

Marek Kwinta

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Ocena wyników badań typu *Round Robin* dla paliw silnikowych

### Wstęp

Instytut Nafty i Gazu od lat wielokrotnie uczestniczy w badaniach międzylaboratoryjnych typu *Round Robin*, organizowanych przez IIS (Institute for Interlaboratory Studies, Holandia), w zakresie obejmującym takie produkty jak: benzyny silnikowe i oleje napędowe (od roku 1997), paliwo do turbinowych silników lotniczych Jet A-1 (od roku 1998), paliwa typu biodiesel (FAME) (od roku 2003) oraz oleje napędowe zawierające FAME (od roku 2006). Sporadycznie badano również inne produkty: oleje smarowe (w latach 1999 i 2007), MTBE (w latach 2004–2005) oraz oleje opałowe pozostałościowe (w latach 2007 i 2008). Aktualne badania dotyczą następujących paliw silnikowych: biopaliwa B100, zawierającego do 100% FAME, oleju napędowego B10, zawierającego do 10% FAME oraz benzyny lotniczej. W badaniu benzyny lotniczej Instytut uczestniczył po raz pierwszy [4].

Udział w badaniach międzylaboratoryjnych zapewnia uzyskanie cennej informacji o jakości pracy laboratorium

i stanowi wskazanie konieczności podjęcia wysiłków w celu poprawy biegłości w stosowaniu konkretnych procedur badawczych lub wykonania odpowiednich działań korygujących.

IIS działa zgodnie z zasadą poufności informacji, tzn. każde laboratorium uczestniczące w badaniu otrzymuje własny numer kodowy, który pozwala prawidłowo odnaleźć wyniki własne w tabelach zbiorczych wyników badań [5]. Program badań międzylaboratoryjnych należy do elementów sterowania jakością badań w każdym laboratorium badawczym, a zwłaszcza w laboratorium akredytowanym. Ta forma sprawdzania biegłości (profesjonalizmu) i technicznych możliwości laboratorium dostarcza wartościowych informacji. Uzyskane wyniki testów służą do celów diagnostycznych oraz wymuszają podjęcie działań korygujących, zwłaszcza w przypadku badań dających wyniki obciążone dużym błędem, co jest istotne w przypadku laboratoriów akredytowanych.

### Przebieg i metodyka badań biegłości

Wszystkie laboratoria biorące udział w teście biegłościowym analizują tę samą próbkę w tym samym czasie, stosując zazwyczaj identyczne, znormalizowane metody badań. Wyniki oznaczeń są gromadzone przez IIS i poddawane obróbce statystycznej. Biegłość laboratoriów sprawdza się za pomocą szeregu parametrów. Laboratoria, których wyniki zostały uznane za odstające powinny przeprowadzić odpowiednie oznaczenia, stosując substancje standardowe. Należy wtedy zwracać szczególną uwagę na ewentualne błędy powstałe podczas stosowania procedur wykonawczych lub przetwarzania danych. Ponadto, wy-

magane jest także przeprowadzenie kontroli przyrządów i aparatów oraz – w razie potrzeby – ponowne wzorcowanie z użyciem sprawdzonych materiałów wzorcowych.

Określone badania międzylaboratoryjne prowadzi się według ściśle zdefiniowanego schematu postępowania. W tym celu stosuje się procedury opisane w normie ISO 5725 [3].

W przypadku testów biegłościowych (PT) przesyła się zazwyczaj jedną próbkę do wielu uczestników testu, aby uzyskać wystarczającą liczbę danych do przeprowadzenia odpowiednich obliczeń statystycznych. Uczestnicy powinni zastosować do oznaczeń takie analityczne me-

tody, jakich używają w codziennej praktyce analitycznej. Chodzi o to, aby laboratorium nie podawało wyników otrzymanych metodą stosowaną po raz pierwszy lub słabo opanowaną.

Odtwarzalności wyznaczone w testach biegiowościowych IIS są porównywane z tymi, które podano w aktualnych normach, zawierających walidowane metody oznaczeń i ustalone wartości odtwarzalności. W przypadku, gdy odtwarzalność określana w odpowiedniej normie i wyznaczona dla wyników uzyskanych przez grupę laboratoriów uczestniczących w badaniach jest tego samego rzędu, to zbiór wyników ocenia się na poziomie ufności 95%. Uzyskanie przez grupę laboratoriów odtwarzalności gorszej od wymaganej w normie powoduje konieczność podjęcia badań w celu ustalenia przyczyny tej niezgodności.

