

Zygmunt Burnus, Sylwia Jędrzychowska, Aleksander Kopydłowski, Agnieszka Wieczorek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Przegląd metod analitycznych stosowanych w oznaczaniu właściwości bioetanolu

Wprowadzenie

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [8], Zakład Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG wskazany został jako akredytowane laboratorium badawcze uprawnione do wykonywania badań jakościowych biokomponentów, w tym bioetanolu. Instytut Nafty i Gazu jest jednostką przygotowaną do przeprowadzania takich badań i dysponuje metodami pozwalającymi na oznaczenie kompletu parametrów wskazanych w istniejących normach przedmiotowych, a wszystkie z tych metod uzyskały akredytację Polskiego Centrum Akredytacji.

Bioetanol to odwodniony alkohol etylowy, który otrzymuje się w wyniku fermentacji produktów roślinnych – głównie zboża, ziemniaków, buraków cukrowych, a także trzciny cukrowej lub kukurydzy. Do produkcji bioetanolu mogą być stosowane plody rolne gorszej jakości, których nie da się wykorzystać jako żywności dla człowieka czy dla zwierząt.

Współcześnie, bioetanol może być stosowany zarówno jako dodawany do benzyny w różnych ilościach biokomponent [10] lub jako samoistne paliwo samochodowe, w specjalnie przystosowanych do tego silnikach.

Można zatem stosować następujące typy paliw:

- E10 – dodatek 10% (V/V) bioetanolu do benzyny; stosowane na szerszą skalę w USA jako paliwo do konwencjonalnych silników benzynowych,
- E20 – dodatek 20% (V/V) bioetanolu do benzyny; stosowane głównie w Brazylii,
- E85 – bioetanol z domieszką 15÷30% (V/V) benzyny; stosowane głównie w USA i Brazylii, natomiast w Europie przede wszystkim w Szwecji – przy czym paliwo to może być stosowane tylko w specjalnie przystosowanych do tego celu pojazdach (tzw. FFV – *Flexible Fuel Vehicles*),

- E95 – zawierające 95% (V/V) bioetanolu i 5% (V/V) dodatków poprawiających jego parametry; paliwo przeznaczone do silników z zapłonem samoczynnym, wykorzystywane na małą skalę, głównie w dużych jednostkach transportu – np. autobusach (stosowane w Szwecji),
- E100 – zawierające 96% (V/V) bioetanolu bez domieszki benzyny (pozostałe 4% (V/V) stanowi woda); stosowane głównie w Brazylii i Argentynie. Paliwo to nie nadaje się do klimatu przejściowego, ze względu na trudności z uruchomieniem silnika w temperaturze poniżej 15°C.

W Polsce bioetanol jako komponent benzyn silnikowych stosuje się już od 1994 r., w ilości 4,5÷5% (V/V) [10] – zgodnie z normą PN-EN 228 oraz obowiązującym aktualnie Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 r. (Dz.U. Nr 221, poz. 1441), dotyczącym wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Etanol dodawany jako komponent do benzyny silnikowej musi spełniać wymagania wyszczególnione w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek (Dz.U. Nr 249, poz. 1668). Podstawą do opracowania powyższych wymagań była polska norma PN-EN 15376.

Obecnie obowiązujące Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy wprowadza zmiany w stosunku do poprzedniego – z dnia 19 października 2005 r. (Dz.U. Nr 218, poz. 1845) – opracowanego na podstawie polskiej normy PN-A-79521:1999 *Etanol absolutny*.

We wprowadzonej w grudniu 2007 roku specyfikacji europejskiej EN 15376 [1, 7] zmieniono wymagania jako-

ściowe dla etanolu używanego jako komponent benzyny silnikowej. W tabelicy 1 porównano właściwości bioetanolu według norm EN 15376 oraz PN-EN 15376 (zgodnych

z aktualnie obowiązującym Rozporządzeniem) i zestawiono je z poprzednio obowiązującymi wymaganiami jakościowymi dla tego biokomponentu.

