

Bogusław Haduch

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ procesu pobierania próbek na jakość przewidywania nieaddytywnych właściwości benzyn silnikowych

W artykule zwrócono uwagę na wpływ rzetelności danych wejściowych na możliwość wykorzystania sieci neuronowych przy predykcji właściwości mieszanin paliw węglowodorowych (benzyn silnikowych) zawierających takie związki tlenowe, jak etanol czy etery. Przedstawiono jeden ze sposobów obliczania niepewności związanej z czynnościami pobierania próbek na przykładzie benzyny silnikowej. Przy opracowywaniu artykułu wykorzystano między innymi informacje zawarte w Przewodniku EURACHEM/CITAC *Niepewność pomiaru związana z pobieraniem próbek* – dotyczące metod wyznaczania niepewności wnoszonej do pomiaru poprzez czynności pobierania próbek.

Słowa kluczowe: benzyna silnikowa, niepewność pomiaru, sieci neuronowe.

The impact of the sampling process on the quality of the prediction of nonlinear properties of motor gasoline

Attention is paid on the impact of the reliability of the input data using a neural network on the opportunity to predict the properties of mixtures with hydrocarbon fuels (motor gasoline) containing oxygenates such as ethanol, or ethers. One of the ways to calculate the uncertainty associated with sampling activities on the example of motor gasoline is presented. Information contained in the EURACHEM/CITAC GUIDE *Measurement uncertainty Arising from sampling – A guide to methods and approaches*, First Edition, 2007 was used when developing the article about the methods of determining the measurement uncertainty payable to sampling activities.

Key words: motor gasoline, measurement uncertainty, neural networks.

Wstęp

Paliwa do silników o zapłonie iskrowym powinny spełnić wysokie wymagania współczesnych wysiłonych silników spalinowych, dlatego muszą posiadać odpowiednie właściwości użytkowe i eksploatacyjne. Jakość tych paliw, czyli ich właściwości, stają się wypadkową wymagań stawianych przez konstruktorów silników, ekologów, producentów paliw oraz ich możliwości technologicznych [8, 17]. W miarę postępu w doskonaleniu konstrukcji silników samochodowych oraz technologii oczyszczania spalin będą wzrastać wymagania odnośnie jakości paliw silnikowych.

Wprowadzanie w skład benzyn silnikowych biokomponentów stwarza określone problemy [3, 7, 16] wynikające

między innymi z nieaddytywności niektórych właściwości. Zjawisko wywołane nieaddytywnością właściwości benzyn wynika z tego, że w benzynie silnikowej mieszane są ze sobą frakcje węglowodorowe o różnym składzie grupowym. Sam proces połączenia ze sobą różnych grup węglowodorowych powoduje, że dana właściwość mieszaniny jest inna od spodziewanej, wynikającej z prostego wyliczenia, sumy iloczynów udziałów poszczególnych frakcji i wartości ich właściwości.

Do parametrów nieaddytywnych należą liczby oktanowe i parametry lotnościowe mieszanin etanolu, zarówno z poszczególnymi frakcjami węglowodorowymi, jak i z bazową benzyną silnikową.

Wprowadzenie do benzyny węglowodorowej jako składnika 10% (V/V) etanolu zwiększy o 2÷3 jednostek jej indeks oktanowy (liczba badawcza + liczba motorowa) [2]. Wzrost oktanowy mieszaniny jest uzależniony od liczb oktanowych i składu bazy węglowodorowej paliwa.

Lotność łączy ze sobą dwa parametry istotne dla stabilnej pracy silnika samochodowego: skład frakcyjny i prężność par.

Określone punkty krzywej składu frakcyjnego mają zasadnicze znaczenie przy ocenie właściwości eksploatacyjnych benzyny silnikowej. Wiąże się to z rozruchem zimnego silnika, szybkością nagrzewania się silnika i regularnością jego pracy, a także z zawartością niekorzystnych najcięższych składników benzyny, które powodują rozcieńczanie oleju silnikowego.

Prężność par benzyny silnikowej kontroluje łatwy rozruch zimnego silnika, unikanie korków parowych w układzie

paliwowym samochodu oraz emisję wskutek parowania węglowodorów.

