

Article citation info:

Bukrejewski P, Skolniak M, Grzeszczyk M. Assessment of the correctness of taking LPG samples from a dispenser pursuant to Company Standard ZN/MG/CN-18:2007, based on proficiency testing. The Archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji. 2017; 78(4): 27-42, <http://dx.doi.org/10.14669/AM.VOL78.ART2>

Ocena poprawności pobierania próbek LPG z odmierzacza zgodnie z normą zakładową ZN/MG/CN-18:2007 na podstawie badań biegiwości

Paweł Bukrejewski¹, Marta Skolniak², Małgorzata Grzeszczyk³

Automotive Industry Institute (PIMOT)

Streszczenie

Pobieranie próbek jest bardzo istotnym etapem w procesie przygotowania reprezentatywnego materiału do badań i uzyskania miarodajnego wyniku. Laboratoria, które chcą zapewnić wysoką jakość oferowanych przez siebie usług, powinny monitorować uzyskiwane wyniki na tle innych renomowanych laboratoriów świadczących podobne usługi. W tym celu doskonałym narzędziem są badania biegiwości umożliwiające potwierdzenie kompetencji laboratoriów do wykonywania badań i/lub pobierania próbek. Przemysłowy Instytut Motoryzacji, jako wiodąca jednostka badająca w Polsce jakość gazu propan – butan stosowanego jako paliwo, zorganizował badania biegiwości pobierania LPG z odmierzacza stacji paliw. Uczestnikami były laboratoria świadczące usługi w podobnym zakresie. Uczestnicy pobierali próbki i przesyłali je do organizatora celem wykonania badań i sprawdzenia sposobu pobierania gazu LPG. W artykule opisano znaczenie pobierania próbek oraz uczestnictwa w badaniach biegiwości z zakresu pobierania skroplonego gazu propan – butan, omówiono sposób przygotowania

¹ Automotive Industry Institute (PIMOT), Analytical Laboratory, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Poland; e-mail: p.bukrejewski@pimot.eu

² Automotive Industry Institute (PIMOT), Analytical Laboratory, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Poland; e-mail: m.skolniak@pimot.eu

³ Automotive Industry Institute (PIMOT), Analytical Laboratory, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Poland; e-mail: m.grzeszczyk@pimot.eu

reprezentatywnego materiału badawczego, weryfikacji jednorodności i stabilności partii oraz omówiono podejście do badań biegłości z zakresu pobierania LPG z odmierzacza. W artykule przedstawiono wyniki badań biegłości uzyskane od uczestników i dokonano ich omówienia oraz analizy.

Słowa kluczowe: propan-butan, LPG, pobieranie, odmierzacz, badania biegłości

1. Wstęp

Badania biegłości są jednym z najskuteczniejszych narzędzi pomagających laboratoriom wykazać ich kompetencje. Badania biegłości umożliwiają laboratoriom monitorowanie realizacji badań poprzez monitorowanie trendów oraz wszelkie niezbędne działania korygujące i/lub zapobiegawcze.

Badanie biegłości (PT – Proficiency Testing) to określenie, za pomocą porównań międzylaboratoryjnych (ILC), zdolności laboratorium do przeprowadzania badań lub wzorcowań.

Porównania międzylaboratoryjne (ILC – Interlaboratory Comparisons) to zorganizowanie, wykonanie i ocena badań lub wzorcowań tego samego lub podobnych obiektów badań, lub wzorcowań przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio określonymi warunkami.

Aby przeprowadzić badania biegłości, konieczne jest zorganizowanie porównania międzylaboratoryjnego i co za tym idzie określenie warunków jego przeprowadzenia.

Korzyści płynące z uczestnictwa w PT/ILC będą osiągalne tylko wówczas, gdy badania będą realizowane tak jak normalne, rutynowe działania. Do zalet płynących z uczestnictwa w PT/ILC zaliczyć należy:

- możliwość sterowania jakością badań czyli możliwość wykorzystania uczestnictwa do analizy swojej procedury postępowania podczas wykonywania badania;
- informacje niezbędne do przeprowadzenia działań korygujących, działań zapobiegawczych, doskonalenia;
- walidacja metod badawczych/potwierdzenie prawidłowej realizacji metod znormalizowanych;
- dane do wyznaczenia niepewności;
- pozostała po badaniach część próbki może być użyta jako materiał odniesienia z udokumentowaną wartością przypisaną;
- weryfikacja biegłości personelu;
- porównanie kompetencji laboratorium na tle podobnych laboratoriów;
- potwierdzenie jakości wyników przekazywanych klientom;
- obniżenie kosztów walidacji / potwierdzania metod stosowanych w laboratorium;
- uczestnictwo w określonych programach PT/ILC w obszarze regulowanym może być warunkiem uczestnictwa w różnych programach badawczych.

Celem badań biegłości z zakresu pobierania próbek ,w tym pobierania LPG, było: sprawdzenie biegłości laboratoriów do pobierania próbek, weryfikacja procedury pobierania skroplonego

gazu propan – butan, ocena odtwarzalności pobierania, zapewnienie, iż laboratoria w rutynowej praktyce laboratoryjnej pobierają reprezentatywną próbkę materiału oraz zapewnienie, że sposób przygotowania próbników oraz rodzaj zastosowanego wyposażenia nie wpływa na jakość uzyskiwanych wyników.

2. Pobieranie próbek

Pobieranie próbek jest bardzo istotnym ogniwem w procesie przygotowania reprezentatywnego materiału do analizy. Prawidłowe pobranie próbki LPG jest opisane w normach przedmiotowych i podaje szczegółowy opis jego wykonania.