Odchylenie odtwarzalności obliczonej z badań międzylaboratoryjnych IIS od odtwarzalności w normie, po odrzuceniu wyników odstających, może być spowodowane przez te laboratoria, których wyniki obciążone są istotnym błędem, podczas gdy większość laboratoriów otrzymuje wyniki akceptowalne. Ta sytuacja może ulec zmianie w kolejnych badaniach okrężnych, gdy wspomniane laboratoria przeprowadzą skuteczne działania korygujące. Jednak zdarza się także, że wariancja w grupie laboratoriów jest zbyt wysoka bez występowania wyników znacznie odbiegających od średniej. Ta sytuacja może wskazywać na to, że wykorzystywane znormalizowane procedury nie zostały do tej pory poddane właściwej walidacji dla danego typu produktów.

Celem przedstawianej pracy jest analiza celowości udziału laboratorium w międzynarodowych badaniach biegiłości oraz przedstawienie jakości analiz wykonywanych przez laboratoria Pionu Technologii Nafty INiG na tle laboratoriów światowych.

Najistotniejszym elementem badań od strony ich uczestnika jest wykonanie oznaczenia analitycznego zgodnie z odpowiednią, znormalizowaną procedurą badawczą, wykonywaną rutynowo przez laboratorium. Z tego też względu organizator badań przekazuje jedynie taką ilość próbek, która zapewnia możliwość wykonania oznaczenia i jego powtórzenia, zgodnie z zaleceniami normy, której poprawne wykonanie deklaruje laboratorium – uczestnik badań.

Uzyskane wyniki są następnie przesyłane do koordynatora badań, konkretnie do IIS (Institute for Interlaboratory Studies) w Dordrecht (Holandia), gdzie cała populacja wyników uzyskanych w laboratoriach uczestników jest opracowywana pod względem statystycznym. Ostatecz-

ne sprawozdanie z badań biegiłości otrzymuje każdy ich uczestnik, przy czym poszczególne laboratoria są zakodowane tak, że utrzymana jest pełna poufność testu.

Na podstawie przekazanych materiałów uczestnik badań może ocenić wyniki badań wykonanych w Instytucie w odniesieniu do wyników innych laboratoriów uczestniczących w badaniach *Round Robin* oraz podjąć odpowiednie działania korygujące w przypadku uzyskania wyniku odbiegającego od średniej o wartość przekraczającą wyznaczoną wartość odtwarzalności. Celem tych działań jest ustalenie przyczyny popełnionego błędu i określenie sposobu jego uniknięcia w kolejnych oznaczeniach.

W 2011 r. badania biegiłości, w których uczestniczył INiG, dotyczyły metod oznaczania podstawowych właściwości paliw silnikowych: B100, B10 i benzyny lotniczej.

Zakres badań dla przesłanych próbek paliw silnikowych został określony przez organizatorów na formularzach dostarczonych wraz z próbkami. Formularze te przeznaczone były jednocześnie do sporządzenia raportu z badań. Organizatorzy zaproponowali metody znormalizowane do zastosowania w badaniach, jednak poszczególne właściwości można było oznaczyć dowolnymi metodami stosowanymi rutynowo przez laboratorium, przy czym – wymagane było odnotowanie na formularzu zastosowanej metody. Analizy w Instytucie wykonano metodami EN, ISO i ASTM w większości powołanymi w normach przedmiotowych lub innych specyfikacjach na poszczególne rodzaje paliw: dla biopaliwa B100 według PN-EN 14214 + A1:2010 [4], dla oleju napędowego B10 według PN-EN 590 + A1:2010 [7], dla benzyny lotniczej według Defence Standard 91-90 [1].

Wszystkie metody jakimi posłużono się w badaniach wymieniono w kolumnie trzeciej tablic 1–3, w których zestawiono wyniki badań poszczególnych paliw.

Większość badań wykonano w Zakładzie Analiz Nafotowych INiG, a w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych oznaczano stabilność oksydacyjną dla paliwa B100 oraz smarność, odporność na utlenianie i całkowitą zawartość zanieczyszczeń dla paliwa B10.

Obydwa Zakłady, które uczestniczyły w badaniach, posiadają akredytację udzieloną przez Polskie Centrum Akredytacji (numery certyfikatów odpowiednio: AB 142 i AB 170). Większość metod badań, które zastosowano do analizy próbek poszczególnych paliw silnikowych, znajduje się w wykazie metod objętych zakresem akredytacji.

Oznaczenia przewidziane dla wszystkich trzech rodzajów paliw wykonano w ciągu około dwóch tygodni od daty dostarczenia poszczególnych próbek.