Tablica 1. Wymagania jakościowe dla bioetanolu określone w normie EN 15376:2007 oraz PN-EN 15376 i porównanie ich z poprzednio obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Gospodarki

Właściwości	Poprzednio obowiązujące Rozporządzenie [9] (według PN-A-79521:1999)		Obowiązujące Rozporządzenie (według PN-EN 15376 [6])	
	jednostka	wartość	jednostka	wartość
Zawartość etanolu i alkoholi wyższych	-	-	[% (m/m)]	min. 98,7
Moc w temperaturze 20°C	[% (V/V)]	min. 99,6	-	-
Zawartość alkoholi wyższych (C ₃ +C ₃)	[% (m/m)]	maks. 2	[% (m/m)]	maks. 2
Zawartość metanolu	[% (V/V)] [g/100 ml]	0,2 0,16	[% (m/m)]	maks. 1,0
Zawartość wody	[% (m/m)] [% (V/V)]	maks. 0,40 maks. 0,32	[% (m/m)]	maks. 0,300
Zawartość nieorganicznych chlorków	[g/kg] [g/l]	maks. 0,040 maks. 0,032	[mg/l]	maks. 20,0
Zawartość miedzi	[mg/kg] [mg/l]	maks. 0,1 maks. 0,079	[mg/kg]	maks. 0,100
Zawartość kwasów (w przeliczeniu na kwas octowy)	[% (m/m)]	maks. 0,007	[% (m/m)]	maks. 0,007
Zawartość związków karbonylowych (w przeliczeniu na aldehyd octowy)	[g/l]	0,2	-	-
Wygląd	-	-	-	jasny i przezroczysty
Zawartość fosforu	-	-	[mg/l]	maks. 0,50
Sucha pozostałość po odparowaniu/Zawartość substancji nielotnych	[g/l]	0,02	[mg/100 ml]	maks. 10
Zawartość siarki	-	-	[mg/kg]	maks. 10,0

Konsekwencje wprowadzenia specyfikacji EN 15736:2007 oraz EN 15736:2007+A1 (2009)

Jak wynika z tablicy 1, badanie zawartości siarki i fosforu jest obecnie obligatoryjne. Zawartość ww. pierwiastków w etanolu jako komponente benzyny silnikowej nie może przekroczyć odpowiednio: siarki 10 mg/kg, a fosforu 0,5 mg/l.

Należy zauważyć, że w kolejnych wydaniach omawianej specyfikacji zmieniano obowiązujące metody badań i możliwie szybko wprowadzano je do obowiązującego prawa. Aktualne wydanie normy EN 15376: 2007+A1

Tablica 2. Zestawienie metod badań

Właściwości	Metody badań według normy	
	poprzednio obowiązujące Rozporządzenie [9] (według PN-A-79521:1999)	aktualnie obowiązujące Rozporządzenie (według PN-EN 15376:2007+A1 [6])
Zawartość etanolu i wyższych alkoholi nasyconych	-	PN-EN 15721
Moc w temperaturze 20°C	PN-A-79528-3/A1	-
Zawartość wyższych nasyconych (C ₃ +C ₃) monoalkoholi	PN-A-79528-5	PN-EN 15721
Zawartość alkoholu metylowego	PN-A-79528-6	PN-EN 15721

cd. Tablica 2.

Właściwości	Metody badań według normy	
	poprzednio obowiązujące Rozporządzenie [9] (według PN-A-79521:1999)	aktualnie obowiązujące Rozporządzenie (według PN-EN 15376:2007+A1 [6])
Zawartość wody	PN-A-79521	PN-EN 15489
Zawartość chlorków nieorganicznych	PN-A-79521	PN-EN 15484 lub PN-EN 15492
Zawartość miedzi	PN-A-79521:1996	PN-EN 15488
Całkowita kwasowość (w przeliczeniu na kwas octowy)	PN-C-04352	PN-EN 15491
Zawartość związków karbonylowych (w przeliczeniu na aldehyd octowy)	PN-A-79528-4	-
Wygląd	-	PN-EN 15769
Zawartość fosforu	-	PN-EN 15487
Sucha pozostałość po odparowaniu	PN-A-79528-12	PN-EN 15691
Zawartość siarki	-	PN-EN 15485 lub PN-EN 15486

pojawiło się w sierpniu 2009 roku, a już w listopadzie 2009 roku uzyskało status Polskiej Normy [6].