Dodanie etanolu do bazowej benzyny węglowodorowej z reguły powoduje nieaddytywny wzrost procentu odparowania paliwa do 70°C, a także wzrost procentu odparowania paliwa do 100°C. W zależności od składu komponentowego benzyny bazowej, a w szczególności od udziału w niej lekkich frakcji węglowodorowych typu C₄–C₅, wprowadzenie etanolu spowoduje, że mogą wystąpić problemy z dotrzymaniem, zgodnie z wymaganiami, parametru E70 oraz E100 [3, 16].

Blendingowa prężność par etanolu jest także uzależniona od składu paliwa bazowego, udziału w formule frakcji C₄–C₅. Prężność par benzyn z bioetanołem jest parametrem trudnym do szacowania, dlatego też kreowane są odpowiednie modele matematyczne, które jednak nie odzwierciedlają wszystkich przypadków potencjalnych mieszanin.

Wykorzystanie sieci neuronowych – wpływ jakości danych wejściowych na trafność przewidywania nieaddytywnych właściwości benzyn silnikowych [19, 20]

Sieci neuronowe mogą bez trudu opisywać zależności nieliniowe, które przedstawiono powyżej; same konstruują potrzebne użytkownikowi modele, automatycznie uczą się na podanych przez niego przykładach. Odbywa się to na podstawie zgromadzonych przez użytkownika sieci reprezentatywnych danych, pokazujących, jak przejawia się interesująca go zależność. Użytkownik/twórca uruchamia algorytm uczenia, który ma na celu automatyczne wytworzenie w pamięci sieci potrzebnej struktury danych. Opierając się na tej samodzielnie stworzonej strukturze danych, sieć realizuje potem wszystkie funkcje związane z eksploatacją utworzonego modelu.

Sieci neuronowe pozwalają w wyniku tzw. procesu uczenia odwzorować różne złożone zależności pomiędzy pewnymi sygnałami (dane) wejściowymi a wybranymi sygnałami wyjściowymi (wyniki). Dlatego też mogą być zastosowane z dużym prawdopodobieństwem sukcesu wszędzie tam, gdzie pojawiają się problemy związane z tworzeniem modeli matematycznych.

Dopasowanie modelu do konkretnego obiektu odbywa się poprzez dobór jego zmiennych parametrów w taki sposób, aby zachowanie modelu zgadzało się (z przyjętym dopuszczalnym błędem) z działaniem rzeczywistego systemu.

Warunkiem koniecznym przy stosowaniu sieci neuronowych jest posiadanie odpowiedniej liczby reprezentatywnych danych i istnienie rzeczywistej zależności lub zespołu zależności. Jednakże przy opisywaniu tego rodzaju zjawisk fizykochemicznych ważne jest, aby dla wprowadzanych danych (wyniki badań właściwości) określono ich niepewność, co wskaże, czy zebrane dane są „jednakowo dokładne”, a przez

to przydatne dla znajdowania poszukiwanych zależności. Ważne jest to szczególnie wówczas, gdy do systemu wprowadza się wyniki badań pochodzące z różnych laboratoriów oraz gdy próbki do badań pozyskiwane są przez te laboratoria we własnym zakresie. Nierzetelne lub niedookreślone pod względem niepewności wyniku dane wprowadzone do systemu mogą być przyczyną formułowania niesłusznych opinii o całkowitym braku możliwości rozwiązania postawionego zadania, którym w tym przypadku są nieaddytywne właściwości benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe.

Aby optymalizować proces produkcji paliw, należy trafnie przewidzieć ich właściwości. Często zdarza się, że dane pochodzą z różnych źródeł, laboratoriów i są przygotowywane przez wiele osób, co powoduje obarczanie ich błędami powstającymi w toku pobierania próbek, przygotowywania do badań i postępowania z obiektami badań. Dlatego istnieje potrzeba oszacowania niepewności wyniku pomiaru badanych wielkości, uwzględniającej wszystkie elementy wpływające na efekt końcowy, jakim jest niepewność i wiarygodność uzyskanego wyniku. Tak otrzymany wynik można w sposób ilościowy odnieść do przewidywanego rozwiązania, określić jego wiarygodność czy ryzyko popełnienia błędu. Zdobyta wiedza o wpływie ilościowym poszczególnych składników procesów pobierania próbek, przygotowywania do badań i postępowania z obiektami badań pozwala na wykrycie i wskazanie newralgicznych etapów lub czynności mogących wpływać na wiarygodność wyników, będących podstawą do predykcji właściwości benzyn silnikowych. Badacz/technolog wykorzystujący tak przygotowane dane zna ich niepewność i przydatność. Może pełniej ocenić trafność

predykcji badanych przez siebie modeli, w tym także i rozwiązań opartych na sieciach neuronowych.

