

Problematyka wyznaczenia precyzji metody oznaczania zawartości siarki w LPG według EN 17178:2019 w warunkach laboratorium INiG – PIB

The issue of determining the precision of the method of determining sulfur content in LPG according to EN 17178: 2019 in the conditions of the INiG – PIB laboratory

Sylwia Jędrychowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W roku 2018 wprowadzono nową edycję specyfikacji dla skroplonego gazu węglowodorowego EN 589:2018, zmieniającą szereg parametrów tego paliwa, między innymi dopuszczalną zawartość siarki. Dodatkowo w specyfikacji powołano nową normę dotyczącą oznaczania zawartości lotnej siarki w LPG, tj. EN 17178:2019. Przeprowadzono badania nad wyznaczeniem precyzji metody według powyższej europejskiej normy. Określono powtarzalność na podstawie badań 11 próbek LPG o różnych zawartościach siarki i porównano ją z wartościami podanymi w normach czynnościowych: EN 17178:2019 i dotychczas stosowanej ASTM D 6667-14. Każdą próbkę analizowano siedmiokrotnie. Dla próbek w zakresie stężeń powyżej 4 mg/kg wartości powtarzalności obliczonych według normy EN 17178:2019 są dużo mniejsze od powtarzalności według ASTM D 6667-14 oraz powtarzalności wyznaczonych w niniejszej pracy. Dla próbek o stężeniach poniżej 4 mg/kg wartości powtarzalności wyznaczone w niniejszej pracy są niższe od wartości obliczonych według normy EN 17178:2019 i ASTM D 6667-14. Uzyskane wyniki potwierdzają zasadność zastrzeżeń wielu europejskich laboratoriów wykonujących badania zawartości siarki w LPG oraz uczestników prac grupy roboczej CEN/TC 19/WG 23 N 231 co do poprawności wyznaczenia precyzji metody według normy EN 17178:2019. W związku ze zgłoszonymi uwagami CEN podjęło decyzję o przeprowadzeniu w najbliższym czasie powtórnych badań międzylaboratoryjnych w celu określenia nowej precyzji. Dodatkowo wyznaczono odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną, granice wykrywalności i oznaczalności metody. Przeprowadzono weryfikację metody poprzez zbadanie 139 próbek handlowego paliwa LPG. Dokonano oceny zbadanych próbek pod kątem spełnienia wymagań ze specyfikacji z lat 2012 i 2018. Stwierdzono, że wykonując badanie próbek według normy EN 17178:2019, zaostrza się kryterium oceny zgodności z wymaganiami pochodzącymi ze specyfikacji dla LPG w porównaniu z badaniem według normy ASTM D 6667-14.

Słowa kluczowe: siarka, LPG, fluorescencja w UV, precyzja.

ABSTRACT: A new edition of the standard specification for liquefied hydrocarbon gas EN 589:2018 was introduced in 2018, which changes some parameters for this fuel, including the acceptable sulfur content. Also, this specification constitutes a new standard for determining volatile sulfur content in LPG, i.e. EN 17178: 2019. Studies were carried out to determine the precision of the method according to the above European standard. Repeatability was determined based on tests of 11 LPG samples with different sulfur content and next it was compared with the values given in the applicable standards: EN 17178: 2019 and ASTM D 6667-14 used until now. Each sample was analyzed 7 times. The repeatability values calculated according to EN 17178: 2019 are much lower than the repeatability according to ASTM D 6667-14 and the repeatability determined in this paper for samples with a concentration range above 4 mg/kg. The repeatability values determined in this work are lower than the values calculated according to EN 17178: 2019 and ASTM D 6667-14 for samples with concentrations below 4 mg/kg. The obtained results confirm the legitimacy of reservations of many European laboratories that perform tests of sulfur content in LPG and participants of the work of the CEN/TC 19/WG 23 N 231 working group, with regard of the correctness of determining the precision of the method pursuant to EN 17178: 2019. It was decided consequently to repeat interlaboratory studies that will be aimed at the determination of a new precision, which will soon be carried out. In addition, the intermediate precision, limit of detection (LD) and limit of quantitation (LQ) of the method were determined. The method was verified by examining 139 samples of commercial LPG fuel. The tested samples were evaluated for compliance with the specifications from 2012 and 2018. It was found that by testing samples according to EN 17178:2019, the criterion for assessing compliance with the requirements of the specification on LPG is tightened compared to testing according to the ASTM D 6667-14 standard.

Key words: sulphur, LPG, UV fluorescence, precision.

Autor do korespondencji: S. Jędrychowska, e-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 07.01.2020 r. Zatwierdzono do druku: 24.07.2020 r.

Wprowadzenie

Skroplony gaz węglowodorowy (LPG) stosowany jako paliwo do zasilania silników pojazdów od lat cieszy się w Polsce i na świecie dużym powodzeniem. Jak każdy produkt może być narażony na szereg zanieczyszczeń, powstałych zarówno w procesie produkcji, jak i na etapie transportu (Altkorn, 2010; Danek, 2010; Złoty, 2018). Dlatego bardzo ważne jest monitorowanie jakości tego paliwa. Wymagania jakościowe oraz metody badań dla paliwa LPG na terenie Europy podaje norma EN 589, która podlega pewnym zmianom na przestrzeni lat w związku z postępem, jaki dokonuje się w dziedzinie instalacji zasilania pojazdów w LPG i konstrukcji silników (Błaszkiwicz, 2011). W ostatnim czasie opracowana została przez Europejską Organizację Normalizacyjną CEN nowa edycja normy EN 589 *Automotive fuels – LPG – Requirements and test methods* (EN 589:2018), która wprowadziła szereg zmian w stosunku do poprzedniej wersji z 2012 roku. Zmiany dotyczą między innymi parametru zawartości siarki w paliwie LPG. Obniżono wartość graniczną zawartości siarki z dopuszczalnej wartości 50 mg/kg do 30 mg/kg. Poza

tym dokonano zmian w zakresie metod oznaczania zawartości siarki w LPG:

- usunięto metodę ASTM D 3246 oznaczania zawartości siarki metodą mikrokulometrii oksydacyjnej, jako nieodpowiednią do pomiaru zawartości siarki na poziomie 30 mg/kg;
- usunięto metodę ASTM D 6667 oznaczania zawartości siarki metodą fluorescencji w nadfiolecie ze względu na niedostateczną precyzję na poziomie zawartości 30 mg/kg;
- wprowadzono nową metodę oznaczania niskich zawartości siarki według EN 17178, opierającą się na tej samej technice analitycznej co ASTM D 6667.

Normą referencyjną w przypadku sporu dotyczącego całkowitej zawartości siarki ustanowiono normę EN 17178:2019. Czynnikiem wymuszającym zmiany w specyfikacji LPG EN 589 jest postęp, jaki dokonuje się w dziedzinie instalacji zasilania pojazdów w LPG i konstrukcji silników.

W tabeli 1 pokazano nowe wymagania normy EN 589 edycja 2018 (kolorem szarym zaznaczono zmiany).

Norma ASTM D 6667-14 została dopuszczona do stosowania w normie EN 589:2018 tylko do czasu ustanowienia normy EN 17178. W trakcie roku 2019 projekt EN 17178 został

Tabela 1. Nowe wymagania normy EN 589 edycja 2018

Table 1. New requirements of EN 589 edition 2018

Właściwość	Jednostki	Wartości graniczne		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Liczba oktanowa motorowa, MON	–	89,0		Załącznik B do normy EN 589
Całkowita zawartość dienów	[% (m/m)]		0,5	EN 27941 DIN 51619
1,3-butadien	[% (m/m)]		0,1	DIN 51619
Zawartość propanu do 30.04.2022 r. od 1.05.2022 r.	[% (m/m)]	20 30		EN 27941 DIN 51619
Siarkowódór	–	brak		EN ISO 8819
Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej)	[mg/kg]		30	prEN 17178 ASTM D 6667
Badanie działania korodującego na płytce miedzianej (1 h w temperaturze 40°C)	[ocena]	klasa 1		EN ISO 6251
Pozostałość po odparowaniu	[mg/kg]		60	EN 15470 EN 15471 EN 16423
Prężność par, oszacowana, w temperaturze 40°C	[kPa]		1550	EN ISO 4256 EN ISO 8973 oraz załącznik C do normy EN 589
Temperatura, w której prężność par, oszacowana, jest nie mniejsza niż 150 kPa – dla gatunku A – dla gatunku B – dla gatunku C – dla gatunku D – dla gatunku E	[°C]		–10 –5 – 0 +10 +20	EN ISO 8973 oraz załącznik C
Zawartość wody	–	nie wykryto		EN 15469

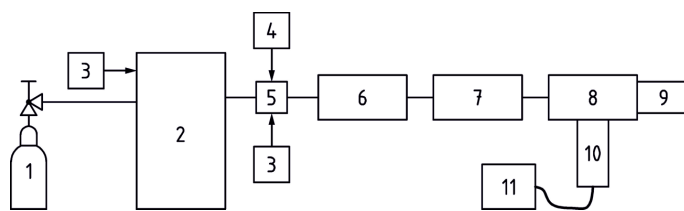
ustanowiony jako norma EN 17178:2019. Według nowej edycji normy EN 589:2018 całkowitą zawartość siarki oznacza się już tylko jedną techniką analityczną: metodą fluorescencji w nadfiolecie.

Na etapie projektu normy EN 17178, w celu wyznaczenia precyzji metody, CEN przeprowadził badania międzylaboratoryjne (CEN RR 2016-800). Obecnie laboratoria są zobowiązane do potwierdzenia, czy osiągają precyzję wskazaną w aktualnej edycji normy. W laboratorium INiG – PIB potwierdzenie to przeprowadzono na podstawie analizy próbek handlowego paliwa LPG, dostępnego na stacjach benzynowych w Polsce, oraz wzorcowych mieszanin gazowych firmy Air Products Sp. z o.o., opatrzonych certyfikatem zgodnym z normą EN ISO 6141. Mieszaniny wzorcowe dostarczone zostały w butlach aluminiowych o pojemności 10 l, pod ciśnieniem 15 bar helu, co zapewnia stabilność jakościową produktu. Wyznaczoną precyzję porównano następnie z precyzją obliczoną według dotychczas stosowanej normy do oznaczania zawartości siarki w LPG, tj. ASTM D 6667-14, oraz nowo opracowanej EN 17178:2019.

Wyznaczenie precyzji metody oznaczania zawartości siarki w LPG według EN 17178:2019

Norma EN 17178:2019 *Oznaczanie całkowitej zawartości lotnej siarki w skroplonych gazach węglowodorowych metodą spektroskopii fluorescencyjnej w nadfiolecie* określa zastosowanie metody fluorescencji w nadfiolecie (UV) do oznaczania zawartości siarki w zakresie od 2 mg/kg do 50 mg/kg w skroplonych gazach węglowodorowych (LPG) zawierających do 0,35% (m/m) halogenów. Metoda ta może nie wykrywać związków siarki, które nie ulegają odparowaniu w warunkach badania.