Nieprawidłowo pobrana próbka wpływa na uzyskany wynik, co przekłada się na błędnie wyciągnięte wnioski i niewłaściwą ocenę jakości całej partii materiału. W konsekwencji czego uzyskane wyniki mogą błędnie kwalifikować pobraną próbkę jako spełniającą bądź niespełniającą wymagania jakościowe odpowiedniego rozporządzenia Ministra Gospodarki.

W przypadku LPG jakość poboru jest jeszcze bardziej istotna ze względu na medium jakim są skroplone gazy węglowodorowe. Skroplone gazy węglowodorowe (*ang. Liquefied Petroleum Gas*) to mieszanina węglowodorów głównie propanu i butanów, z domieszką propenu, butenów, etanu, etenu, pentanów i pentenów, która w temperaturze otoczenia może być magazynowana i rozprzewadzana w fazie ciekłej w warunkach umiarkowanego ciśnienia od 0,22 MPa do 0,4 MPa. LPG jest otrzymywany w procesach odgazolinowania gazu ziemnego, stabilizacji ropy na polu naftowym, destylacji ropy naftowej, krakingu katalitycznego i hydrokrakingu, przeróbki termicznej frakcji naftowych, reformingu i izomeryzacji benzyn.

LPG do butli jest pompowany przy ciśnieniu rzędu 0,6 MPa. Butle, w których się go przechowuje i transportuje, napełnia się zwykle do 80% objętości, aby uniknąć rozerwania butli przez rozszerzającą się przy zmianie temperatury ciecz. Wzrost objętości przy rozprężeniu (odparowaniu) w porównaniu do stanu skroplonego wynosi około 260 razy.

Dlatego aby pobrać próbkę reprezentatywną musi to być zawsze faza ciekła, co wymaga szczególnych warunków pobierania i odpowiedniego próbnika. Powinny być stosowane pojemniki ze stali nierdzewnej z metalowymi złączkami. Wielkość pojemnika dobierana jest tak, aby ilość próbki wystarczyła do wykonania określonych wcześniej badań laboratoryjnych. Pojemnik na próbkę powinien być wyposażony w dwa zawory i rurkę przelewową (odniesienie: rys. 1 w normie PN-EN ISO 4257). Rurka przelewowa umożliwia napełnienie próbnika w 80%. Przed przystąpieniem do pobierania przygotowuje się pojemnik na próbkę oraz linię przesyłową, przez którą przenoszona jest próbka LPG z odmierzacza do pojemnika. W tym celu oczyszcza się pojemnik i linię przesyłową za pomocą niskowrzących rozpuszczalników (należy stosować w pierwszej kolejności aceton a w drugiej kolejności pentan). Następnie osusza się linię przesyłową i pojemnik gazem obojętnym (azotem), w końcowym etapie napełnia tym gazem pojemnik. W celu pobrania próbki LPG, procedurę należy zakończyć przed upłynięciem 30 min. od czasu ostatniego tankowania. Mieszanie paliwa, do którego dochodzi w trakcie tankowania może wpływać na jednorodność partii materiału zatem istotnym jest aby nie dopuścić do zaburzenia reprezentatywności próby. W celu pobrania próbki LPG, w pierwszej kolejności podłącza się linię przesyłową od źródła do dolnego zaworu pojemnika i oczyszcza linię przesyłową. Pojemnik jest napełniany próbką przez dolny zawór poprzez powolne otwieranie

zaworu górnego. Po zamknięciu zaworu górnego próbnik obraca się i usuwa próbkę poprzez otwarcie zaworu upustowego. Operacja oczyszczania jest powtarzana trzykrotnie. Po przepłukaniu próbniaka rozpoczyna się etap jego napełniania. Po napełnieniu w ok. 85% wypuszczany jest nadmiar cieczy aż do pojawienia się fazy gazowej na górnym zaworze (wówczas próbnik jest wypełniony w ok. 80%), wówczas zakręcany jest górny zawór. Próbkę odrzuca się, jeżeli powstaną nieszczelności lub którykolwiek z dwóch zaworów pojemnika zostanie otwarty podczas manipulacji pojemnikiem na próbkę.

Po zakończeniu wszystkich operacji związanych z napełnianiem pojemnika, sprawdzana jest szczelność pojemnika, przy użyciu odpowiedniego testera szczelności.

Kolejne etapy pobierania próbki LPG z odmierzacza są szczegółowo opisane w normie ZN/MG/CN-18, która została opracowana na podstawie doświadczeń własnych oraz na podstawie normy PN-EN ISO 4257 dotyczącej pobierania próbek LPG ze zbiorników stacjonarnych.

Norma ZN/MG/CN-18 przywołana jest w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 31 stycznia 2007 r. w sprawie sposobu pobierania próbek gazu skroplonego (LPG) (Dz.U. 2007 nr 44 poz. 279) jako metoda pobierania próbek z odmierzacza, zatem poprzez ujęcie jej w powyższym akcie prawnym staje się normą do obowiązkowego stosowania.

3. Pobieranie reprezentatywnej próbki LPG a mieszanie

Znaczący wpływ na pobieranie reprezentatywnej próbki do badań ma jednorodność całej mieszaniny znajdującej się w zbiorniku. Dlatego na podstawie badań i wieloletniego doświadczenia określono, że aby próbka była właściwie pobrana należy pobrać ją najpóźniej do pół godziny po ostatnim tankowaniu. Pozwala to uniknąć pobrania fazy gazowej, która może się wytworzyć w dużej ilości w połączeniach i oprzyrządowaniu na stacji paliw. Poniżej przedstawiono tabelę z przykładowymi wynikami uzyskanymi „z recykulacją” i „bez recykulacji” mieszaniny LPG.