W związku z pojawieniem się nowych wskaźników służących do oceny jakości bioetanolu, w normie przedmiotowej do oznaczania tych parametrów powołane zostały nowe normy, tj. odpowiednio:

- EN 15485 lub EN 15486 – dla oznaczania zawartości siarki,
- EN 15487 – do oznaczania zawartości fosforu,

- EN 15769 – do oceny wyglądu bioetanolu.

Także laboratoria badające jakość bioetanolu powinny wdrożyć nową metodę – EN 15721:2009, opartą na technice chromatografii gazowej, pozwalającą na jednoczesne oznaczenie zawartości: etanolu, wyższych alkoholi nasyconych, alkoholu metylowego oraz wyższych nasyconych ($C_3 \div C_5$) monoalkoholi.

Wszystkie normy powołane w Specyfikacji Europejskiej mają obecnie status Polskiej Normy:

Wykaz norm powołanych w Specyfikacji Europejskiej, o statusie Polskiej Normy

Norma	Tytuł
PN-EN 15721:2010	<i>Etanol jako komponent do produkcji benzyny – Oznaczanie wyższych alkoholi tłuszczowych, metanolu i zanieczyszczeń – Metoda chromatografii gazowej</i>
PN-EN 15489:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości wody – Metoda miareczkowania kulometrycznego Karla-Fischera</i>
PN-EN 15484:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości chlorków nieorganicznych – Metoda potencjometryczna</i>
PN-EN 15492:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości chlorków nieorganicznych – Metoda chromatografii jonowej</i>
PN-EN 15488:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości miedzi – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym</i>
PN-EN 15769:2010	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Ocena wyglądu – Metoda wizualna</i>
PN-EN 15487:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości fosforu – Metoda spektrometryczna</i>
PN-EN 15491:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie całkowitej kwasowości – Metoda miareczkowania w obecności wskaźnika</i>
PN-EN 15485:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości siarki – Metoda rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją fali</i>
PN-EN 15486:2009	<i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości siarki – Metoda fluorescencji w nadfiolecie</i>

Charakterystyka oznaczeń nowych parametrów dla oceny bioetanolu.

Metody oznaczania zawartości siarki w bioetanolu

Wprowadzenie w specyfikacji dla bioetanolu limitu zawartości siarki 10 mg/kg wymaga wdrożenia odpowiedniej metodyki jej oznaczania.

W normie PN-EN 15376:2007+A1 dotyczącej wymagań i metod badań dla etanolu jako komponentu benzyny silnikowej powołano dwie metody oznaczania zawartości siarki: pierwszą z nich jest metoda fluorescencji w nadfiolecie (według normy PN-EN 15486:2009), natomiast drugą – metoda rentgenowskiej spektrometrii z dyspersją długości fali (według normy PN-EN 15485:2009).

Metoda fluorescencji w nadfiolecie – PN-EN 15486:2009

Metoda fluorescencji w nadfiolecie polega na wprowadzeniu badanej próbki do pieca, gdzie w atmosferze argonu i tlenu, w temperaturze $1000 \pm 1100^\circ\text{C}$ związki siarki zawarte w próbce utleniają się do SO_2 . Po usunięciu wody i innych zanieczyszczeń gazy przepływają do komory reakcyjnej, gdzie promieniowanie UV powoduje wzbudzenie cząsteczek SO_2 . Podczas powrotu wzbudzonych cząsteczek SO_2 do stanu podstawowego emitowane jest promieniowanie UV – proporcjonalne do stężenia SO_2 , będące miarą całkowitej zawartości siarki w próbce. Metoda ta [3] pozwala na oznaczanie zawartości siarki w etanolu w zakresie $5 \div 20$ mg/kg. Według tej metody możliwe jest również oznaczanie zawartości siarki w innym zakresie oraz w innych produktach, ale obecnie brak jest danych odnośnie precyzji tej metody. Wyniki oznaczenia mogą zakłócać chlorowce, przy ich zawartości powyżej 3500 mg/kg. W prowadzonych wcześniej w Instytucie Nafty i Gazu badaniach [5] stwierdzono, że również obecność związków azotu (przy oznaczaniu niskich zawartości siarki) może powodować zawyżanie uzyskiwanych wyników oznaczeń.