## Omówienie wyników badań

Zmienna standaryzowana  $Z$  pozwala na porównanie odchylenia pomiaru uzyskanego w laboratorium z błędem standardowym. Odchylenie definiuje się jako różnicę między wynikiem uzyskanym ( $x$ ) przez dane laboratorium a wartością uznaną za rzeczywistą ( $\bar{x}$ ), za którą przyjmuje się średni wynik otrzymany przez wszystkie laboratoria uczestniczące w danym teście. A więc odchylenie ( $x - \bar{x}$ ) wyznacza się indywidualnie dla każdego testu i dla laboratorium. Wskaźnik  $Z$  wyraża stosunek odchylenia pomiaru do odchylenia standardowego ( $\sigma$ ) dla danego badania. Odchylenie standardowe jest obliczane przez podzielenie odpowiedniej wartości odtwarzalności  $R$ , podanej w zastosowanych metodach badawczych (normach), przez liczbę 2,8 (jako przybliżenie  $2\sqrt{2}$ ):

$$Z = (x - \bar{x})/\sigma.$$

Wartość  $Z$  wyraża zatem liczbę odchyłeń standardowych, o którą zmienna (wartość oznaczana) różni się od średniej (najlepszego odwzorowania wartości rzeczywistej). Moduł z wartości  $Z$  należy do wygodnych parametrów oceny jakości wyniku, bowiem – jeżeli wyniki cechuje rozkład normalny, to w obszarze  $\bar{x} \pm 1\sigma$  leży ich około 68%,  $\bar{x} \pm 2\sigma$  około 95%, a  $\bar{x} \pm 3\sigma$  ponad 99%, zatem wartość bezwzględna wskaźnika  $Z$  może być interpretowana w następujący sposób:

$|Z| \leq 1$  wynik *dobry* może występować w  $\sim 68\%$  spośród wszystkich przypadków,

$1 < |Z| \leq 2$  wynik *zadowolający* – w  $\sim 27\%$  przypadków,

$2 < |Z| \leq 3$  wynik *wątpliwy* – w  $> 5\%$  przypadków,

$|Z| > 3$  wynik *niezadowolający* może pojawić się w  $\sim 0,3\%$  wszystkich przypadków.

Oprócz tego wskaźnika – służącego do oceny odchylenia od średniej wyniku oznaczania, uzyskanego w konkretnym laboratorium – organizatorzy, dysponując stosunkowo dużą populacją wyników pomiarów, podają bardzo interesujące obserwacje związane z rozkładem odchyłeń uzyskanych wartości pomiarowych dla całego zbioru oznaczeń określonego parametru. Informacja ta jest wykorzystywana głównie do oceny, czy oznaczenie sprawia trudności analityczne. Wydaje się jednak, że obserwacje te, zebrane w formie odpowiednich wykresów w raportach z badań, powinny służyć do szerszej oceny badanej metody – zwłaszcza, jeśli

organizator wykorzysta obserwacje historyczne z wcześniejszych badań biegłości. Działania analityczne można również przeprowadzić w konkretnym laboratorium w przypadku jego wielokrotnego udziału w badaniach biegłości.

Analizując rozrzuty oznaczeń poszczególnych parametrów, można zauważyć ich poważne odchylenia od rozkładu normalnego, przyjmowanego jako podstawę oceny wyników oznaczeń w większości stosowanych metod analitycznych. Fakt ten może świadczyć zarówno o przeobrażeniach produktu powodujących konieczność zmian w stosowanej procedurze, wraz z wymogiem ponownego zwalidowania parametrów precyzji metody, jak i być wynikiem różnej interpretacji zastosowanej procedury – co także wskazuje na zasadność weryfikacji procedury. Może być on też efektem małej populacji wyników pomiarów w konkretnym badaniu, lecz ten problem mogą wyjaśnić badania statystyczne wyników wcześniejszych badań biegłości, uzyskanych dla metod uznanych za sprawiające trudności analityczne.

Należy przy tym zaznaczyć, że systematyczne uzyskiwanie, przy stosowaniu określonej procedury analitycznej, wyników kwalifikowanych do grupy wyników *zadowolających*, co prawda nie stwarza bezpośredniego niebezpieczeństwa pojawienia się wyników odstających, lecz powinno być sygnałem do sprawdzenia zarówno przebiegu procedury, jak i stosowanej aparatury. Powodem tego jest fakt, że w badaniach biegłości jako narzędzie sprawdzające stosowany jest parametr związany z odtwarzalnością metody, podczas gdy w laboratorium podstawowym parametrem precyzji jest powtarzalność oznaczenia. Obserwacja systematycznego odchylenia od wyników pomiarów uzyskiwanych w innych laboratoriach może wskazywać na pojawienie się czynnika zmieniającego oznaczaną wartość średnią, która jest zwykle uważana za najlepsze przybliżenie wartości pomiaru, a tym samym – zmniejszanie stopnia zaufania do uzyskiwanego wyniku. Natomiast uzyskanie wyniku *wątpliwego* czy *niezadowolającego* powinno być sygnałem do przeprowadzenia szczegółowego przeglądu metody. Może to bowiem być zarówno zjawisko przypadkowe (ponieważ odtwarzalność jest szacowana z prawdopodobieństwem 95% – zdarzenie takie może wystąpić w 1/20 rutynowych oznaczeń), jak i sygnał o popełnianiu błędu systematycznego czy niesprawności aparatury.