Metoda polega na pobraniu odpowiedniej próbki LPG z pojemnika ciśnieniowego i wprowadzeniu do analizatora z zastosowaniem urządzenia zdolnego do odparowania określonej objętości gazu skroplonego (moduł gazowy). Następnie próbka gazowa dostaje się do rury spalania, gdzie w wysokiej temperaturze (900–1100°C) i w atmosferze wzbogaconej w tlen ulega spalaniu, a siarka obecna w próbce utlenia się do ditlenku siarki (SO₂). Woda wytworzona podczas spalania próbki jest usuwana za pomocą osuszacza, a gazy powstałe w wyniku spalania próbki są poddawane działaniu promieniowania UV. SO₂ pochłania energię promieniowania UV i przechodzi w stan wzbudzony ditlenku siarki (SO₂*). Promieniowanie fluorescencyjne emitowane podczas powrotu wzbudzonego SO₂* do stanu stabilnego SO₂ jest wykrywane przez fotopowielacz, a sygnał wyjściowy stanowi miarę zawartości siarki w próbce. Na rysunku 1 przedstawiono schemat aparatury badawczej do oznaczania zawartości siarki w LPG metodą fluorescencji w UV.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej do oznaczania zawartości siarki w LPG metodą fluorescencji w UV

Objaśnienia: 1 – pojemnik z próbką, 2 – automatyczny podajnik próbek gazu/LPG, 3 – gaz nośny, 4 – tlen, 5 – komora mieszania, 6 – piec, 7 – osuszacz, 8 – detektor siarki, 9 – lampa UV, 10 – fotopowielacz (PMT), 11 – komputer PC

Fig. 1. Diagram of the test apparatus for determining sulfur content in LPG by fluorescence in UV

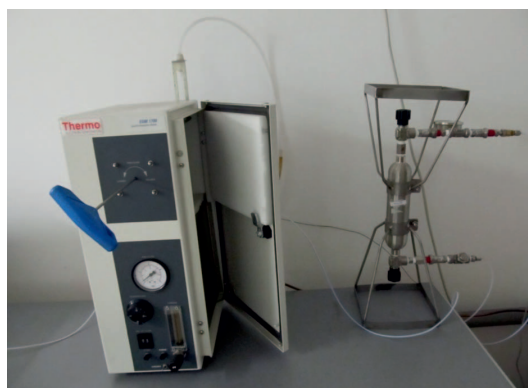
Key: 1 – sample container, 2 – gas/LPG autosampler, 3 – carrier gas, 4 – O₂, 5 – mixing chamber, 6 – furnace, 7 – water separator, 8 – sulfur detector, 9 – UV source, 10 – photomultiplier tube (PMT), 11 – PC

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu aparatu TS 3000 (rys. 2) wyposażonego w przeznaczony dla niego moduł gazowy EGM 1700 (rys. 3) firmy Thermo Electron Corporation.



Rys. 2. Analizator siarki TS 3000 firmy Thermo Electron Corporation

Fig. 2. Total Sulfur Analyzer TS 3000 made by Thermo Electron Corporation



Rys. 3. Moduł gazowy EGM 1700 firmy Thermo Electron Corporation

Fig. 3. EGM 1700 gas module made by Thermo Electron Corporation

Określenie zakresu roboczego metody

Norma EN 17178:2019 określa zastosowanie metody fluorescencji w nadfiolecie (UV) do oznaczania zawartości siarki w zakresie od 2 mg/kg do 50 mg/kg w skroplonych gazach węglowodorowych (LPG) zawierających do 0,35% (*m/m*) halogenów.

Sprawdzenie charakterystyki krzywej wzorcowej

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Warunki wykonania oznaczenia zawartości siarki w mieszaninach gazów wzorcowych metodą fluorescencji w UV:

1. Warunki pracy aparatury

Warunki pracy analizatora siarki TS 3000 firmy Thermo Electron Corporation oraz modułu gazowego EGM 1700 dobrano zgodnie z zaleceniami normy EN 17178:2019 oraz z instrukcją obsługi podaną przez producenta. Szczegółowe warunki podano poniżej:

- temperatura układu wprowadzania próbki skroplonego gazu węglowodorowego (LPG) w module EGM 1700 – 90°C;
- przepływ gazu nośnego układu wprowadzania próbki LPG w module EGM 1700 – 50 mm;
- temperatura pieca – 1050°C;
- ustawienie przepływu tlenu do układu wprowadzania próbki – 400 ml/min;
- ustawienie przepływu tlenu dodatkowego (rura turbo) – 100 ml/min;
- ustawienie przepływu gazu nośnego do układu wprowadzania próbki – 10 ml/min;
- Wielkość próbki w fazie ciekłej – $3 \times 100 \mu\text{l}$.

2. Dobór sposobu wzorcowania metody oznaczania siarki metodą fluorescencji w UV

Norma EN 17178:2019 podaje dwie alternatywne metody wzorcowania – wielopunktową oraz jednopunktową. Z uwagi na możliwości oznaczania próbek o różnych zawartościach siarki wybrano metodę wzorcowania wielopunktowego.

Do celów pracy zdecydowano o sporządzeniu krzywej wzorcowej w pełnym zakresie roboczym metody, tj. od 0 do 50 mg/kg, aby umożliwić odczytywanie wyników przy wykorzystaniu jednej krzywej.

3. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Zastosowano wzorcowe mieszaniny gazowe LPG firmy Air Products Sp. z o.o. o następujących stężeniach siarki w mieszaninie propanu i butanu (50 : 50): 0 mg/kg, 6,24 mg/kg, 31,5 mg/kg, 62,7 mg/kg. Każdą analizowano co najmniej trzykrotnie. Jako pierwszy punkt do krzywej wzorcowej

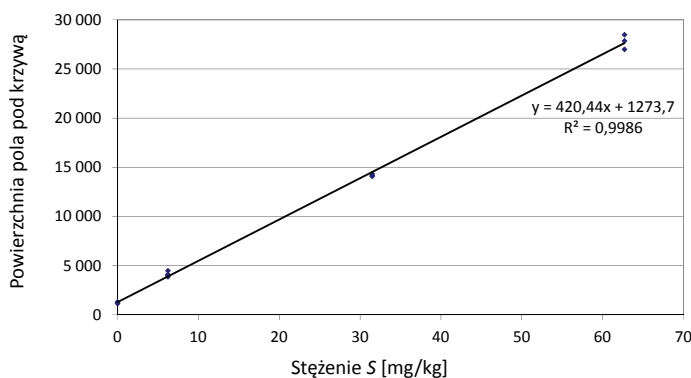
zarejestrowano mieszaninę czystego propanu i butanu 50 : 50, niezawierającą w swoim składzie siarki. Do utworzenia krzywej wzorcowej zastosowano oprogramowanie Theus 1.4, wykorzystujące do tego celu metodę regresji liniowej.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczeń dla uzyskanej krzywej wzorcowej, a na rysunku 4 – wykres otrzymanej krzywej.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia gazowych mieszanin wzorcowych użytych do sporządzenia krzywej wzorcowej

Table 2. Results of the determination of the gaseous reference mixtures used to prepare the calibration curve

Zawartość siarki [mg/kg]	Powierzchnia pola pod krzywą
0	1298,65
0	1126,72
0	1168,41
6,24	4079,64
6,24	4456,61
6,24	4002,50
6,24	3851,15
31,5	14315,10
31,5	14172,90
31,5	14072,50
62,7	26985,00
62,7	27859,00
62,7	28480,70



Rys. 4. Krzywa wzorcową oznaczania zawartości siarki w LPG według EN 17178:2019

Fig. 4. Calibration curve for the determination of sulfur content in LPG according to EN 17178:2019

Wartości współczynnika korelacji $r = 0,9993$ oraz determinacji $R^2 = 0,9986$ świadczą o liniowości sygnału wyjściowego z detektora w zależności od zawartości siarki w badanym zakresie stężeń. O istnieniu faktycznej zależności liniowej świadczy też współczynnik istotności korelacji t_r , wykorzystujący statystykę rozkładu t -Studenta, który porównuje się z wartością krytyczną t_{kryt} rozkładu t -Studenta dla poziomu ufności 95%

($t_r > t_{kryt}$), czyli $t_r = 87,605961$ jest większe od $t_{kryt} = 2,2009964$, zatem korelacja zmiennych jest istotna. Parametry statystyczne otrzymanej krzywej wzorcowej obliczono za pomocą programu e-stat (e-stat, 2019).

Wyznaczenie powtarzalności i odtwarzalności metody

Powtarzalność to stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów wielkości mierzonej wykonanych dla wybranej próbki w tych samych warunkach przez tego samego wykonawcę w krótkim czasie. Ilościowo określa ją odchylenie standardowe serii pomiarów. W przypadku analiz wielokrotnych próbek o różnym stężeniu analitu miarę powtarzalności najlepiej charakteryzuje zbiorcze względne odchylenie standardowe, wyrażone wzorem (Hyk i Stojek, 2019):

$$RSD_{pp} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \tag{1}$$

gdzie:

m – liczba serii,

s_j – względne odchylenie standardowe j -tej serii, obliczane według wzoru:

$$s_j = \frac{s_{ji}}{\bar{x}_j} \tag{2}$$

gdzie:

s_{ji} – odchylenie standardowe j -tej serii,

\bar{x}_j – średnia arytmetyczna j -tej serii, wyrażona wzorem:

$$\bar{x}_j = \frac{\sum x_{ji}}{n} \tag{3}$$

gdzie:

x_{ji} – wynik i -tego oznaczenia j -tej serii,

n – liczba powtórzeń j -tej serii.

Powtarzalność oblicza się jako iloczyn odchylenia standardowego serii pomiarów i współczynnika 2,8 (ASTM E 691-19):

$$r = 2,8 \cdot s \tag{4}$$

Do wyznaczenia powtarzalności zastosowano obliczone zbiorcze względne odchylenie standardowe RSD_{pp} . Ze względu na fakt, że jest to względna wartość odchylenia standardowego, przy obliczaniu powtarzalności dla konkretnych próbek należy dodatkowo uwzględnić ich wynik oznaczenia, czyli:

$$r_j = 2,8 \cdot RSD_{pp} \cdot \bar{x}_j \tag{5}$$

W tabeli 3 porównano wartości parametru powtarzalności obliczone według nowej normy EN 17178:2019 oraz według stosowanej od lat normy ASTM D 6667-14 (pod względem sposobu wykonania oznaczenia i stosowanej techniki analitycznej obie te normy są identyczne).