Tabela 1. Skład węglowodorowy LPG próbek pobranych z tej samej partii materiału z cysterny samochodowej przed i po recykulacji.

Wyniki analiz					
L.p.	Związek	„bez recykulacji”		„z recykulacją”	
		% mas/mas	% mol/mol	% mas/mas	% mol/mol
1.	metan	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2.	etan	1,9	3,1	1,7	2,8

3.	propan	48,5	54,3	47,4	53,3
4.	propen	1,7	2,0	1,6	1,9
5.	n-butan	38,8	32,9	40,0	34,2
6.	trans-2-buten	0,2	0,2	0,2	0,2
7.	cis-2-buten	0,1	0,1	0,2	0,1
8.	izobutan	7,6	6,4	7,7	6,6
9.	1-buten	0,3	0,3	0,3	0,3
10.	izobuten	0,2	0,1	0,2	0,1
11.	1,3 – butadien	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
12.	n-pentan	0,1	0,1	0,1	0,1
13.	izopentan	0,5	0,4	0,6	0,4

4. Działania przygotowawcze do statystycznej analizy wyników pobierania badań biegłości

Badania biegłości poprzez porównanie międzylaboratoryjne zostały zorganizowane w ramach Sekcji PETROL GAZ Klubu POLLAB, zgodnie z założeniami Procedury KPLB nr 1 wyd. 6 z dnia 06.12.2013 oraz w oparciu o wytyczne zawarte w normie PN-EN ISO/IEC 17043:2011, ISO 13528:2005. Badania biegłości przeprowadzono w celu zewnętrznej kontroli jakości sposobu pobierania próbek LPG z odmierzacza według normy zakładowej ZN/MG/CN-18:2007.

Materiałem badawczym był gaz skroplony LPG, składem węglowodorowym dobrany tak, aby podczas pobierania utrudnione było pobranie reprezentatywnej próbki. Gaz ten zawierał

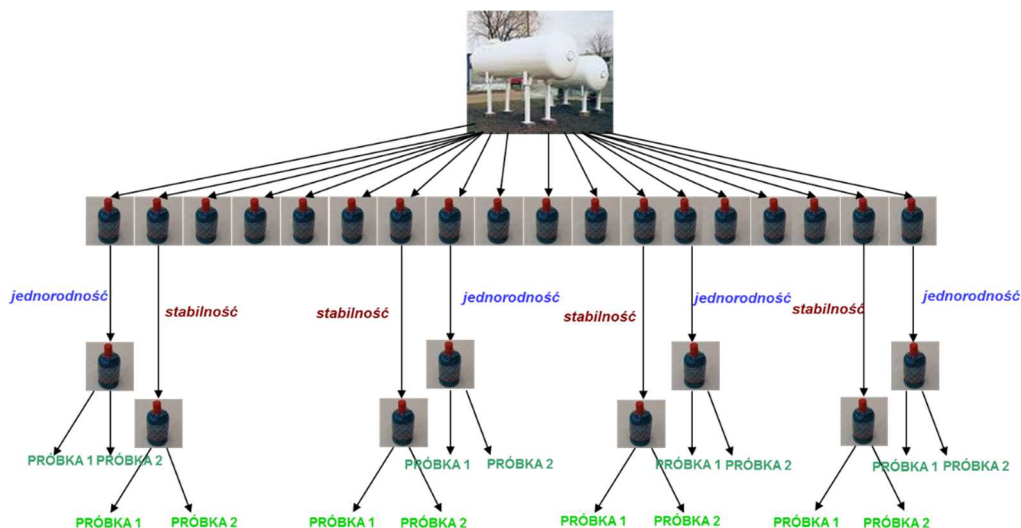
węglowodory o najniższej gęstości i najwyższej prężności par tj. metan i etan, mogące wpływać na pobieranie reprezentatywnych próbek. Próbki do badań biegłości zostały pobrane z odmierzacza na wytypowanej stacji paliw przez 10-ciu różnych uczestników tych badań.

Każdy uczestnik samodzielnie pobrał próbkę, następnie wszystkie próbki były przekazane do Laboratorium Analitycznego PIMOT. W celu potwierdzenia kompetencji laboratoriów do pobierania próbek LPG z odmierzacza, dla próbek pobranych przez wszystkich uczestników wykonane zostały oznaczenia: składu węglowodorowego według PN-ISO 7941:1993; PN-ISO 7941:1993/Ap.1:2002 oraz całkowitej zawartości siarki wg ASTM D 6667-14.

Na podstawie tych parametrów oceniano rezultaty pobrania LPG z odmierzacza według normy zakładowej ZN/MG/CN-18:2007.

5. Jednorodność i stabilność pobranego materiału badawczego

Zadaniem koordynatora badań biegłości jest m.in. zapewnienie jednorodnego materiału badawczego, trwałego w trakcie przechowywania oraz stabilnego od momentu przygotowania próbek do zakończenia badań biegłości. Aby potwierdzić wspomniane powyżej cechy, organizator badań powinien potwierdzić jednorodność i stabilność materiału badawczego przeznaczonego do badań biegłości. Ma to olbrzymie znaczenie, gdyż pozwala to zapewnić, iż materiał dostarczony do uczestników będzie porównywalny, a na wyniki uzyskiwane przez laboratoria będą miały wpływ kompetencje laboratoriów do wykonywania badań czy pobierania próbek a nie brak homogeniczności materiału czy nietrwałość. Pozwala to w sposób rzetelny ocenić biegłość uczestników w zakresie wykonywania poszczególnych badań lub pobierania próbek.