Aktualne systemy informacyjne analizujące dane zastępowane są przez systemy kognitywnej analizy danych. Sposoby wnioskowania, interpretacji i analizy podobne są do ludzkich procesów poznawczych i strategii myślenia. Podobnie jak dla człowieka, tak i dla systemów kognitywnych ważne są

procesy pozyskiwania, przetwarzania i przechowywania informacji. Ważne jest, aby informacja była rzetelna i pewna, wówczas wnioskowanie systemu (podobnie jak człowieka) jest trafne i może zostać uogólniane, wykraczając tym samym poza system. Dzięki temu podstawowe zadania systemu: wskazywanie rozwiązań i problemów, ich predykcja, podejmowanie określonych działań – są racjonalne i prawidłowe.

Charakterystyka danych wejściowych – znormalizowane metody badania jakości benzyn silnikowych

W tabelicy 1 zestawiono właściwości benzyn silnikowych, będące danymi wejściowymi do sieci neuronowych, za pomocą których przewidywane są nieliniowe parametry benzyn [9–15, 18].

Przedstawione parametry i metody przywołane jako obowiązujące w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 25 marca 2010 roku w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych* [18] zawarte są w normie PN-EN 228 [12]. Dla metod przywołanych w tym rozporządzeniu wykonywana jest

walidacja w laboratoriach biorących udział w ogólnopolskim monitoringu jakości paliw.

Wiąże się to najczęściej z wyznaczeniem: powtarzalności, odtwarzalności, spójności pomiarowej, dokładności, granicy wykrywalności i oznaczalności, zakresu liniowego i roboczego oraz niepewności metody. Dodatkowo mogą być szacowane: współczynnik odzysku, porównanie wewnątrzlaboratoryjne metody, stabilność metody, wpływ matrycy próbki [1, 4, 5].

Tablica 1. Zestawienie standardowych metod badawczych właściwości będących danymi wejściowymi do sieci neuronowych

Oznaczone parametry/właściwości użyte jako zmienne zależne i niezależne przy tworzeniu sieci neuronowych	Obowiązująca znormalizowana metoda badawcza, według której wyznaczane są poszukiwane parametry będące danymi wejściowymi dla sieci neuronowych
Badawcza liczba oktanowa – RON	PN-EN ISO 5164
Motorowa liczba oktanowa – MON	PN-EN ISO 5163
Zawartość węglowodorów typu olefinowego i aromatycznego	PN-EN 15553, PN-EN ISO 22854
Zawartość tlenu i tlenowych związków organicznych	PN-EN 13132, PN-EN 1601, PN-EN ISO 22854
Prężność par	PN-EN 13016-1
Skład frakcyjny	PN-EN ISO 3405

Charakterystyka danych wejściowych – szacowanie niepewności pobierania próbek

Niepewność wynikająca z procesu pobierania próbek może w znacznym stopniu przyczynić się do ogólnej niepewności otrzymanego wyniku końcowego dla prowadzonego pomiaru. Często, zwłaszcza w przypadku mieszanin niejednorodnych, jest to powyżej 80% całkowitej wariancji pomiaru. Wynika z tego konieczność uwzględnienia wkładu reprezentatywności próbek w procesie pomiarowym badanych właściwości, aby uzyskać przydatny i wiarygodny wynik. Zaniedbanie w tym zakresie prowadzi do uzyskiwania błędnych oszacowań badanych właściwości, a w konsekwencji – do strat finansowych przy dalszym wykorzystaniu takich wyników badań. Predykcja właściwości lub badanie zależności występujących w procesie produkcyjnym paliwa staje się wówczas niemożliwe, ponieważ nie ma wiarygodnych danych, a obserwowane zależności mogą stać się przypadkowe.