Metoda rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją fali – PN-EN 15485:2009

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania zawartości siarki w etanolu w zakresie $7 \div 20$ mg/kg. Jest to metoda spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF), polegająca na poddaniu badanej próbki (umieszczonej w kuwecie pomiarowej) ekspozycji promieniowania pierwotnego pochodzącego z lampy rentgenowskiej. Pod wpływem tego promieniowania emitowane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. W metodzie mierzona jest szybkość zliczeń rentgenowskiego

promieniowania fluorescencyjnego linii K_α w porównaniu do promieniowania tła. Zawartość siarki w próbce wyznacza się na podstawie krzywej wzorcowej sporządzanej z wzorców siarki, w zakresie stężeń odpowiadających zakresowi badanej próbki.

W Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu oznaczanie zawartości siarki metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fali wykonuje się na spektrometrze rentgenowskim Axios Petro firmy PANalytical (rysunki 1 i 2). Jest to sekwencyjny spektrometr do analizy pierwiastkowej w zakresie O-U, w dowolnych próbkach stałych – proszkowych lub ciekłych.



Rys. 1. Spektrometr rentgenowski Axios Petro



Rys. 2. Stanowisko do analizy próbek ciekłych i stałych, wraz z mechanizmem ich zmieniania, tacami i uchwytami

Oznaczanie zawartości fosforu w etanolu

Norma PN-EN 15376:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej – wymagania i metody badań* dopuszcza zawartość fosforu na poziomie nieprzekraczającym 0,50 mg/l.

Zgodnie z informacjami zawartymi w tej normie, metodą przeznaczoną do analizy etanolu w zakresie zawartości fosforu jest metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu. Metoda ta została opisana w normie PN-EN 15487:2009. Fosfor oznacza się w postaci ortofosforanu w roztworze wodnym, a zakres jego oznaczalności wynosi 0,15÷1,5 mg fosforu w jednym litrze etanolu paliwowe-

go. Jest to metoda kolorymetryczna, wykorzystująca powstawanie intensywnie zabarwionego kompleksu błękitu molibdenowego i polega na odparowaniu próbki etanolu, rozpuszczeniu pozostałości w wodzie, a następnie dodaniu kwasu zawierającego jony molibdenianowe i antymonowe. W wyniku reakcji otrzymuje się barwny kompleks fosfomolibdenianu antymonu. Związek ten, w środowisku kwaśnym, w reakcji z kwasem askorbinowym jako reduktorem, tworzy kompleks błękitu molibdenowego. Zawartość fosforu wyznacza się na podstawie pomiarów absorbancji kompleksu, przy długości fali 880 nm [4].

Metody chromatograficzne oznaczania zawartości wyższych alkoholi tłuszczowych, metanolu i zanieczyszczeń w etanolu

Do roku 2009 dostępne były dwie normy dotyczące oznaczania w etanolu zawartości wyższych alkoholi i metanolu metodami chromatograficznymi:

- PN-A-79521:1999 *Etanol absolutny* – opisująca w punkcie 4.6 metodę oznaczania zawartości alkoholi wyższych techniką chromatografii gazowej,
- PN-A-79528-6:2000 *Spirytus (alkohol etylowy). Metody badań. Oznaczanie zawartości alkoholu metylowego* – zawierająca w punkcie 3.1 opis metody oznaczania alkoholu metylowego techniką chromatografii gazowej.

W roku 2009 pojawiła się norma EN 15721, która umożliwia oznaczenie zawartości alkoholi wyższych (1-propanolu, 1-butanolu, 2-metylo-1-propanolu, 2-metylo-1-butanolu i 3-metylo-1-butanolu), metanolu, etanolu oraz innych lotnych zanieczyszczeń (szczególnie octanu etylu, aldehydu octowego i 1,1-dietoksyetanu) podczas jednej analizy chromatograficznej. W tablicach 3 i 4 przedstawiono charakterystykę metod chromatograficznych badania etanolu opisanych w normach PN-A-79521:1999 oraz PN-A-79528-6:2000 i porównano ją z danymi oznaczania według nowej normy – PN-EN 15721:2010.