Rys. 1 Schemat postępowania w przypadku badania jednorodności i stabilności materiału badawczego.

Badania *jednorodności* materiału badawczego przeprowadzono dla czterech wybranych próbek z partii materiału przygotowanego do badania biegłości. Z każdej próbki przeznaczonej do badań wykonano dwukrotnie oznaczenia: składu węglowodorowego wg PN-ISO 7941:1993; PN-ISO 7941:1993/Ap.1:2002 oraz całkowitej zawartości siarki wg ASTM D 6667:2014.

Badanie *stabilności* materiału badawczego wykonano po upływie 10 tygodni od daty pobrania próbek. Z każdej próbki przeznaczonej do badań wykonano dwie równoległe analizy wybranych parametrów w następującej kolejności: skład węglowodorowy wg PN-ISO 7941:1993; PN-ISO 7941:1993/Ap.1:2002 oraz całkowitej zawartości siarki wg ASTM D 6667:2014.

Skład węglowodorowy i zawartości siarki są podstawowymi i najbardziej indywidualnymi parametrami ilościowymi, odzwierciedlającymi jakość skroplonego gazu węglowodorowego. Ze względu na skłonność LPG do rozwarstwiania się, skład węglowodorowy i zawartości siarki może ulegać zmianie w całej objętości partii materiału jak i w trakcie przechowywania. Zatem zastosowanie tych parametrów jako narzędzi do oceny jednorodności i stabilności materiału badawczego jest właściwe. Ponadto parametry, takie jak wartość opałowa, gęstość, prężności par są parametrami obliczeniowymi, wynikają bezpośrednio ze składu i są z nim ściśle związane, wobec czego zastosowanie ich do oceny homogeniczności i niezmienności w czasie nie było konieczne.

Próbki uznano za wystarczająco jednorodne, jeżeli zostało spełnione kryterium:

$$S_s \leq 0,3\hat{\sigma} \quad (1)$$

gdzie:

S_s – międzypróbkowe odchylenie standardowe

$\hat{\sigma}$ - odchylenie standardowe do oceny biegłości

Próbki uznano za wystarczająco stabilne, jeżeli zostało spełnione kryterium:

$$|\bar{X} - \bar{Y}| \leq 0,3\hat{\sigma} \leq 0,3\hat{\sigma} \quad (2)$$

gdzie:

\bar{X} – średnia ogólna uzyskana w sprawdzeniu jednorodności

\bar{Y} – średnia ogólna uzyskana w sprawdzeniu stabilności

$\hat{\sigma}$ – odchylenie standardowe do oceny biegłości.

6. Ocena jednorodności i stabilności

W tabeli 2 przedstawiono wyniki potwierdzające, że materiał badawczy skroplonego gazu węglowodorowego pobrany do badań biegłości spełnia warunek $S_s \leq 0,3\hat{\sigma}$, co oznacza, że jest wystarczająco jednorodny.

Tabela 2. Skład węglowodorowy LPG oraz całkowita zawartość siarki do badania jednorodności materiału badawczego

Parametr	Metoda	Jednostka	Wartość średnia \bar{X}	Wartość S_s	Wartość $0,3\hat{\sigma}$	Warunek $S_s \leq 0,3\hat{\sigma}$
Skład węglowodorowy LPG	PN-ISO 7941:1993	% (mas/mas)				
metan			0,28	0,02	0,05	TAK

etan	PN-ISO 7941:1993/Ap. 1:2002		0,36	0,03	0,05	TAK
propan			67,54	0,10	0,11	TAK
izobutan			11,41	0,04	0,11	TAK
n-butan			19,92	0,09	0,11	TAK
izbuten*			-	-	-	-
izopentan*			-	-	-	-
Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej)	ASTM D 6667:2014	mg/kg	28,2	0,12	0,13	TAK

* zawartość danego związku w każdej próbce była taka sama i nie została uwzględniona w interpretacji statystycznej

W tabeli 3 przedstawiono wyniki potwierdzające, że materiał badawczy skroplonego gazu węglowodorowego pobrany do badań biegłości spełnia warunek $|\bar{X} - \bar{Y}| \leq 0,3\hat{\sigma} \leq 0,3\hat{\sigma}$,

co oznacza, że jest wystarczająco stabilny w czasie.

Tabela 3. Skład węglowodorowy LPG oraz całkowita zawartość siarki do badania stabilności materiału badawczego

Parametr	Metoda	Jednostka	Wartość śr rednia \bar{X}	Wartość śr rednia \bar{Y}	$ \bar{X} - \bar{Y} $	Wartość śr $0,3\hat{\sigma}$	Warunek $ \bar{X} - \bar{Y} \leq 0,3\hat{\sigma}$
----------	--------	-----------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------	------------------------------------	---

Skład węglowo-dorowy LPG							
metan	PN-ISO 7941:1993	% (mas/mas)	0,28	0,29	0,01	0,05	TAK
etan			0,36	0,41	0,05	0,05	TAK
propan	PN-ISO 7941:1993/ Ap. 1:2002		67,54	67,59	0,05	0,11	TAK
izobutan			11,41	11,37	0,04	0,11	TAK
n-butan			19,92	19,87	0,05	0,11	TAK
izobuten*			-	-	-	-	-
izopentan*			-	-	-	-	-
Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej)	ASTM D 6667:2014		mg/kg	28,2	28,1	0,10	0,13