Przydatne do określonego celu wyniki pomiarów otrzymuje się tylko wtedy, gdy w sposób rzetelny można ocenić ich niepewności. Z tego powodu ważne jest, aby stosować skuteczne procedury do szacowania niepewności wynikających ze wszystkich etapów procesu pomiarowego, w tym też pochodzących z pobierania reprezentatywnych próbek. Dodatkowy koszt oszacowania stopnia niepewności jest uzasadniony i w efekcie końcowym staje się on źródłem korzyści finansowych, wynikających ze znajomości niezawodności i pewności otrzymanych wyników pomiarów. Sposoby obliczania niepewności związanej z pobieraniem próbek przedstawiono na przykład w wytycznych Przewodnika EURACHEM/CITAC *Niepewność pomiaru związana z pobieraniem próbek* [6].

Autorzy przewodnika wyrażają opinię, że niepewność pomiaru jest najważniejszym parametrem, który opisuje

jakość pomiarów. Spowodowane jest to tym, że niepewność zasadniczo wpływa na decyzje, które są oparte o wynik pomiaru, a każdorazowo wiąże się to z procesem pobierania próbek. Jeśli np. celem pomiaru jest oszacowanie liczby oktanowej, składu frakcyjnego, prężności par, zawartości związków tlenowych dla pobranej próbki, to niewątpliwie niepewność związana z procesem pobierania próbek przyczynia się do niepewności zależnej od wyniku końcowego dla każdego z badanych parametrów. W przypadku pobierania próbek z substancji niejednorodnych proces ten ma najistotniejszy wkład w niepewności pomiaru i wymaga dokładnego zarządzania i kontroli. Oczywiście jest, że dane zawarte w przewodniku nie obejmują wszystkich przypadków, z którymi może spotkać się badacz, ale wskazują drogę postępowania przy szacowaniu niepewności i mogą być pomocne przy analizowaniu różnych bardziej złożonych przypadków. Zaprezentowane w przewodniku metody mogą czasem wymagać optymalizacji i dostosowania do konkretnych warunków poboru próbek, wymagań lub potrzeb zlecniodawcy.

W przewodniku pokazano dwa zasadnicze podejścia do szacowania niepewności z pobierania próbek:

- 1) podejście empiryczne – używa pewnego poziomu powielenia całej procedury pomiarowej, otrzymując bezpośredni estymator niepewności dla uzyskiwanego końcowego wyniku pomiaru. W podejściu tym w różnych warunkach dokonywane jest wielokrotne pobieranie próbek, a później analiza tych próbek. W wyniku przedstawionych działań określa się np. wpływ niejednorodności analitu na niepewność próbkowania i wynik końcowy pomiaru.
- 2) podejście teoretyczne – wykorzystuje predefiniowany model, w którym identyfikuje się ilościowo każdy ze składników niepewności i dokonuje szacunków w celu wykonania całościowej niepewności pomiaru. Tego rodzaju podejście stosowane jest wówczas, gdy przedmiot oceny został bardzo dobrze poznany, a na podstawie długotrwałych badań zaobserwowano pewne i stabilne charakterystyczne zależności, które można opisać przy pomocy równań lub wielkości.

Obie metody uzupełniają się wzajemnie. Sposób empiryczny może być przystosowany do szacowania wkładu do niepewności, z jednego lub kilku źródeł (składników) niepewności. Podejścia te można używać łącznie w celu zbadania tego samego systemu pomiarowego; zależnie od wymagań poszczególnych procesów pomiarowych stosuje się różne procedury używania obu metod. Zasadniczym celem każdego podejścia jest uzyskanie wiarygodnego oszacowania całkowitej niepewności pomiaru. Przy szacowaniu niepewności nie jest wymagane zidentyfikowanie wszystkich elementarnych źródeł niepewności. Ważne jest natomiast, aby określić ilościowo wartość łącznej niepewności pomiaru. Jeśli ogólny poziom niepewności przekroczy wartość dopuszczalną (tzn. pomiar, wynik końcowy jest beзуżyteczny, bo np. za jego pomocą nie można stwierdzić, czy benzyna silnikowa spełnia przytoczoną w rozporządzeniu specyfikację), to należy podjąć kroki zaradcze mające na celu zmniejszenie niepewności do poziomu akceptowalnego. Użytkuje się to poprzez dokładną analizę poszczególnych efektów (składników) i eliminację czynników wpływających w sposób znaczący na niepewność wyniku końcowego.