## Ocena wyników pomiarów wykonanych analiz

W celu przejrzystego przedstawienia wyników badań przeprowadzonych w Instytucie zestawiono je w tablicy 1

– dla biopaliwa B100, w tablicy 2 – dla oleju napędowego B10 i w tablicy 3 – dla benzyny lotniczej. W tablicach

podano również metody badań, wartość średnią wyniku uzyskaną przez laboratoria uczestniczące oraz zmienną standaryzowaną  $Z$ , wykorzystaną przez organizatora do oceny biegłości laboratoriów.

Wszystkie wyniki badań (29) wykonanych w Instytucie dla biopaliwa B100 do napędu silników z zapłonem samoczynnym, zawierającego do 100% FAME (tablica 1), zmieściły się w granicach odtwarzalności zastosowanych metod badań [2]. Ponad 77% wyników, dla których można było wyznaczyć wartość współczynnika  $Z$ , oceniono jako *dobre* ( $|Z| \leq 1$ ), a ~ 23% mieści się w drugiej grupie

wyników *zadowolających*; nie odnotowano wyników *wątpliwych* i *niezadowolających*.

Wyniki badań wykonanych dla oleju napędowego B10 zawierającego do 10% FAME (tablica 2) również zmieściły się w granicach odtwarzalności zastosowanych metod badań [9].

Tu także jako *dobrze* oceniono 82% wyników, w grupie drugiej (*zadowolające*) znalazło się 18% wyników i podobnie jak w badaniach paliwa B100 nie odnotowano żadnego rezultatu w grupie wyników *wątpliwych* i *niezadowolających*.

Tablica 1. Zestawienie właściwości próbki biopaliwa B100 (100% FAME).  
Próbka nr 11036

Właściwość	Metoda	Wynik oznaczenia	Wartość średnia	Wartość $Z$
Liczba kwasowa [mgKOH/g]	PN-EN 14104	<b>0,112</b>	0,1174	-0,25
Liczba kwasowa [mgKOH/g]	ASTM D 664-B	<b>0,114</b>	0,1104	0,58
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości [% (m/m)]	PN-EN-ISO 10370	<b>0,14</b>	0,1086	1,57
Temp. zablok. zimnego filtra [°C]	PN-EN 116	<b>-21</b>	-21,29	0,17
Temperatura mętnienia [°C]	PN-ISO 3015	<b>-9</b>	-8,20	-0,56
Korodujące działanie na miedź, 3 h/50°C, klasa	PN-EN ISO 2160	<b>1</b>	1	-
Gęstość w 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	PN-EN ISO 12185	<b>882,5</b>	882,72	-1,22
Temperatura zapłonu [°C]	PN-EN ISO 3679	<b>167</b>	163,95	0,77
Temperatura zapłonu [°C]	PN-EN ISO 2719	<b>164,5</b>	155,66	1,68
Liczba jodowa, gJ <sub>2</sub> /100 g	PN-EN 14111	<b>111,8</b>	111,66	0,08
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	ASTM D 445	<b>4,496</b>	4,5050	-0,31
Stabilność oksydacyjna [h <sup>1)</sup> ]	PN-EN 14112	<b>10,0</b>	10,153	-0,15
Zawartość siarki [mg/kg]	PN-EN ISO 20846	<b>2,4</b>	2,741	-
Zawartość popiołu siarczanowego	ISO 3987	<b>&lt; 0,005</b>	0,00099	-
Zawartość wody [mg/kg]	PN-EN ISO 12937	<b>241</b>	255,88	-0,38
Zawartość sumy Ca i Mg [mg/kg]	(PN-EN 14538)	<b>&lt; 0,2</b>	0,065	-
Zawartość fosforu [mg/kg]	(PN-EN 14107)	<b>&lt; 0,5</b>	0,368	-
Zawartość sodu [mg/kg]	(PN-EN 14108)	<b>&lt; 0,5</b>	0,221	-
Zawartość potasu [mg/kg]	(PN-EN 14109)	<b>&lt; 0,5</b>	0,137	-
Metanol [% (m/m)]	PN-EN 14110	<b>0,01</b>	0,0103	-0,17
Monoacyloglicerole [% (m/m)]	PN-EN 14105	<b>0,52</b>	0,572	-0,84
Diacyloglicerole [% (m/m)]	PN-EN 14105	<b>0,13</b>	0,121	0,48
Triacyloglicerole [% (m/m)]	PN-EN 14105	<b>0,09</b>	0,065	0,95
Wolny glicerol [% (m/m)]	PN-EN 14105	<b>0,006</b>	0,0048	0,50
Ogólny glicerol [% (m/m)]	PN-EN 14105	<b>0,17</b>	0,179	-1,16
Całkowita zawartość estru [% (m/m)]	PN-EN 14103	<b>97,9</b>	97,885	0,01
Całkowita zawartość estru skorygowana zgodnie z poprawką CEN TF/N39 [% (m/m)]	PN-EN 14103	<b>98,1</b>	97,769	0,22
Ester metylowy kwasu linolenowego [% (m/m)]	PN-EN 14103	<b>8,7</b>	8,791	-0,40
Estry metylowe kwasów polienowych [% (m/m)]	PN-EN 15779	<b>0,02</b>	0,209	-1,96