* zawartość danego związku w każdej próbce była taka sama i nie została uwzględniona w interpretacji statystycznej

7. Statystyczna ocena osiągniętych rezultatów pobierania LPG

Wyznaczenie wartości przypisanej, niepewności wartości przypisanej, odchylenia standardowego oraz ocenę wyników badań uzyskanych przez uczestników przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normach PN-EN ISO/IEC 17043:2011 oraz ISO 13528:2005. Wartość przypisaną X^* wyznaczono jako wartość średnią z wyników uczestników z uwzględnieniem techniki minimalizującej wpływ wyników skrajnych z zastosowaniem odpornej metody statystycznej Algorytmu A według normy ISO 13528:2005. Wyliczono

niepewność wartości przypisanej u_x wg normy ISO 13528:2005 w celu ewentualnego uwzględnienia tego parametru w ocenie wyników uczestników.

Do oceny wyników badań zostało zastosowane odchylenie standardowe z wyników nadesłanych przez uczestników S^* lub odchylenie standardowe odtwarzalności S_R charakteryzujące precyzję metod znormalizowanych.

Wyniki badań uzyskane przez laboratoria zostały poddane ocenie stosując kryteria wg wskaźnika z-score lub z'-score.

- wskaźnik z-score:

$$z = \frac{x - X^*}{\hat{\sigma}} \quad (3)$$

- lub wskaźnik z'-score:

$$z' = \frac{x - X^*}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}} \quad (4)$$

gdzie:

x – wynik uczestnika

X^* – wartość przypisana

$\hat{\sigma}$ – odchylenie standardowe do oceny biegłości

u_x - niepewność standardowa wartości przypisanej.

Oszacowaną niepewność u_x wartości przypisanej X^* porównano z odchyleniem standardowym stosowanym do oceny biegłości $\hat{\sigma}$. Jeżeli nie było spełnione kryterium $u_x \leq 0,3\hat{\sigma}$ w ocenie rezultatów działania uwzględniano niepewność wyznaczenia wartości przypisanej i zamiast wskaźnika z-score, wyznaczano wskaźnik z'-score.

- $|z| \leq 2$ - wynik zadowolający
- $2 < |z| < 3$ - wynik wątpliwy
- $|z| \geq 3$ – wynik niezadowolający.

Szacowanie wartości przypisanej i odchylenia standardowego

Do wyznaczania wartości przypisanej X^* i odchylenia standardowego S^* z wyników uczestniczących laboratoriów zastosowano Algorytm A wg normy ISO 13528:2005.

Algorytm A

- 1) Wyniki uczestników uporządkowano w kolejności wzrastających wartości x_1, \dots, x_p .
- 2) Obliczono początkowe wartości X^* (średnia odporna) i S^* (odporne odchylenie standardowe):

$$X^* = I \text{ mediana } x_i I \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$S^* = 1,483 * \text{mediana } |x_i - X^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$
- 3) Obliczono współczynnik ϕ :

$$\phi = 1,5 S^*$$
- 4) Dla każdej wartości x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) obliczono X_i^* :

$$X_i^* = \begin{cases} X^* - \varphi & \text{jeżeli } x_i < X^* - \varphi \\ X^* + \varphi & \text{jeżeli } x_i > X^* + \varphi \\ x_j & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases}$$

- 5) Obliczono nowe wartości X^* i S^* .
6) Obliczenia powtarzano iteracyjnie do uzyskania zbieżności wyników.

Szacowanie niepewności wartości przypisanej

Niepewność standardową u_x wartości przypisanej X^* , obliczono zgodnie z zastosowaniem odpornej metody statystycznej wg normy ISO 13528:2005, Algorytm A wg wzoru:

$$u_x = \frac{1,25 \cdot S^*}{\sqrt{p}} \quad (5)$$

gdzie:

S^* - odporne odchylenie standardowe wyników obliczone z zastosowaniem Algorytmu A
 p - liczba uczestników.

8. Wyniki badań biegiłości

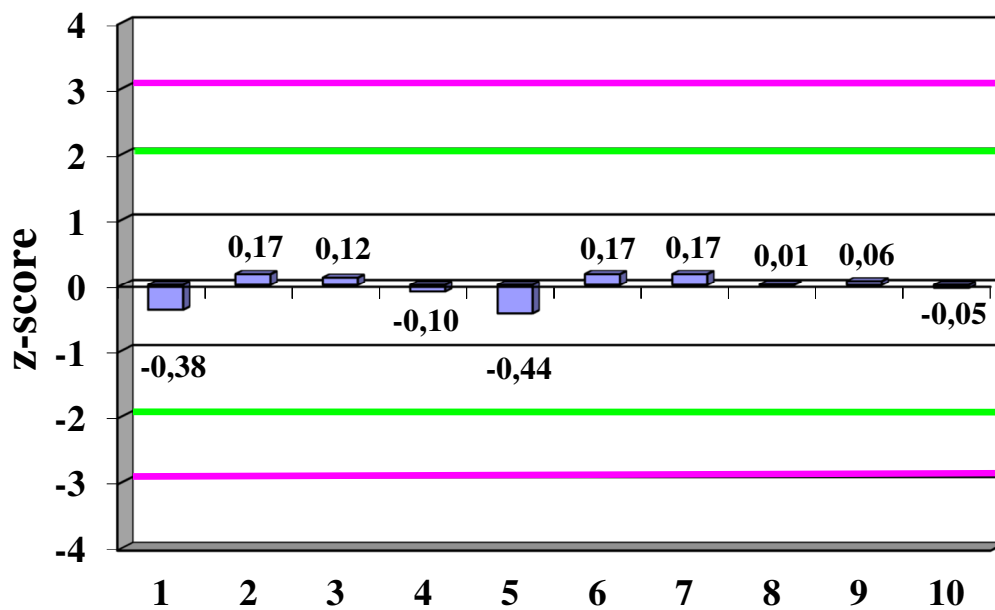
Wyniki badań biegiłości (zawartość poszczególnych węglowodorów oraz całkowitą zawartość siarki) zamieszczone w poniższej tabeli, natomiast uzyskane wartości wskaźników z-score lub z' -score przedstawiono na poszczególnych wykresach.