Dla próbek w zakresie stężeń powyżej 4 mg/kg wartość powtarzalności obliczonej według normy EN 17178:2019 dość znacznie różni się od wartości według ASTM D 6667-14 oraz wyznaczonej w niniejszej pracy. Wartość powtarzalności obliczona według normy EN 17178:2019 jest dużo mniejsza od wyznaczonej w laboratorium INiG – PIB w zakresie stężeń powyżej 4 mg/kg. Dla próbek o stężeniach około 4 mg/kg wartości powtarzalności obliczone według normy EN 17178:2019 i wyznaczone w niniejszej pracy są zbliżone. Natomiast dla próbek

Tabela 3. Porównanie wartości wyznaczonej powtarzalności oraz powtarzalności obliczonych według nowej normy EN 17178:2019 jak również ASTM D 6667-14

Table 3. Comparison of the value of the determined repeatability and the repeatability calculated according to the new EN 17178: 2019 standard as well as ASTM D 6667-14.

n	\bar{x}_j	s_{ji}	s_j	RSD _{pp}	Powtarzalność, wyznaczona r_j	Powtarzalność r , według EN 17178:2019	Powtarzalność r , według ASTM D 6667-14
	[mg/kg]				[mg/kg]		
7	0,52	0,033877	0,070000	0,039335	0,06	0,35	0,17
7	2,47	0,03625	0,014669		0,27	0,41	0,51
7	2,61	0,07403	0,028350		0,29	0,41	0,53
7	3,59	0,12259	0,034189		0,39	0,43	0,66
7	3,78	0,10479	0,027733		0,42	0,43	0,69
7	6,30	0,47903	0,076036		0,69	0,47	0,98
7	13,74	0,57890	0,042141		1,51	0,60	1,69
7	13,13	0,10965	0,008350		1,45	0,59	1,64
7	24,73	0,50370	0,020367		2,72	0,80	2,56
7	31,13	1,06575	0,034237		3,43	0,91	3,00
7	63,71	1,53616	0,024113		7,02	1,49	4,96

o stężeniach poniżej 3 mg/kg wartości powtarzalności obliczone według normy EN 17178:2019 i ASTM D 6667-14 są zbliżone, a wyznaczone w niniejszej pracy są niższe od pozostałych.

Wartości powtarzalności osiągnięte w warunkach laboratorium INiG – PIB dla próbek o zawartościach siarki powyżej 4 mg/kg – pomimo wieloletniego doświadczenia laboratorium w oznaczaniu niskich zawartości siarki w LPG metodą fluorescencji w nadfiolecie i stosowania certyfikowanych materiałów wzorcowych – nie są zgodne z aktualnymi wymaganiami normy EN 17178:2019.

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna to stopień zgodności wyników pomiarów wielkości mierzonej wykonanych dla wybranej próbki w różnych warunkach w danym laboratorium. Badania mogą być wykonane przez tego samego wykonawcę, ale w dłuższym odstępie czasu lub przez różnych wykonawców albo w różnych warunkach otoczenia. Na odtwarzalność składają się dwa czynniki: odchylenie standardowe wyników poszczególnych serii pomiarowych (powtarzalność serii) oraz odchylenie standardowe między seriami. Odchylenie standardowe odtwarzalności wyraża się wzorem:

$$s_{odtw} = \sqrt{s_{powt}^2 + s_l^2} \quad (6)$$

gdzie:

s_{powt} – odchylenie standardowe wyników poszczególnych serii pomiarowych (powtarzalność serii),

s_l – odchylenie standardowe między seriami pomiarowymi,

$$s_{powt} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \quad (7)$$

gdzie:

m – liczba serii,

s_j – oznacza odchylenie standardowe j -tej serii,

$$s_l = \sqrt{\frac{s^2 - s_{powt}^2}{n_0}} \quad (8)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe średnich poszczególnych serii,

n_0 – średnia licznosc serii w m seriach,

$$s = \sqrt{\frac{\sum n_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{m - 1}} \quad (9)$$

gdzie:

n_j – licznosc j -tej serii,

\bar{x}_j – średnia j -tej serii,

\bar{x} – średnia ogólna wszystkich wyników.

Wyznaczono odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną na podstawie dwóch wzorcowych mieszanin gazowych o różnym stężeniu siarki: 6,24 mg/kg oraz 62,7 mg/kg. Każdą z próbek analizowano trzykrotnie w różnych odstępach czasu od lipca do października 2019 roku i dokonywał tego na tym samym aparacie ten sam wykonawca. Wyniki zebrano w tabelach 4 i 5.

Z uwagi na fakt, że mamy do czynienia z dwiema próbkami o skrajnych wartościach stężeń analitu z zakresu metody, można spróbować wyznaczyć odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną, korzystając ze zbiorczego względnego odchylenia standardowego analogicznie do wyznaczania powtarzalności. Uzyskane w takim wariancie obliczeń wartości zebrano w tabeli 6.

Tabela 4. Dane dotyczące wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla próbki LPG o zawartości 6,24 mg/kg

Table 4. Comparison of the value of the determined repeatability and the repeatability calculated according to the new EN 17178:2019 standard and ASTM D 6667-14

Data badania	23.07	26.09	03.10	11.10	21.10
ozn. 1	6,35	6,43	6,07	7,46	6,66
ozn. 2	6,24	6,18	6,09	7,19	6,34
ozn. 3	6,16	6,09	6,10	7,06	6,41
\bar{x}_j [mg/kg]	6,25	6,23	6,09	7,24	6,47
s_j [mg/kg]	0,095394	0,17616	0,015275	0,204042	0,168226
s_{powt} [mg/kg]	0,148526				
\bar{x} [mg/kg]	6,46				
s [mg/kg]	0,792807				
s_l [mg/kg]	0,449623				
s_{odtw} [mg/kg]	0,473520				
r_{odtw} [mg/kg]	1,325856				

Tabela 5. Dane dotyczące wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla próbki LPG o zawartości 62,7 mg/kg

Table 5. Data on the determination of intralaboratory reproducibility for an LPG sample with a content of 62,7 mg/kg

Data badania	18.10	21.10	24.10	30.10	31.10
ozn. 1	64,29	69,13	68,13	67,38	66,00
ozn. 2	62,65	73,74	68,52	66,23	69,63
ozn. 3	64,30	73,04	64,87	68,22	59,69
\bar{x}_j [mg/kg]	63,75	71,97	67,17	67,28	65,11
s_j [mg/kg]	0,949754	0,716961	2,004253	0,999016	5,029854
s_{powt} [mg/kg]	2,519149327				
\bar{x} [mg/kg]	65,782				
s [mg/kg]	1,483175272				
s_l [mg/kg]	0,290581792				
s_{odtw} [mg/kg]	2,535853133				
r_{odtw} [mg/kg]	7,100388772				