<sup>1)</sup>Badanie wykonano w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych INiG.

Tablica 2. Zestawienie właściwości próbki oleju napędowego B10 zawierającego do 10% FAME.  
Próbka nr 11039

Właściwość	Metoda	Wynik oznaczenia	Wartość średnia	Wartość Z
Zawartość popiołu [% (m/m)]	PN-EN ISO 6245	< <b>0,001</b>	0,00089	-
Indeks cetanowy	PN-EN ISO 4264	<b>56,0</b>	55,625	-
Temperatura mętnienia [°C]	PN-ISO 3015	<b>-5</b>	-3,58	-0,99
Temp. zablokowania zimnego filtra [°C]	PN-EN 116	<b>-14</b>	-11,5	-1,88
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości [% (m/m)]	PN-EN ISO 10370	<b>0,040</b>	0,0478	-
Korodujące działanie na miedź, 3 h/50°C, klasa	PN-EN ISO 2160	<b>1</b>	1	-
Gęstość w 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	PN-EN ISO 12185	<b>839,6</b>	839,759	-0,89
Zawartość FAME [% (V/V)]	PN-EN 14078	<b>9,75</b>	9,967	-0,81
Temperatura zapłonu [°C]	PN-EN ISO 2719	<b>72,5</b>	73,02	-0,28
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	PN-EN ISO 3104	<b>3,175</b>	3,18231	-0,60
Smarność <sup>1)</sup> [μm]	PN-EN ISO 12156-1	<b>235</b>	193,02	1,15
Odporność na utlenianie <sup>1)</sup> [h]	PN-EN 15751	<b>27,1</b>	28,955	-0,88
Odporność na utlenianie <sup>1)</sup> [g/m <sup>3</sup> ]	PN-ISO 12205	<b>4,0</b>	2,596	0,52
Zawartość wielopierścieniowych węglow. aromatycznych [% (m/m)]	PN-EN 12916	<b>2,94</b>	2,856	0,24
Temperatura płynięcia [°C]	PN-ISO 3016	<b>-15</b>	-13,04	-0,83
Zawartość siarki [mg/kg]	PN-EN ISO 20884	<b>113</b>	117,465	-0,88
Całkowita liczba kwasowa [mgKOH/g]	ASTM D 974	<b>0,042</b>	0,0297	-
Zawartość wody [mg/kg]	PN-EN ISO 12937	<b>84</b>	86,586	-0,11
Skład frakcyjny:				
– początek wrzenia [°C]		<b>190,1</b>	184,29	1,61
– 10% destyluje [°C]		<b>231,0</b>	229,56	0,80
– 50% destyluje [°C]		<b>287,9</b>	287,20	0,66
– 90% destyluje [°C]		<b>338,7</b>	337,06	0,91
– 95% destyluje [°C]		<b>352,0</b>	349,22	0,88
– koniec wrzenia [°C]		<b>356,8</b>	357,49	-0,27
– do temp. 250°C destyluje		<b>20,6</b>	20,88	-0,30
– do temp. 350°C destyluje		<b>94,5</b>	95,34	-0,89
– pozostałość [% (V/V)]		<b>2,0</b>	-	-
Całkowita zawartość zanieczyszczeń <sup>1)</sup> [mg/kg]	*EN 12662:08 (PN-EN 12662:08)	<b>20,9</b>	18,084	1,45

<sup>1)</sup> Badanie wykonano w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych INiG.