Tabela 4. Skład węglowodorowy LPG oraz całkowita zawartość siarki w próbkach poszczególnych uczestników badań biegiłości oznaczone w laboratorium PIMOT.

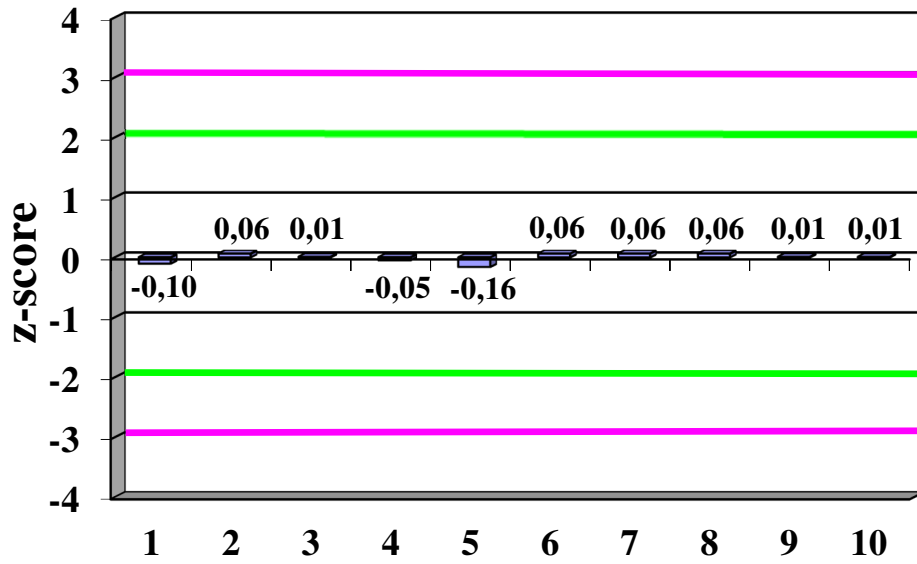
Kod laboratorium	Skład węglowodorowy LPG [% (mas/mas)] wg PN-ISO 7941:1993 I PN-ISO 7941:1993/Ap. 1:2002					Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej) [mg/kg] wg ASTM D 6667:2014
	metan	etan	propan	i-butan	n-butan	
1	0,20	0,38	67,26	11,51	20,18	27,8
2	0,30	0,41	67,68	11,34	19,80	28,1
3	0,29	0,40	67,64	11,35	19,86	29,5
4	0,25	0,39	67,45	11,43	20,02	28,5
5	0,19	0,37	67,16	11,54	20,26	28,8

6	0,30	0,41	67,71	11,34	19,78	28,4
7	0,30	0,41	67,70	11,33	19,80	29,3
8	0,27	0,43	67,31	11,48	20,06	28,3
9	0,28	0,40	67,53	11,38	19,94	27,5
10	0,26	0,40	67,59	11,60	19,68	28,5
Wartość przypisana X^*	0,27	0,40	67,52	11,40	19,93	28,4
Odchylenie standardowe S^*	0,04	0,02	0,20	0,11	0,19	0,57

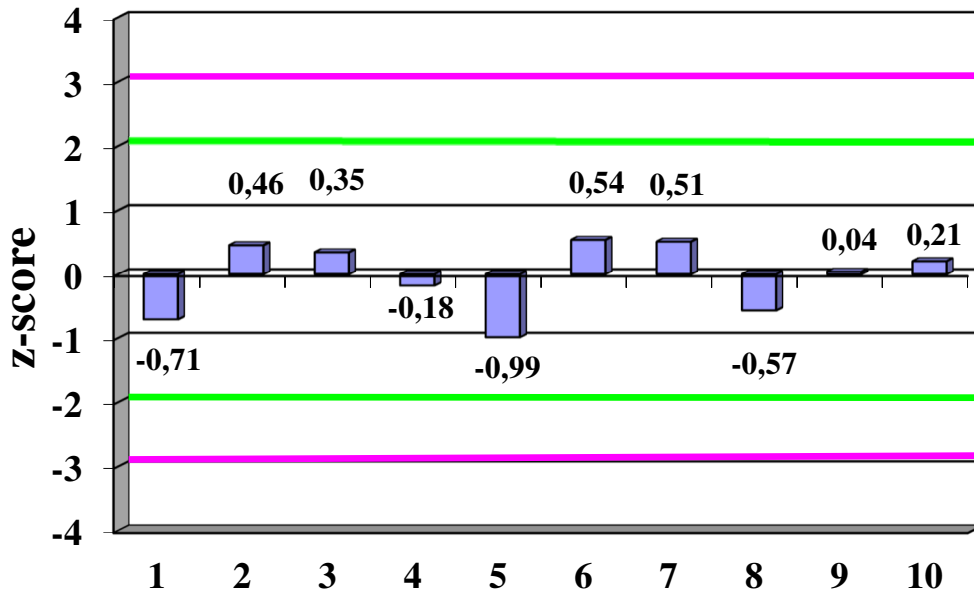
W pobranych próbkach LPG oznaczono również izobuten oraz izopentan. Ze względu na ich niską zawartość składniki te nie zostały uwzględnione w interpretacji statystycznej.