Przy badaniu nieaddytywności właściwości benzyn takie podejście, chociaż może wydawać się stosunkowo drogie w realizacji, daje w efekcie końcowym pewny pomiar, będący podstawą uzyskania trafnych predykcji w przypadku wykorzystania sieci neuronowych w badaniach nie do końca wyjaśnionych zjawisk fizykochemicznych.

Przy innego rodzaju zastosowaniach/pomiarach należy odpowiednio rozważyć poziom szczegółowości oszacowania niepewności, zależnie od potrzeb i wymagań zlecniodawcy.

W dalszej części artykułu przedstawiono podejście empiryczne szacowania niepewności pomiaru jako bardziej przydatne, według autora, przy opisie i wyjaśnianiu „nieaddytywnych właściwości” benzyn silnikowych.

W tablicy 2 zamieszczono składniki niepewności wymienione w podejściu empirycznym.

Przedstawione powyżej cztery ogólne źródła niepewności pomiaru to błędy wynikające z metod pobierania próbek i analizy oraz błędy systematyczne będące efektem tych metod. Błędy próbkowania i dokładność analityczną można określić przez badania statystyczne. Niepewność analityczną można

Tablica 2. Składniki niepewności w podejściu empirycznym [6]

Składnik procesu pomiaru	Składniki niepewności ⁽¹⁾ na etapach procesu pomiaru	
	Przypadkowe	Systematyczne
Analiza	Zmienność analityczna (wpływ efektów losowych)	Odchylenie analityczne (połączony efekt źródeł błędów)
Pobieranie próbek	Zmienność próbkowania (zmiany próbobiocy)	Odchylenie próbkowania (błędy systematyczne próbobiocy lub zespołu próbobiorców)

⁽¹⁾ Odróżnienie składników (efektów) przypadkowych od systematycznych może zależeć od kontekstu. Składniki systematyczne występujące w jednej organizacji (laboratorium) można uznać za składniki losowe przy badaniu biegiłości w drugim laboratorium.

szacować poprzez badania porównawcze certyfikowanych materiałów odniesienia lub inne metody walidacyjne technik analitycznych [2].

Procedury oceny jakości próbkowania obejmują użycie

Statystyczny model empirycznego oszacowania niepewności [6]

W celu doświadczalnego opracowania metody niepewności konieczny jest model statystyczny opisujący zależność między zmierzoną i prawdziwą wartością badanego parametru, uwzględniający błędy próbkowania i analizy¹.

$$x = X + \varepsilon_{\text{próbkowania}} + \varepsilon_{\text{analizy}}$$

gdzie:

X – prawdziwa (właściwa) wartość badanego parametru (badanej właściwości benzyny silnikowej, z której pobrano próbkę) równoważna wartości pomiaru. Może to być na przykład liczba oktanowa, prężność par, skład frakcyjny, zawartość związków tlenowych itp.,

$\varepsilon_{\text{analizy}}$ – całkowity błąd analityczny,

$\varepsilon_{\text{próbkowania}}$ – całkowity błąd próbkowania.

W określaniu wpływu pobierania próbek na wynik pomiaru, przy niezależności źródeł zmienności, wariancja pomiaru $\sigma^2_{\text{pomiaru}}$ obliczana jest z użyciem wzoru:

$$\sigma^2_{\text{pomiaru}} = \sigma^2_{\text{próbkowania}} + \sigma^2_{\text{analizy}}$$

gdzie:

$\sigma^2_{\text{próbkowania}}$ – rozbieżność między pobraną próbką a rzeczywistą benzyną silnikową (spowodowana heterogenicz-

nością benzyny silnikowej, z której była pobierana próbka),
 $\sigma^2_{\text{analizy}}$ – przedstawia rozbieżności wyników analiz próbki.

Jeśli do aproksymacji tych parametrów użyjemy szacunków statystycznych wariancji (s^2), to otrzymamy:

$$s^2_{\text{pomiaru}} = s^2_{\text{próbkowania}} + s^2_{\text{analizy}}$$

Niepewność standardową u można oszacować za pomocą $\sigma^2_{\text{pomiaru}}$, która jest w związku z tym podana przez analityczny pomiar próbkowania:

$$u = s_{\text{pomiaru}} = \sqrt{s^2_{\text{próbkowania}} + s^2_{\text{analizy}}} \quad (1)$$

Jeśli jest to konieczne, odchylenia i błędy spowodowane przez fizyczne przygotowanie próbek mogą być wyrażone przez wariancję próbkowania lub jako oddzielny termin.