Tabela 6. Porównanie wartości wyznaczonej odtwarzalności oraz odtwarzalności obliczonych według nowej normy EN 17178:2019 jak również ASTM D 6667-14

Table 6. Comparison of the determined reproducibility and the reproducibility values calculated according to the new EN 17178: 2019 as well as ASTM D 6667-14 standards

n	\bar{x}_j	s_{ji}	s_j	RSD _{odt}	Względna odtwarzalność r_{pp}	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna wyznaczona w INiG – PIB	Odtwarzalność według EN 17178:2019	Odtwarzalność według ASTM D 6667-14
	[mg/kg]					R_{odtw}	R	R
[mg/kg]								
3	6,25	0,095393	0,015263	0,03317	0,09785	0,61	1,01	8,4
3	6,23	0,176163	0,028261			0,61	1,01	8,4
3	6,09	0,015275	0,002510			0,60	1,00	8,2
3	7,24	0,204042	0,028196			0,71	1,04	9,3
3	6,47	0,168226	0,026001			0,63	1,02	8,6
3	63,75	0,949754	0,014899			6,24	3,18	43
3	71,97	2,484291	0,034518			7,04	3,49	46
3	67,18	2,004254	0,029837			6,57	3,31	44
3	67,28	0,999016	0,014849			6,58	3,31	44
3	65,11	5,029854	0,077256			6,37	3,23	43

Dla analizowanych próbek w dłuższym okresie wartość względnego odchylenia standardowego osiągnęła wartość zbliżoną do otrzymanej w przypadku próbek badanych w krótkim okresie, dla których wyznaczano wartość powtarzalności. Na pewno miał tutaj wpływ fakt, że do wyznaczenia wartości odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej posłużono się mniejszą liczbą powtórzeń w seriach oraz że stosowano jedynie dwa poziomy stężenia analitu. Niemniej jednak osiągnięte wyniki pokazują, że metoda fluorescencji w nadfiolecie jest bardzo precyzyjna i nawet w dłuższym okresie daje powtarzalne wyniki.

Porównując dwa sposoby wyznaczania odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, obserwuje się różnice w otrzymanych wartościach. W przedstawionych w tabelach 4 i 5 obliczeniach brano pod uwagę tylko jeden poziom stężenia i dla danego poziomu wyniki uzyskane na pewno są bardziej adekwatne. Metoda, w której wzięto pod uwagę zbiorcze wyniki, jest bardziej ogólna i można ją zastosować do całego zakresu metody. W celu jeszcze dokładniejszego wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej należałoby wykonać więcej powtórzeń dla każdej serii pomiarowej i zwiększyć liczbę próbek o różnych zawartościach analitu. Wyznaczona w taki sposób odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna byłaby jeszcze dokładniejsza.

Porównanie wartości wyznaczonej odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej z wartościami obliczonymi według dostępnych norm oznaczania zawartości siarki w skroplonym gazie węglowodorowym LPG ma charakter jedynie poglądowy. Widać, że odtwarzalność wyznaczona według normy EN 17178:2019 ma wartość znacznie mniejszą nawet od odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej uzyskanej w laboratorium Zakładu Analiz

Naftowych INiG – PIB, natomiast w porównaniu z odtwarzalnością według ASTM D 6667-14 jest kilkakrotnie niższa, a w zakresie wyższych zawartości siarki – ponad dziesięciokrotnie.

Obciążenie metody

Analiza obciążenia pozwala na określenie wielkości i rodzaju błędów systematycznych podczas wykonywania badania. Zwykle realizuje się to poprzez określenie odzysku, który można przedstawić następującym wzorem:

$$R_{odzysk} = \frac{\bar{x}}{x_{odn}} \tag{10}$$

gdzie:

\bar{x} – średnia uzyskanych wyników analizy certyfikowanego materiału odniesienia,

x_{odn} – wartość rzeczywista materiału odniesienia.

Tabela 7. Odzysk dla dwóch różnych próbek certyfikowanego materiału odniesienia o deklarowanych przez producenta zawartościach siarki: 6,24 ± 0,12 mg/kg (CRM1) i 62,7 ± 0,6 mg/kg (CRM2)

Table 7. Recovery for two different samples of certified reference material with declared sulfur contents by the manufacturer: 6.24 ± 0.12 mg/kg (CRM1) and 62.7 ± 0.6 mg/kg (CRM2)

Parametr	CRM1	CRM2
x_i	6,08	66,43
	6,29	65,12
	6,30	65,27
\bar{x}	6,22	65,61
x_{odn}	6,24	62,7
R_{odzysk}	0,9973	1,0464

Badanie odzysku można wykonać, m.in. analizując certyfikowany materiał odniesienia. Zbadano odzysk dla dwóch różnych próbek certyfikowanego materiału odniesienia o deklarowanych przez producenta zawartościach siarki: $6,24 \pm 0,12$ mg/kg (CRM1) i $62,7 \pm 0,6$ mg/kg (CRM2) (tab. 7).

Wartości odzysku są bliskie 1, zatem metoda nie jest obciążona proporcjonalnym błędem systematycznym w badanym zakresie stężeń.

Granica wykrywalności i oznaczalności metody

Granica wykrywalności LD (ang. *limit of detection*) jest to najmniejsza zmierzona zawartość oznaczanego 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.