Wyniki badań wykonanych dla benzyny lotniczej (tablica 3), z wyjątkiem jednego, zmieściły się w granicach odtwarzalności zastosowanych metod badań [8].

Spośród 8 wyników badań, dla których obliczono war-

tość Z, 7 wyników zaliczono do pierwszej grupy – to jest wyników *dobrych* ( $|Z| \leq 1$ ), natomiast jeden z wyników badań, to jest oznaczenie wartości opałowej, znalazł się w grupie wyników *niezadowalających*.

### Przykład działań korygujących i analizy uzyskanego kontrowersyjnego wyniku

Ponieważ zasadniczym celem badań biegłości laboratoriów jest kontrola i utrzymanie jakości wykonywanych rutynowo oznaczeń analitycznych, zaliczenie uzyskanego

wyniku do grupy niezadowalających może być sygnałem błędu popełnionego podczas oznaczania bądź niesprawności wykorzystywanych aparatów lub narzędzi.

Tablica 3. Zestawienie właściwości próbek benzyny lotniczej.  
Próbka nr 11033

Właściwość	Metoda	Wynik oznaczenia	Wartość średnia	Wartość Z
Korozja na Cu 2h/100°C	ASTM D 130	<b>1</b>	1a-1b	-
Gęstość w 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	ASTM D 4052	<b>710,6</b>	710,905	-0,26
Skład frakcyjny:	ASTM D 86 (automat)			
– początek wrzenia [°C]		<b>37,2</b>	36,46	0,40
– 10% odparowuje [°C]		<b>64,7</b>	63,59	0,97
– 40% odparowuje [°C]		<b>96,8</b>	97,20	-
– 50% odparowuje [°C]		<b>103,7</b>	104,03	-0,49
– 90% odparowuje [°C]		<b>126,2</b>	126,18	0,02
– koniec wrzenia [°C]		<b>152,9</b>	152,40	0,21
– pozostałość [% (V/V)]		<b>1,0</b>	-	-
Zawartość żywic obecnych (przemysłowych) [mg/100 ml]	ASTM D 381	< <b>1,0</b>	0,30	-
Temperatura krystalizacji [°C]	ASTM D 2386	< <b>-80</b>	< -60	-
Wartość opałowa [MJ/kg]	ASTM D 4809	<b>43,914</b>	43,8109	6,27
Zawartość ołowiu [gPb/l]	ASTM D 5059 met. A	<b>0,56</b>	0,5548	0,51
Zawartość żywic potencjalnych	ASTM D 873	< <b>1,0</b>	0,9	-
Zawartość siarki [% (m/m)]	PN-EN ISO 20846	< <b>0,0003</b>	(0,09)	-
Wpływ działania wody, zmiana objętości warstwy wodnej [ml]	*ASTM D 1094	<b>0</b>	nie wyznaczono	-

Zgodnie z przyjętym w INiG systemem kontroli jakości wykonywanych badań, dokonano szczegółowego przeglądu przebiegu procesu uzyskania wyniku oznaczenia uznano za niezadowalający, co miało miejsce w przypadku benzyny lotniczej.

Dotyczyło to badania wartości opałowej. Jak stwierdzili organizatorzy, badanie to stwarza problemy analityczne, **ponieważ oszacowana odtwarzalność nie spełnia wymagań normy ASTM D 3338:09**. Mała liczba wyników oznaczeń może (częściowo) wyjaśniać duży rozrzut. W badaniu uczestniczyło zaledwie pięć laboratoriów, z czego cztery wykonały badanie dopuszczoną do stosowania metodą obliczeniową ASTM D 3338, charakteryzującą się wysoką precyzją (odtwarzalność  $R = 0,046$  MJ/kg). Nasze laboratorium zastosowało metodę zalecaną w specyfikacji na benzynę lotniczą, to jest metodę kalorymetryczną według ASTM D 4809 (IP12), dla której wartość odtwarzalności dla cieczy lotnych  $R = 0,450$  MJ/kg (wartość  $\sigma = 0,1607$ ) i w tym kontekście uzyskany wynik leży w przedziale odtwarzalności, jednak – biorąc pod uwagę fakt, że w całej populacji był to **jeden** wynik – praktycznie można stwierdzić, że uzyskany w INiG wynik eksperymentalny wykazuje znaczną zgodność z wynikami obliczeniowymi uzyskanymi w innych laboratoriach.