Wówczas wzór (1) rozszerza się do postaci:

$$u = s_{\text{pomiaru}} = \sqrt{s^2_{\text{próbkowania}} + s^2_{\text{analizy}} + s^2_{\text{p.probki}}} \quad (2)$$

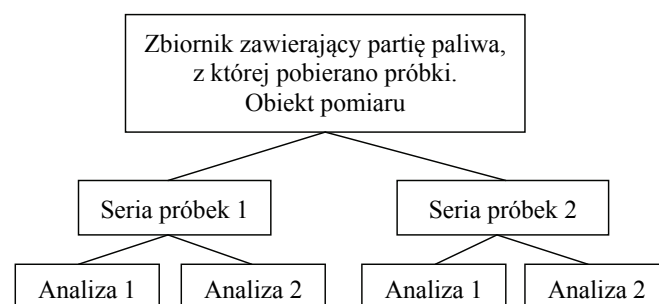
gdzie:

u – niepewność całkowita,

$s^2_{\text{p.probki}}$ – statystycznie szacowana wariancja fizycznego przygotowania próbki.

Metoda duplikacji oszacowania niepewności pobierania próbek

Metoda duplikacji jest najprostszą i stosunkowo tanią metodą szacowania niepewności próbkowania. W dwóch seriach próbek, pozyskanych przez jednego próbobiorecę, po minimum osiem razy pobierane są próbki, np. benzyny silnikowej znajdującej się w jednym zbiorniku. Zdublowane próbki (druga seria ośmiu próbek) pozwalają obliczyć różnice, które odzwierciedlają dwuznaczność w procedurze pobierania próbek i efekt heterogeniczności benzyny silnikowej w zbiorniku, z którego pochodzą próbki. Następnie dla każdej serii próbek wykonuje się badania analityczne mające na celu określenie poszukiwanych wartości właściwości próbek. Taki system duplikacji próbek i analiz chemicznych



Rys. 1. Schemat „projektu wyważonego” (zrównoważonego) empirycznego szacowania niepewności pomiaru [6]

nazywany jest „projektem wyważonym” (ang. *balanced design*). Zastosowanie tego sposobu nie powieła jakiegokolwiek wkładu niepewności próbkowania, którą należy oszacować.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat projektu wyważonego (zrównoważonego) empirycznego szacowania niepew-

¹ Bardziej dociekliwych czytelników pragnących poszerzyć swoją wiedzę na ten temat zachęca się do zapoznania się z *EURACHEM/CITAC GUIDE Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches, First Edition 2007*

ności. Dla prawidłowego oszacowania zmienności między badanymi obiektami (np. szarżami paliw) potrzeba około 10% tych obiektów, jednak nie mniej niż 8. Na podstawie różnic (wariancji) pomiędzy seriami próbek można określić precyzję próbkowania. Na podstawie różnic (wariancji) pomiędzy seriami wyników analiz próbek można określić precyzję analizy.

Obliczanie niepewności i jej składników [6]

Składową losową niepewności można szacować stosując analizę wariancji (ANOVA) lub zakres obliczania do pomiarów koncentracji na zdublowane próbki. Oszacowanie opiera się na modelu zrównoważonym, gdzie obliczane są różnice z określonej liczby pomiarów.

W oparciu o równanie:

$$u = s_{\text{pomiaru}} = \sqrt{s_{\text{próbkowania}}^2 + s_{\text{analizy}}^2}$$

szacowana jest losowa składowa niepewności pomiarowej, będąca kombinacją precyzji próbkowania i precyzji metody analitycznej z ufnością 95%.

Niepewność rozszerzona U jest obliczana według wzoru:

$$U = 2 s_{\text{pomiaru}}$$

lub jako względna niepewność: $U = \frac{2 s_{\text{pomiaru}}}{x} \cdot 100\%$.

Poniżej przedstawiono wpływ oszacowania niepewności czynności pobierania próbek na wynik pomiaru na przykładzie oznaczania wartości liczby oktanowej motorowej. Badania wykonano dla zbiornika zawierającego jednorodną partię benzyny silnikowej².