Tablica 3. Porównanie precyzji oraz warunków wykonania oznaczenia zawartości wyższych alkoholi, metanolu i zanieczyszczeń w etanolu metodami chromatografii gazowej, według aktualnych polskich norm

Warunki	Numer normy		
	PN-A-79521:1999 ¹⁾ pkt 4.6 (zawartość fuzli)	PN-A-79528-6:2000 pkt 3.1 ²⁾ (zawartość alkoholu metylowego)	PN-EN 15721:2010 ³⁾
Zakres metody	od 0,1 g/l	Nie podano	Do 2,5% (m/m) dla alkoholi wyższych Do 3,0% (m/m) dla metanolu Do 2,0% (m/m) dla zanieczyszczeń
Granica oznaczalności	0,1 g/l	Nie podano	0,001% (m/m)
Zakres wyznaczenia precyzji	0,1÷30 g/l	Nie podano	Nie podano
Dokładność	0,1 g/l	0,002 g/100 ml spirytusu 100% (V/V)	0,001% (m/m)
Powtarzalność	0,1 g/l dla zawartości poniżej 5 g/l, 0,2 g/l dla zawartości od 5 g/l do 30 g/l	0,002 g/100 ml spirytusu 100% (V/V)	$r = 0,0122 X + 0,0258\%$ (m/m) dla alkoholi wyższych $r = 0,1010 X - 0,0076\%$ (m/m) dla metanolu $r = -0,0255 X + 2,5727\%$ (m/m) dla etanolu

cd. Tablica 3.

Warunki	Numer normy		
	PN-A-79521:1999 ¹⁾ pkt 4.6 (zawartość fuzli)	PN-A-79528-6:2000 pkt 3.1 ²⁾ (zawartość alkoholu metylowego)	PN-EN 15721:2010 ³⁾
Odtwarzalność	Nie podano	Nie podano	$R = 0,2956 X - 0,0031\%$ (m/m) dla alkoholi wyższych $R = 0,3346 X - 0,0063\%$ (m/m) dla metanolu $R = -0,3024 X + 30,2618\%$ (m/m) dla etanolu
Sposób przygotowania próbki	Nie podano	Nie podano	Dodanie do próbki odpowiedniej ilości wzorca wewnętrznego (dwie procedury: A i B)
Metoda wzorcowania	Metoda wzorca wewnętrznego	Nie podano	Metoda wzorca wewnętrznego, wyznaczenie współczynników odpowiedzi dla wszystkich oznaczanych substancji
Czystość odczynników i materiałów wzorcowych	Nie podano	Nie podano	Minimum 99%

¹⁾ PN-A-79521:1999 *Etanol absolutny*, pkt 4.6 *Oznaczanie zawartości alkoholi wyższych metodą chromatograficzną.*

²⁾ PN-A-79528-6:2000 *Spirytus (alkohol etylowy). Metody badań. Oznaczanie zawartości alkoholu metylowego*, pkt 3.1 *Metoda chromatografii gazowej (metoda odwoławcza).*

³⁾ PN-EN 15721:2009 *Etanol jako komponent do produkcji benzyny – Oznaczanie wyższych alkoholi tłuszczowych, metanolu i zanieczyszczeń – Metoda chromatografii gazowej.*

Tablica 4. Zestawienie warunków pracy chromatografu przy wykonaniu oznaczenia zawartości alkoholi wyższych, metanolu i zanieczyszczeń w etanolu metodami chromatografii gazowej, według aktualnych polskich norm

Warunki	Numer normy		
	PN-A-79521:1999 pkt 4.6	PN-A-79528-6:2000 pkt 3.1	PN-EN 15721:2010
Gaz nośny chromatografu	Nie podano	Nie podano	Heł, wodór lub azot
Dozowana objętość próbki	Nie podano	Nie podano	1 µl
Dzielnik strumienia	Obecny	Nie podano	90:1 (kolumna CPwax) lub 50:1 (kolumna DB 1701)
Kolumna chromatograficzna	Umożliwiająca rozdział pomiędzy alkoholami wyższymi, a innymi składnikami alkoholu absolutnego	Umożliwiająca rozdział alkoholu metylowego od pozostałych składników próbki	O rozdzielności R co najmniej 1,0. Podano sposób wyznaczenia rozdzielności kolumny z użyciem wzorców alkoholi wyższych. Kolumna CPwax lub DB 1701.
Program temperatury termostatu	Nie podano	Nie podano	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kolumna CPwax: 35°C przez 10 min.; przyrost 5°C/min. do 80°C; przyrost 15°C/min. do 200°C; izoterma końcowa 8 min. ▪ Kolumna DB 1701: 40°C przez 1 min.; przyrost 5°C/min. do 250°C; izoterma końcowa 2 min.
Detektor chromatografu	Nie podano	Odpowiednio wyskalowany	Płomieniowo-jonizacyjny, temp. pracy: 200°C lub 260°C