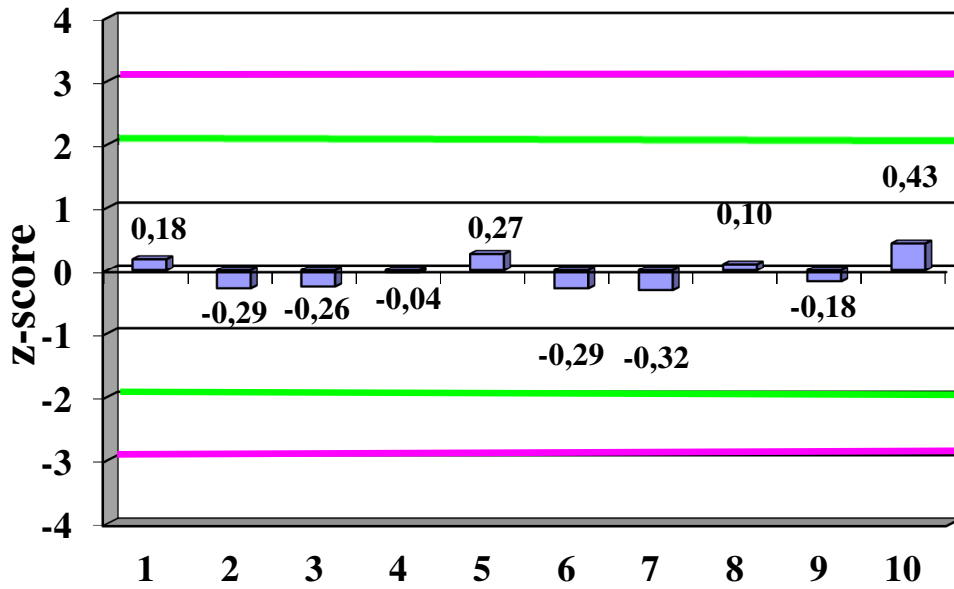
Rys. 2 Wskaźnik z-score dla metanu w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników.



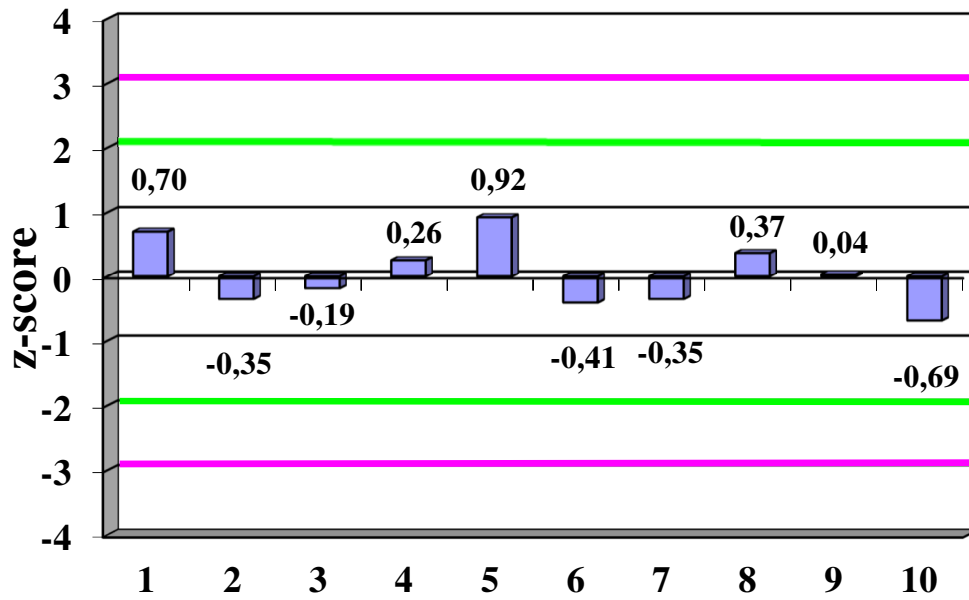
Rys. 3 Wskaźnik z-score dla etanu w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników.