Dla dwóch serii próbek pobranych z wyżej wymienionego zbiornika oznaczono wartość motorowej liczby oktanowej (LOM) zgodnie z zapisami normy PN-EN ISO 5163 [14]. Wyniki analiz zestawiono w tablicy 3.

Dla otrzymanych wyników przeprowadzono analizę wariancji między grupami SS_S (suma kwadratów różnic między seriami próbek) i w grupach SS_E (suma kwadratów różnic między wynikami analiz próbek wewnątrz serii), gdzie:

$$SS_S = 0,983 \text{ (jedn.)}^2$$

$$SS_E = 1,045 \text{ (jedn.)}^2$$

stąd wariancja związana z pobieraniem próbek wynosi:

Zaproponowany tutaj, zrównoważony projekt daje tylko odchylenie standardowe powtarzalności w pomiarach badawczych. Wartość niepewności analizy obliczana jest innymi metodami (np. przez porównanie z certyfikowanym wzorcem) [2]. Uzyskana wielkość może być następnie wykorzystana do szacowania niepewności uwzględniającej błąd próbkowania (pobierania próbek).

Tablica 3. Wyniki analiz serii próbek, dla których oznaczono wartości LOM według PN-EN ISO 5163 [14]

Seria próbek 1 (grupa 1)		Seria próbek 2 (grupa 2)	
analiza 1	analiza 2	analiza 1	analiza 2
85,6	85,8	85,6	85,6
85,8	85,6	84,9	85,4
85,9	85,8	85,6	85,1
85,2	85,6	85,6	85,6
85,6	85,1	85,6	85,1
85,4	85,8	85,2	85,6
85,6	85,2	84,9	85,3
86,0	85,8	85,6	85,2

$$s_{\text{próbkowania}}^2 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{SS_S}{8} - \frac{SS_E}{16} \right) = 0,029 \text{ (jedn.)}^2$$

Mając wartość $s_{\text{analizy}}^2 = 0,5 \text{ (jedn.)}^2$, obliczoną przez porównanie z wzorcem według PN-EN ISO 5163 [14], można ustalić niepewność standardową pomiaru z użyciem wzoru (1):

$$u = s_{\text{pomiaru}} = \sqrt{s_{\text{próbkowania}}^2 + s_{\text{analizy}}^2} = \sqrt{0,029 + 0,5} = 0,73 \text{ jedn.}$$

oraz obliczoną na podstawie tablicy 3 wartość średnią $\bar{x}_{LOM} = 85,49 \text{ jedn.}$ Możemy podać wartość liczby oktanowej motorowej dla partii paliwa zawartej w zbiorniku z uwzględnieniem niepewności poboru próbek i niepewności analizy próbeki.

$$x_{LOM} = 85,5 \pm 0,7 \text{ jedn.}$$

W wyniku oszacowania niepewności związanej z procedurą poboru próbek otrzymuje się wynik zwiększony o wkład niepewności procesu pobierania próbek. Odzwierciedla on w większym stopniu właściwości paliwa zawartego w zbiorniku, ponieważ uwzględnia też rzeczywiste niejednorodności zawartości zbiornika, które niewątpliwie wpływają na niepewność poboru próbek, a przez to – na wynik pomiaru końcowego.

Postępując w przedstawiony sposób, można oceniać niepewność każdego ze składników procesu poboru próbek

² Zdarza się, że – ze względu na konstrukcję zbiorników, zaburzenia w pracy urządzeń podających lub dozujących, kolejność podawania paliwa o różnych właściwościach (paliwo letnie i zimowe lub od różnych dostawców) – w zbiorniku utrzymuje się niejednorodność paliwa. Pojawiające się niejednorodności mogą trwać przez dłuższy czas, niekiedy nawet do opróżnienia zbiornika.

(np. kolejno: niejednorodność zawartości zbiornika, wpływ próbobiorcy, wpływ budowy próbopobieralnika i jego szczelność, rodzaj opakowań na próbki, sposób przewożenia, warunki przechowywania, warunki przygotowania próbek do

badania, wpływ przelewania, wpływ opakowania itp.), a następnie – jeśli niepewność pomiaru osiągnęła poziom nieakceptowany – eliminować te błędy, które w sposób istotny wpływają na niepewność całej operacji poboru próbek.