Jak pokazano w powyższych tablicach, dotychczas dostępne metody – PN-A-79521:1999 oraz PN-A-79528-6:2000 – nie precyzowały warunków pracy chromatografu, rodzaju detektora i kolumny chromatograficznej, ani też sposobu wykonania oznaczenia – co od osoby wykonującej je wymagało dużego doświadczenia, w celu

zoptymalizowania warunków prowadzenia analizy chromatograficznej.

Nowa norma – PN-EN 15721:2010 zawiera szczegółowy opis warunków wykonania oznaczenia zawartości alkoholi wyższych, metanolu i zanieczyszczeń, a także dostarcza szczegółowych danych o precyzji metody chromatograficznej.

nej – co znacznie ułatwia precyzyjne oznaczenie wszystkich powyższych składników w etanolu absolutnym, umożliwia-

jąc także przeprowadzenie walidacji normy, dla upewnienia się co do biegłości laboratorium w jej wykonywaniu.

Ocena wyglądu bioetanolu

W specyfikacji europejskiej z 2007 roku pojawia się ocena wizualna wyglądu bioetanolu, a w najnowszej specyfikacji (z 2009 roku) została powołana norma pozwalająca określić ten parametr – EN 15769. W maju 2009 roku uzyskała ona status Polskiej Normy: PN-EN 15769 *Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Ocena wyglądu – Metoda wizualna*.

Istotą oznaczenia jest wizualne oszacowanie barwy i przezroczystości próbki analitycznej bioetanolu oraz porównanie jej z wodą.

Wskazane metody (z wyjątkiem EN 15488) – zgodne z cytowaną normą europejską – zostały w Instytucie Nafty i Gazu zwalidowane i wdrożone, a proces ich akredytacji został zakończony.

Artykuł nadesłano do Redakcji 16.11.2010 r. Przyjęto do druku 8.03.2011 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] EN 15376:2007 *Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol – Requirements and test methods*, December 2007.
- [2] EN 15376:2007+A1 *Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol – Requirements and test methods*, August 2009.
- [3] Jędrychowska S., Burnus Z.: *Wdrożenie i walidacja metody oznaczania zawartości siarki w bioetanolu metodą fluorescencji w nadfiolecie*. Dokumentacja INiG, Kraków, wrzesień 2008.
- [4] Kopydłowski A., Wieczorek A.: *Walidacja i wdrożenie metody oznaczania zawartości fosforu według EN 15487 w etanolu jako komponencie benzyny silnikowej*. Dokumentacja INiG, Kraków, listopad 2008.
- [5] Krasodomski W., Krasodomski M., Jędrychowska S.: *Problemy oznaczania niskich zawartości siarki w obecności azotu*. Biuletyn Instytutu Technologii Nafty Nr 4, tom XVIII, 2006.
- [6] PN-EN 15376:2007+A1 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej – wymagania i metody badań*, listopad 2009.
- [7] PN-EN 15376:2008(U) *Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej – wymagania i metody badań*, kwiecień 2008.
- [8] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 9 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów (Dz.U. Nr 218, poz. 1845).
- [9] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie określenia akredytowanych jednostek certyfikujących oraz akredytowanych laboratoriów badawczych (Dz.U. z 6.01.2004 r. Nr 2, poz. 12 z późn. zm.).
- [10] *Stosowanie bioetanolu w Polsce*: http://www.biodiesel.pl/inne_biopaliwa/bioetanol



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.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.



Mgr inż. Aleksander Kopydłowski – ukończył studia na wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie. Specjalność: analityka spektralna produktów naftowych.



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK – ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie, kierownik Pracowni Analiz Instrumentalnych.