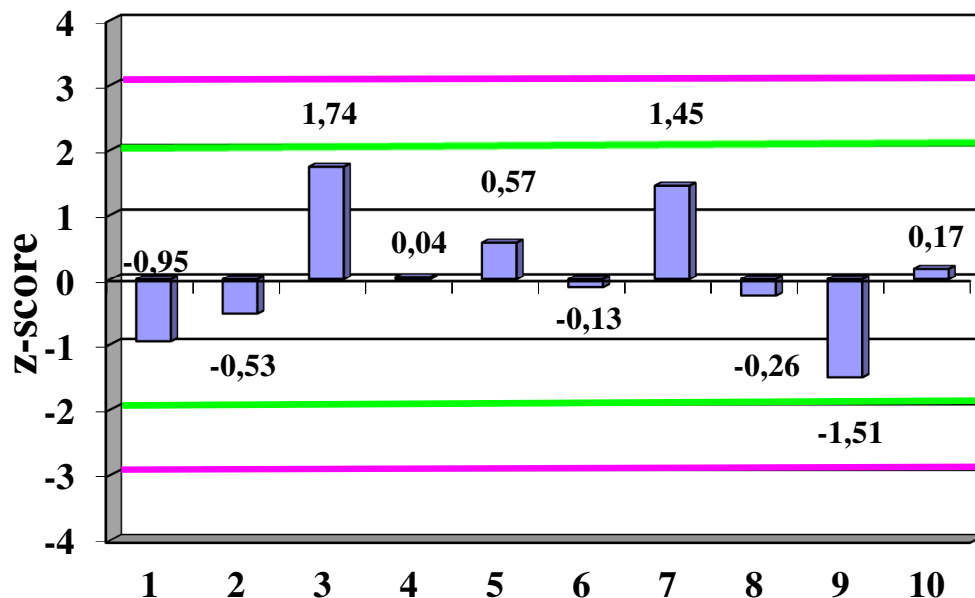
Rys. 4 Wskaźnik z-score dla propanu w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników.



Rys. 5 Wskaźnik z-score dla izobutanu w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników.



Rys. 6 Wskaźnik z-score dla n-butanu w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników.



Rys. 7 Wskaźnik z'-score dla zawartości siarki w pobranych próbkach LPG przez poszczególnych uczestników

Biorąc pod uwagę wyznaczone wskaźniki z-score oraz z'-score dla oznaczania składu węglowodorowego LPG, wg normy PN-ISO 7941:1993; PN-ISO 7941:1993/Ap. 1:2002 oraz oznaczania zawartości siarki wg normy ASTM D 6667:2014, wszyscy uczestnicy badań biegłości pobierania próbek LPG z odmierzacza wg normy zakładowej ZN/MG/CN-18:2007 uzyskali wyniki zadowalające. Żadne z laboratoriów uczestniczących w badaniach biegłości nie uzyskało wskaźników z-score lub z'-score przekraczających wartość bezwzględną na poziomie wartości 2.

9. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy pobierania próbek LPG z odmierzacza przez poszczególnych uczestników badań biegłości można stwierdzić, że jakość pobierania próbek LPG z odmierzacza jest zadowalająca i sposób pobierania poszczególnych uczestników badań biegłości nie budzi zastrzeżeń. Należy mieć na uwadze ważkość operacji pobierania, w tym wykorzystywanego wyposażenia, sposobu jego przygotowania, procedury pobierania oraz transportowania próbki, tak aby zachować reprezentatywność w odniesieniu do partii materiału. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zapisy w normie są poprawnie sformułowane, gdyż podmioty uczestniczące w badaniach rozumiały ją w sposób właściwy i jednakowy. Stwierdzono także, że przedstawiony w normie sposób pobierania próbek LPG może być stosowany do badań

jakościowych tego paliwa, gdyż uzyskano spójne wyniki, mimo że próbki LPG zostały pobrane przez różne laboratoria. Ponadto zorganizowane przez Przemysłowy Instytut Motoryzacji badania biegłości pozwoliły uzyskać przez uczestników cenną wiedzę z zakresu swoich kompetencji, wdrożyć ewentualne działania korygujące, zapobiegawcze lub procedury doskonalące. Potwierdza to konieczność organizacji następnych badań porównawczych z zakresu pobierania produktów naftowych.

Badania biegłości, opisane w niniejszym artykule, wykorzystane zostaną do przekształcania normy zakładowej ZN/MG/CN-18:2007 w polską normę. Wyniki tych badań potwierdzają, że procedura postępowania podczas pobierania jest właściwa, prowadzi do uzyskania reprezentatywnej próbki i porównywalnych wyników badań. Jest to podstawą do opracowania normy mającej status normy polskiej.

Literatura:

- [1] Bukrejewski P, Skolniak M, Frydrych J. Ocena istoty pobierania próbek LPG na postawie pierwszych w Polsce badań biegłości pobierania skroplonego gazu propan-butan (LPG) (Evaluation of the essence of sampling based on the first in Poland proficiency testing for liquefied petroleum gas (LPG) sampling). Chemik. 2013; 11.
- [2] Badania Biegłości POLLAB PETROL-GAZ 18.2015 LPG, Załącznik 3 (POLLAB PETROL-GAZ Proficiency Testing 18.2015 LPG, Appendix 3).
- [3] DA-05 Issue 5 of 17 Nov. 2011. Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości (Policy related to the participation in proficiency testing).
- [4] DAB-07 of 16 Oct. 2013 r. Akredytacja laboratoriów badawczych. Wymagania szczegółowe (Accreditation of testing laboratories. Detailed requirements).
- [5] ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [6] PN-ISO 3534-1:2009. Statystyka. Słownik i symbole. Część 1: Ogólne terminy statystyczne i terminy wykorzystywane w rachunku prawdopodobieństwa (Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: General statistical terms and terms used in probability).
- [7] PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories).
- [8] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości (Conformity assessment – General requirements for proficiency testing).
- [9] Regulation of the Minister of Economy of 31 January 2007 on the method of taking liquefied petroleum gas (LPG) samples (Dz. U. No 44 of 2007, item 279) (in Polish).
- [10] ZN/MG/CN-18:2007. Pobieranie próbek LPG z odmierzacza (Taking of LPG samples from a dispenser).