Podsumowanie

Uwzględnienie składowej niepewności pochodzącej od procesu pobierania próbek zwiększa przedział (obszar) niepewności pomiaru, ale jednocześnie go określa. W przypadku pomiarów, dla których oszacowano niepewność związaną z procesem pobierania próbek, otrzymuje się wyniki, dla których można wskazać obszar znajdowania się wyniku rzeczywistej wartości pomiaru wielkości mierzonej. Tak otrzymane dane są wiarygodne i reprezentatywne dla badanej partii paliwa, a nie tylko dla analizowanej próbki. Niepewność wyznaczona dla procesu pobierania próbek uwzględnia też niejednorodności zawartości zbiornika (partii paliwa), co ma istotny wpływ na przenoszenie wyników pomiarów laboratoryjnych próbki na średnie wartości badanych właściwości całej partii paliwa.

Ponieważ udział procesu poboru próbek ma istotny wpływ na wynik końcowy, może okazać się, że nieoszacowanie niepewności poboru próbek spowoduje, iż wyniki predykcji właściwości dla szarż produktu mogą okazać się, w niesprzyjających warunkach, niezgodne z rzeczywistością.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 10, s. 717–723

Literatura

- [1] ASTM E 691 *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*.
- [2] Burnus Z.: *Problematyka walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych*. *Nafta-Gaz* 2013, nr 2, s. 143–152.
- [3] Commission Staff Working Document: *Impact Assessment of a Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council modifying Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels*. SEC(2007)55. Brussels, 31.01.2007.
- [4] Dokument EPA QA/G-9 *Practical Methods for Data Analysis, Guidance for Data Quality Assessment*. USA, EPA 2000.
- [5] EURACHEM/CITAC GUIDE CG 4 *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Second Edition 2000.
- [6] EURACHEM/CITAC GUIDE *Measurement uncertainty arising from sampling A guide to methods and approaches*. First Edition 2007.
- [7] Marshall E. L., Owen K.: *Motor Gasoline*. The Royal Society of Chemistry, UK, 1995.
- [8] Pałuchowska M., Rogowska D.: *Wpływ bioetanolu na nieaddytywne właściwości benzyny silnikowej*. *Nafta-Gaz* 2009, nr 1, s. 21–28.
- [9] PN-EN 13016-1:2009 *Ciekle przetwory naftowe – Prężność par – Część 1: Oznaczanie prężności par nasyconych powietrzem (ASVP) i obliczanie równowaznika prężności par suchych (DVPE)*.
- [10] PN-EN 15553:2009 *Przetwory naftowe i materiały podobne – Oznaczanie zawartości grup węglowodorów – Metoda adsorpcyjna ze wskaźnikiem fluorescencyjnym*.
- [11] PN-EN 1601:2001 *Ciekle przetwory naftowe – Benzyna bezolowiowa – Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metoda chromatografii gazowej (O-FID)*.
- [12] PN-EN 228:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Benzyna bezolowiowa – Wymagania i metody badań*.
- [13] PN-EN ISO 3405:2012 *Przetwory naftowe – Oznaczanie składu frakcyjnego metoda destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym*.
- [14] PN-EN ISO 5163:2007 *Przetwory naftowe – Oznaczanie odporności benzyny samochodowej i benzyny lotniczej na spalanie stukowe – Metoda motorowa*.
- [15] PN-EN ISO 5164:2007 *Przetwory naftowe – Oznaczanie odporności benzyny samochodowej na spalanie stukowe – Metoda badawcza*.
- [16] Reynolds R. E.: *Fuel Specifications and fuel property issues and their potential impact on the use of ethanol as a transportation fuel*. Downstream Alternatives INC., December 16, 2002.
- [17] Rogowska D.: *Problem nieaddytywnych efektów mieszania dla parametru „prężność par” w trakcie blendingu biopaliwa E85*. *Nafta-Gaz* 2009, nr 3, s. 211–215.
- [18] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25.03.2010 roku w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych* (Dz.U. z 2010 r. nr 55, poz. 332).
- [19] Tadeusiewicz R., Chaki R., Chaki N.: *Exploring Neural Networks with C#*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.
- [20] Tadeusiewicz R.: *New Trends in Neurocybernetics*. Computer Methods in Materials Science 2010, vol. 10, no. 1, pp. 1–7.

Mgr inż. Bogusław HADUCH
Starszy specjalista badawczo-techniczny, kierownik Biura Kontroli.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: haduch@inig.pl