Granica oznaczalności LQ (ang. *limit of quantification*) 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 próby ślepej.

Według najnowszych doniesień literaturowych w niektórych przypadkach, stosując wyżej podane definicje, można błędnie traktować sygnał analityczny pochodzący od próbki jako sygnał od ślepej próbki, dlatego rozsądniej jest przyjąć LD jako $6 \cdot s_p$, a LQ jako $10 \cdot s_p$ (Hyk, 2019).

W tabeli 8 przedstawiono wyniki oznaczenia ślepej próby metodą fluorescencji w nadfiolecie oraz obliczone wartości LD i LQ.

Tabela 8. Wyniki oznaczenia ślepej próby metodą fluorescencji w nadfiolecie oraz obliczone wartości LD i LQ

Table 8. Results of blank sample determination using the ultraviolet fluorescence method and calculated LD and LQ values

Wynik oznaczenia zawartości siarki dla ślepej próby na podstawie sporządzonej krzywej wzorcowej	S_p	$LD = 6 \cdot s_p$	$LQ = 10 \cdot s_p$
[mg/kg]			
-0,11	0,0840	0,5042	0,8405
-0,22			
-0,25			
-0,02			
-0,21			
-0,22			
-0,25			

Wyznaczono wartość granicy wykrywalności siarki w LPG na poziomie 0,5 mg/kg oraz granicę oznaczalności na poziomie 0,8 mg/kg. Norma EN 17178:2019 podaje zakres metody od 2 mg/kg, natomiast ASTM D 6667-14 od 1 mg/kg. Uzyskane wyniki potwierdzają zatem możliwość oznaczania zawartości siarki w skroplonych gazach węglowodorowych od limitów podanych w obu normach.

Badanie próbek handlowego LPG

Zbadano 139 próbek handlowego paliwa LPG dostępnego na stacjach paliwowych w Polsce. W tabeli 9 przedstawiono zestawienie wyników wykonanych badań.

Dopuszczalna zawartość siarki w paliwie LPG według dotychczasowej specyfikacji dla LPG, tj. normy PN-EN 589+A1:2012, wynosiła maksymalnie 50 mg/kg. Oceniając

Tabela 9. Zestawienie wyników wykonanych badań handlowych próbek LPG pod kątem spełnienia wymagań specyfikacji

Table 9. Summary of the results of tests carried out for commercial LPG samples in terms of meeting the specification requirements

Zawartość siarki w badanej próbce [mg/kg]	Liczba próbek	Ocena zgodności ze specyfikacją na LPG (PN-EN 589:2012) z uwzględnieniem wartości tolerancji		Ocena zgodności ze specyfikacją na LPG (PN-EN 589:2019-04) z uwzględnieniem wartości tolerancji	
		EN 17178:2019	ASTM D 6667-14	EN 17178:2019	ASTM D 6667-14
<1	38	spełnia	spełnia	spełnia	spełnia
1–5	41				
5,1–10,0	26				
10,1–15,0	22				
15,1–20,0	6				
20,1–25,0	3				
25,1–31,1	0				
31,2–45,4	2				
45,5–51,6	0				
51,7–60,0	0	nie spełnia	nie spełnia	nie spełnia	nie spełnia
60,1–71,0	1				
<71,1	0				

zgodność badanego paliwa z wymaganiami wspomnianej specyfikacji na podstawie wytycznych normy PN-EN ISO 4259-2:2018 pkt 6.3.2, obliczono wartość tolerancji (współczynnika uwzględniającego niepewność stosowanej metody badania, dodawanego lub odejmowanego od wartości granicznej parametru) dla granicznej wartości, otrzymując 1,7 mg/kg. Zatem maksymalna dopuszczalna zawartość siarki w LPG, dla której paliwo spełnia wymagania normy PN-EN 589+A1:2012, wynosi 51,7 mg/kg. Dla porównania wartość tolerancji wyniku w przypadku stosowania normy ASTM D 6667-14 dla oznaczenia zawartości siarki równej 50 mg/kg wynosi 21 mg/kg, a maksymalna dopuszczalna zawartość siarki w LPG, dla której paliwo spełnia wymagania specyfikacji PN-EN 589+A1:2012, wynosi 71 mg/kg. W związku z tym próbki o zawartości siarki pomiędzy 51,8 mg/kg a 71 mg/kg badane metodą fluorescencji w nadfiolecie według EN 17178:2019 nie spełniłyby wymagań specyfikacji dla LPG z 2012 roku – w przeciwieństwie do próbek, w których zawartość siarki określano według ASTM D 6667-14.

Podobna sytuacja zachodzi w przypadku nowej specyfikacji LPG EN 589:2018, w której wymagana zawartość siarki w LPG to maksymalnie 30 mg/kg. Wartość tolerancji wyniku oznaczenia zawartości siarki dla tej wartości granicznej wynosi 1,1 mg/kg, podczas gdy dla normy ASTM D 6667-14 ta wartość wynosi 15 mg/kg, czyli dopuszczalna zawartość siarki oznaczanej według EN 17178:2019 wynosi 31,1 mg/kg, a według ASTM D 6667-14 – 45 mg/kg. Oznacza to, że w zakresie pomiędzy 31,1 mg/kg a 45 mg/kg próbki LPG, które spełniłyby wymagania najnowszej specyfikacji dla LPG w badaniu metodą ASTM D 6667-14, równocześnie nie spełniłyby jej w przypadku oznaczenia siarki metodą EN 17178:2019. Zatem oznaczając zawartość siarki metodą fluorescencji w UV według normy EN 17178:2019, zaostrza się kryterium oceny zgodności z wymaganiami ze specyfikacją dla LPG w porównaniu z badaniem wykonanym według normy ASTM D 6667-14.