Po szczegółowej analizie sposobu postępowania w trakcie wykonywania badania nie stwierdzono uchybień zarówno w zakresie metodyki postępowania, jak również prawidłowego funkcjonowania aparatury kalorymetrycznej. Różnica pomiędzy uzyskanym w Instytucie wynikiem wartości opałowej (43,914 MJ/kg) w stosunku do wartości średniej (43,8109 MJ/kg) równa 0,103 MJ/kg leży w obszarze odtwarzalności metody eksperymentalnej i wynika z faktu, że – jak wspomniano wyżej – tylko nasze laboratorium posługiwało się metodą ASTM D 4809, to jest doświadczalnym oznaczeniem kaloryczności paliwa z wykorzystaniem kalorymetru, podczas gdy pozostałe laboratoria stosowały metodę obliczeniową według ASTM D3338, z wykorzystaniem takich właściwości jak: gęstość, średnia temperatura wrzenia i zawartość węglowodorów aromatycznych.

Zastosowanie dwóch całkowicie odmiennych metodyk analitycznych i ocena wyniku pomiaru uzyskanego jedną z nich, w odniesieniu do parametrów oceny wyliczonych z drugiej metody, charakteryzującej się bardzo restrykcyjną precyzją, miało wpływ na niekorzystną ocenę organizatora wyniku oznaczenia uzyskanego w naszym laboratorium. Niezależnie od powyższych rozważań, wartość opałowa oznaczona metodą kalorymetryczną jest bliższa rzeczy-

wistej wartości niż obliczona ze wzorów empirycznych, a oszacowanie współczynnika  $Z$ , przy przyjęciu podanej przez organizatora średniej i wartości odtwarzalności metody kalorymetrycznej, wynosi 0,64 ( $0,103/0,1607 = 0,64$ ), co umiejscawia wynik w obszarze wartości dobrych.

Nie można zatem uważać wyniku uzyskanego w tym oznaczaniu przez INiG za *niezadowalający*, ponieważ

metodę oceny w tym konkretnym przypadku należy uznać za nieprawidłową, nie ma bowiem z czym porównać pojedynczego, eksperymentalnego wyniku oznaczenia. Dodatkowo, jak wskazano powyżej, uzyskany wynik pośrednio potwierdza, że obliczeniowe oszacowanie wartości opałowej paliwa lotniczego jest zbliżone do jej oznaczenia eksperymentalnego.

### Ogólna ocena udziału INiG w badaniach biegłości

Porównanie danych liczbowych zebranych w tablicach 4 i 5, charakteryzujących udział Instytutu w badaniach porównawczych w latach 2010 i 2011 wskazuje, że jakość badań w roku 2011 uległa poprawie w odniesieniu do roku 2010. Ilość wyników dobrych wzrosła z 75 do 81%, a ilość wyników zadowalających spadła z 20 do 17%, nie stwierdzono również wyników wątpliwych (wcześniej 5%).

Wynik oznaczenia uznany przez Organizatora za *niezadowalający* omówiono dokładnie wcześniej, wykazując brak podstaw takiej kwalifikacji.

Liczba laboratoriów uczestniczących w badaniach paliw B100 i B10 utrzymuje się od ubiegłego roku na poziomie około 120. W 2011 r. dodatkowo badano benzynę lotniczą, przy niewielkiej liczbie uczestników (13 laboratoriów).

Tablica 4. Zestawienie danych liczbowych charakteryzujących uczestnictwo Instytutu w badaniach okrężnych paliw silnikowych w roku 2011

Dane charakteryzujące badania	Rodzaj paliwa			Suma
	B100	B10	benzyna lotnicza	
Liczba uczestników	53	68	13	134/121 <sup>1</sup>
Liczba oznaczanych właściwości	29	28	16	73
Liczba właściwości poza zakresem odtwarzalności	0	0	1	1
Liczba właściwości poddanych analizie statystycznej	22	22	8	52
Wyniki dobre [%]	77	82	88	81
Wyniki zadowalające [%]	23	18	0	17
Wyniki wątpliwe [%]	0	0	0	0
Wyniki niezadowalające [%]	0	0	12	2

<sup>1</sup> Łączna liczba laboratoriów uczestniczących w badaniach paliw B100 i B10.

Tablica 5. Zestawienie danych liczbowych charakteryzujących uczestnictwo Instytutu w badaniach okrężnych paliw silnikowych w roku 2010

Dane charakteryzujące badania	Rodzaj paliwa			Suma
	B100	B10	benzyna lotnicza	
Liczba uczestników	63	56	-	119
Liczba oznaczanych właściwości	26	24	-	50
Liczba właściwości poza zakresem odtwarzalności	0	0	-	0
Liczba właściwości poddanych analizie statystycznej	19	21	-	40
Wyniki dobre [%]	74	76	-	75
Wyniki zadowalające [%]	21	19	-	20
Wyniki wątpliwe [%]	6	5	-	5
Wyniki niezadowalające [%]	0	0	-	0

## Podsumowanie

Instytut w 2011 r. uczestniczył w badaniach międzynarodowych typu *Round Robin*, zorganizowanych przez IIS (Institute for Interlaboratory Studies) z siedzibą w Holandii. Badania objęły właściwości trzech paliw silnikowych, to jest: B100, B10 i benzyny lotniczej. Uczestniczyło w nich średnio 45 laboratoriów z różnych krajów świata; najczęściej w badaniu paliwa B10 (68 laboratoriów), a najmniej w badaniu benzyny lotniczej (13 laboratoriów).

W Instytucie przebadano próbki paliw łącznie w zakresie 73 parametrów. Ocenie statystycznej poddano 52 właściwości. Z wyjątkiem jednej, wszystkie zmieściły się w przedziałach odtwarzalności zastosowanych do oceny metod badań.

Wyniki 42 oznaczeń, stanowiących 81% wszystkich wyników poddanych ocenie statystycznej, należały do pierwszej grupy – wyników dobrych; wyniki 9 oznaczeń, stanowiących 17% wszystkich wyników, należały do drugiej grupy – wyników zadowolających. Nie odnotowano żadnego wyniku oznaczeń należącego do trzeciej grupy – wyników wątpliwych. Jeden wynik pomiaru znalazł się w czwartej grupie – wyników niezadowolających.

Metoda badania, której wynik został oceniony jako statystycznie niezadowolający, to jest metoda oznaczania wartości opałowej, została poddana weryfikacji, lecz nie stwierdzono uchybień proceduralnych, natomiast zauważono, że negatywna ocena statystyczna była spowodowana zastosowaniem przez Instytut innej metodyki badawczej niż pozostałych laboratoriów uczestniczących w badaniu. Wykazano również brak podstaw do przyjęcia takiej oceny uzyskanego wyniku, z czym zgodził się organizator badań.

W tegorocznych badaniach paliw silnikowych Zakład Analiz Naftowych INiG wspólnie z Zakładem Oceny Właściwości Eksploatacyjnych otrzymał trzy Certyfikaty Doskonałości (rysunek 1), przyznawane przez organizatora laboratoriom, których żaden wynik nie został oceniony jako niezadowolający.

Tegoroczny udział Instytutu w międzyna-



Rys. 1. Certyfikaty doskonałości uzyskane przez laboratoria Pionu Technologii Nafty INiG



rodowych badaniach porównawczych w zakresie trzech różnych paliw silnikowych, to jest: B100, B10 i benzyny

lotniczej, wykazał, że jakość badań wykonywanych w Instytucie utrzymuje się na dobrym poziomie.

### Literatura

- [1] Defence Standard 91-90; Issue 3 Publication Date 20 November 2009. Aviation gasoline "AVGAS 100LL".
- [2] Dijkstra L., Visser R. G.: *Results of Proficiency Test Biodiesel 100% FAME (B100)*. April 2011. Report no. iis 11G02.
- [3] ISO 5725 1986 *Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility by interlaboratory tests*.
- [4] Kwinta M., Kowalska M.: *Przeprowadzenie badań próbek paliw ciekłych oraz ocena uzyskanych wyników, w ramach uczestnictwa w międzynarodowych badaniach porównawczych organizowanych przez IIS*. Dok. INiG nr arch.: DK-4100-53/11.
- [5] Materiały informacyjne SGS Redwood Services, 1996.
- [6] PN-EN 14214 + A1:2010 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań*.
- [7] PN-EN 590 + A1:2010 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.
- [8] Visser R. G., Dijkstra L.: *Results of Proficiency Test Aviation Gasoline*, May 2011. Report no. iis 11B02.
- [9] Visser R. G., Dijkstra L.: *Results of Proficiency Test Bio-gasoil B10 (10% FAME)*. April 2011. Report no. iis 11G03.



Mgr Marek KWINTA – starszy specjalista badawczo-techniczny, Kierownik Pracowni Rop i Analiz Standardowych, zastępca Kierownika Zakładu Analiz Naftowych. Specjalizuje się w analizie rop naftowych i produktów naftowych. Autor wielu projektów badawczych i norm oraz ekspertyz z zakresu badania właściwości produktów naftowych. Specjalista w zakresie klasyfikacji celnej produktów naftowych.