5 mg/kg), występujących w obecnie dostępnym na rynku skroplonym gazie węglowodorowym LPG, co pozwala na dokładniejszą jego ocenę.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] ASTM E 691 *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.*
- [2] EN 589:2008 *Automotive Fuels – Requirements and test methods.*
- [3] National Propane Gas Association; The History of Propane, <http://www.npga.org/>.
- [4] PN-EN 15470:2008 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości – Metoda chromatografii gazowej.*
- [5] PN-EN 15471:2008 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości – Metoda wysokotemperaturowa.*
- [6] PN-EN 589:2006 *Paliwa do pojazdów samochodowych – LPG. Wymagania i metody badań.*
- [7] PN-EN ISO 13757:1999 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie pozostałości olejowej – Metoda wysokotemperaturowa.*
- [8] Raport z badań międzylaboratoryjnych gazu skroplonego LPG, Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa, sierpień-wrzesień 2008.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28.12.2006 r. w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) (Dz.U. Nr 251/2006, poz. 1851).
- [10] The World LP Gas Association; Global LP Gas Statistics, <http://www.worldlpgas.com/>.



Mgr inż. Zygmunt BURNUS – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie. Specjalność: analityka produktów naftowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

- 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 pobierania próbek produktów naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw; 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, analityka produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw i LPG, nielegalnego procederu przerobu znakowanego oleju opałowego, 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.altkom@inig.pl