Wnioski

1. Precyzja metody oznaczania zawartości siarki w LPG metodą fluorescencji w nadfiolecie osiągnięta w warunkach laboratorium INiG – PIB przekracza wartości precyzji wskazanej w nowej normie EN 17178:2019 – pomimo wieloletniego doświadczenia laboratorium w oznaczaniu niskich zawartości siarki tą samą techniką badawczą. Wskazuje to na fakt, że w warunkach rzeczywistych bardzo trudno osiągnąć precyzję określoną w normie.
2. Wdrożenie nowej specyfikacji dla LPG – EN 589:2018 do treści rozporządzenia Ministra Energii w sprawie metod

badania jakości gazu skroplonego (LPG) oraz w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) spowoduje zaostrenie wymagań i może prowadzić do pozornego nieznacznego pogorszenia jakości LPG na rynku krajowym, choć w rzeczywistości jakość LPG pozostanie bez zmian, a zmieni się kryterium oceny.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Najnowsze metody badań jakości LPG w świetle prac grupy CEN/TC19/WG23*, praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0096/TA/2019, nr archiwalny: DK-4100-0082/2019.

Literatura

- Altkorn B., 2010. Błędy analityczne w oznaczaniu właściwości korodujących LPG na miedz. *Nafta-Gaz*, 1: 55–60.
- Błaszkiwicz Z., 2011. Normalizacja LPG i C3-C4. *Nafta-Gaz*, 11: 837–844.
- CEN Research Report 2016-800. Research Report of CEN/TC19/WG23, dostęp: CEN/TC19 Secretariat, NEN, Vlinderweg 6, 2623 AX Delft, energy@nen.nl.
- Danek B., 2010. Źródła zagrożeń jakości LPG. *Nafta-Gaz*, 2: 115–120.
- e-stat, 2019. Licencja tymczasowa dla uczestników szkolenia: Walidacja/weryfikacja metod badawczych oraz szacowanie niepewności pomiaru w ujęciu procesowym. Klub Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, Kraków, 14–16.10.2019. <<http://beta.chem.uw.edu.pl/stat/e-stat/>> (dostęp: styczeń 2020).
- Hyk W., 2019. Materiały szkoleniowe: Walidacja/weryfikacja metod badawczych oraz szacowanie niepewności pomiaru w ujęciu procesowym. Klub Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, Kraków, 14–16.10.2019.
- Hyk W., Stojek Z., 2019. Analiza statystyczna w laboratorium badawczym. *PWN, Warszawa*.
- Złoty P., 2018. Zanieczyszczenia mogące występować w LPG. <<https://gazeo.pl/poradniki/eksploatacja/Zanieczyszczenia-mogace-wystepowac-w-LPG,artykul,5875.html>> (dostęp: październik 2019).

Patenty

- ASTM D 3246-15 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry.
- ASTM D 6667-14(2019) Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence.
- ASTM E 691-19 Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.
- DIN 51619:2004-02 Testing of mineral oil hydrocarbons – Determination of the composition of liquid petroleum gases – Gas chromatographic analysis under special consideration of 1,3-butadiene with mass fractions $\leq 0,1\%$ (m/m).
- EN 16423:2013 Liquefied petroleum gases – Determination of dissolved residue – Gas chromatographic method using liquid, on-column injection.
- EN 17178:2019 Liquid petroleum products. Determination of the total volatile sulfur content in liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence spectroscopy.
- EN 27941 Methods of test for petroleum and its products. Commercial propane and butane. Analysis by gas chromatography.
- EN 589:2018 Automotive fuels – LPG – Requirements and test methods.

EN ISO 8819:1995 Methods of test for petroleum and its products. Liquefied petroleum gases. Detection of hydrogen sulfide. Lead acetate method.

PN-EN 15469:2009 Przetwory naftowe – Wizualna metoda sprawdzania obecności wolnej wody w skroplonych gazach węglowodorowych.

PN-EN 15470:2017-08 Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczanie rozpuszczalnej pozostałości – Metoda wysokotemperaturowej chromatografii gazowej.

PN-EN 15471:2017-08 Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczanie rozpuszczalnej pozostałości – Wysokotemperaturowa metoda grawimetryczna.

PN-EN ISO 4256:2001 Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczanie względnej prężności par – Metoda LPG.

PN-EN ISO 4259-2:2018 Przetwory naftowe i produkty podobne – Precyzja metod pomiaru i wyników – Część 2: Interpretacja i zastosowanie danych precyzji dotyczących metod badania.

PN-EN ISO 6141:2015-07 Analiza gazu – Zawartość certyfikatów dla gazowych mieszanin wzorcowych.

PN-EN ISO 6251:2001 Skroplone gazy węglowodorowe – Korodujące działanie na miedź – Badanie na płycie miedzianej.

PN-EN ISO 8973:2000 Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczanie gęstości i prężności par metodą obliczeniową.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU DODATKÓW I NOWYCH TECHNOLOGII CHEMICZNYCH

- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania:
 - » dodatków uszlachetniających do płynnych paliw węglowodorowych i biopaliw,
 - » dodatków uszlachetniających do paliw stałych w tym biopaliw oraz paliw alternatywnych;
- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania specjalistycznych środków stosowanych w przemyśle i energetyce;
- ocena jakości i przydatności do stosowania oraz ekspertyzy i doradztwo w zakresie dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających do paliw ciekłych, stałych, alternatywnych, biopaliw;
- badania wybranych właściwości fizykochemicznych dodatków uszlachetniających do paliw.



Kierownik: dr hab. Grażyna Żak, prof. INiG – PIB Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 90 Faks: 12 617 75 22 E-mail: grazyna.zak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy