

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΜΕ HPLC

A. Φουντά και A. Χατζηγάκης

Ελληνικά Πετρέλαια, Δυλιστήρια Ασπροπύργου, Χημείο, Ασπρόπυργος 19300

e-mail: afounta@elpe.gr

Ο προσδιορισμός των τύπων αρωματικών υδρογονανθράκων (μονοαρωματικών και διαρωματικών) σε αεροπορικά καύσιμα γίνεται στο εργαστήριό μας με την τεχνική Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Επίδοσης (HPLC), με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 6379.

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας βασίζεται σε δεδομένα επαλήθευσης της μεθόδου και εσωτερικού ποιοτικού ελέγχου, στη χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και στην επίδοση του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας.

Οι υπολογισμοί των συνιστωσών της αβεβαιότητας ακολουθούν τη μεθοδολογία EURACHEM και την προσέγγιση NORDTEST.

Λέξεις-Κλειδιά: αβεβαιότητα, HPLC, αρωματικά, αεροπορικά καύσιμα

Abstract

The determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels is performed in our laboratory with the technique of High Performance Liquid Chromatography with refractive index detection, in compliance with ASTM standard method D 6379.

The evaluation of uncertainty is based on laboratory data from the verification of the method, the internal quality control, the use of certified reference materials and the performance of the lab in proficiency testing schemes.

The calculations of the uncertainty components follow the methodology of Eurachem and the guide Nordtest.

Keywords: uncertainty, HPLC, aromatics, aviation fuels

1. Εισαγωγή

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας στη μέτρηση αρωματικών στα αεροπορικά καύσιμα έγινε στα πλαίσια της διαπίστευσης της δοκιμής κατά το πρότυπο EN ISO 17025. Η φύση της δοκιμής καθιστά δυσχερή την εφαρμογή της μεθοδολογίας GUM που βασίζεται στη δημιουργία μοντέλου που λαμβάνει υπόψη τη συσχέτιση όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν τη μέτρηση. Για την απλοποίηση των σταδίων εκτίμησης της αβεβαιότητας χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία των οδηγιών Eurachem και Nordtest.

Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν:

1. εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της αβεβαιότητάς του και επιβεβαίωσή του από τα αποτελέσματα της συμμετοχής του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας.
2. εκτίμηση της πιστότητας από τα αποτελέσματα του εσωτερικού ποιοτικού ελέγχου
3. εκτίμηση της αβεβαιότητας από τις καμπύλες βαθμονόμησης του ανιχνευτή
4. εκτίμηση της αβεβαιότητας στις μετρήσεις όγκου και μάζας που αφορούν την προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος.

Υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των σταδίων 1 έως 4 και η διευρυμένη αβεβαιότητα με συντελεστή κάλυψης 2 για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

2. Μεθοδολογία

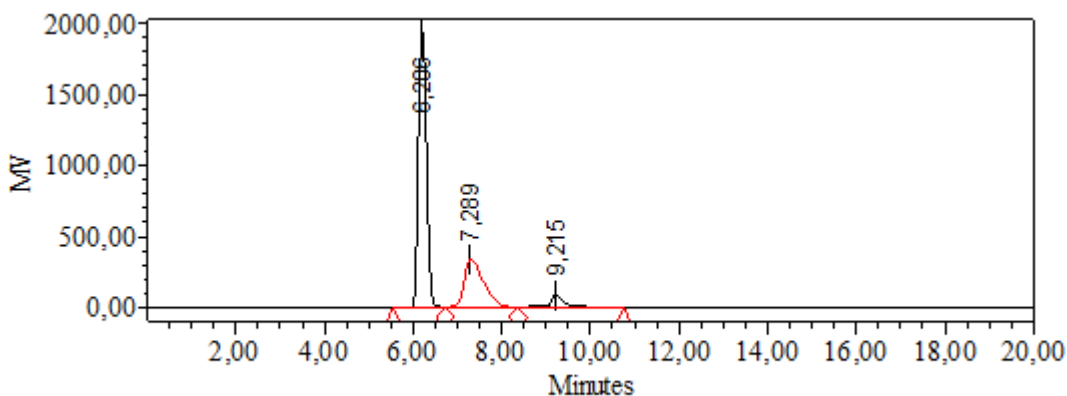
2.1 Σύνοψη της μεθόδου δοκιμής

Το δείγμα του καυσίμου αραιώνεται με επάνιο και καθορισμένος όγκος του εισάγεται στο χρωματογράφο που διαθέτει στήλη με εκλεκτικότητα για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται από τους μη-αρωματικούς σε ευδιάκριτες κορυφές σύμφωνα με την δομή του δακτυλίου, δηλ. μονοαρωματικούς MAHs και διαρωματικούς DAHs. Η ανίχνευση των συστατικών γίνεται από ανιχνευτή δείκτη διάθλασης. Το σήμα επεξεργάζεται από το λογισμικό του οργάνου και τα εμβαδά των κορυφών συγκρίνονται με εκείνα των προτύπων βαθμονόμησης για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων % m/m των MAHs και DAHs στο δείγμα.

Το άθροισμα των MAHs και DAHs αναφέρεται ως συνολικά αρωματικά (total aromatics).

Το σχήμα 1 απεικονίζει αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα αεροπορικού καυσίμου.

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στους μη-αρωματικούς υδρογονάνθρακες, η δεύτερη στους μονοαρωματικούς και η τρίτη στους διαρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 1 : Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα αεροπορικού καυσίμου

2.2 Εκτίμηση συστηματικού σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της αβεβαιότητάς του

Η μελέτη του συστηματικού σφάλματος αποτελεί μέρος της διαδικασίας επαλήθευσης της πρότυπης μεθόδου και γίνεται με τη χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς (CRM) ίδιας σύστασης με τα δείγματα ρουτίνας. Έγιναν έξι εργαστηριακές μετρήσεις και υπολογίστηκε μέση τιμή \bar{x} και η τυπική απόκλιση $S_{r,crm}$ σε συνθήκες επαναληψιμότητας. Ο πίνακας 1 συνοψίζει τα αποτελέσματα.

Πίνακας 1: Μελέτη συστηματικού σφάλματος (bias)

	MAHs	DAHs	Total Aromatics
μ			23.6
\bar{x}	20.08	3.69	23.77
$\bar{x} - \mu$			0.17
$U(crm)=2u(crm)$			0.30
$S_{r,crm}$	0.23	0.12	0.23
$S_{r,method}$	0.34	0.19	0.44
$u(bias)$			0.24
% $u(bias)$			1.0

Η αβεβαιότητα που σχετίζεται με το bias υπολογίζεται από τον τύπο

$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + u(crm)^2 + S_{r,crm}^2/n}$, όπου μ η πιστοποιημένη τιμή του CRM, bias η απόκλιση της μέσης τιμής του εργαστηρίου από την πιστοποιημένη τιμή του CRM, n ο αριθμός των εργαστηριακών μετρήσεων του CRM, U η διευρυμένη αβεβαιότητα και u η τυπική αβεβαιότητα του CRM από το πιστοποιητικό του.

Η διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής και της τιμής του CRM συγκρίνεται με την αβεβαιότητα του CRM που αναφέρεται στο πιστοποιητικό του και προκύπτει ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ της τιμής του εργαστηρίου και της πιστοποιημένης τιμής.

Στον πίνακα αναφέρονται επίσης οι τυπικές αποκλίσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας της πρότυπης μεθόδου ($S_{r,method}$) για τους δύο τύπους αρωματικών υδρογονανθράκων και για τα ολικά αρωματικά.

Το συστηματικό σφάλμα εκτιμάται επίσης από επτά συμμετοχές του εργαστηρίου σε διεργαστηριακά σχήματα, τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα από τη συμμετοχή σε διεργαστηριακά σχήματα

Έτος	Αποτέλεσμα		z-score	SD	n	% bias
	Lab	Robust mean				
2012	22.2	20.94	1.67	0.7066	23	6.8
2012	18.3	17.98	0.6	0.58	14	1.7
2012	19.2	19.59	-0.2	1.70	21	-2.1
2013	21.3	20.987	0.41	0.7714	20	1.7
2013	18.0	18.23	-0.2	1.28	23	-1.2
2013	15.7	15.68	0	0.93	24	0.11
2013	16.8	16.78	0	1.24	21	0.11
RMS $u(x_a)$				0.237		
RMS % $u(x_a)$				1.29		
RMS % bias						2.87
u(% bias)				3.2		

Η τυπική αβεβαιότητα του % bias υπολογίζεται από τον τύπο

$u(\%bias) = \sqrt{RMS(\%bias)^2 + RMS(\%u(x_a))^2}$, όπου $u(x_a) = SD/\sqrt{n}$ η τυπική αβεβαιότητα της μέσης τιμής του διεργαστηριακού και SD η τυπική απόκλιση των n εργαστηρίων που συμμετείχαν στη διεργαστηριακή δοκιμή.

2.3 Εκτίμηση της πιστότητας και της συμμετοχής της στην αβεβαιότητα από πειράματα ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας

Για τον προσδιορισμό της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας ($S_{R,lab}$) χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του εσωτερικού ποιοτικού ελέγχου για διάστημα ενός έτους. Στον πίνακα 3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 3: Τιμές ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας

	\bar{x}	$S_{R,lab} = u(R,lab)$	$S_{R,method}$	% $S_{R,lab}$
MAHs	20.4	0.8	0.70	
DAHs	3.7	0.19	0.28	
Total Aromatics	24.1	0.82	0.83	3.4

2.4 Εκτίμηση της αβεβαιότητας για μια συγκέντρωση C από την καμπύλη βαθμονόμησης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μονοαρωματικών και διαρωματικών υδρογονανθράκων γίνεται με χρήση καμπύλης βαθμονόμησης. Για την κατασκευή της καμπύλης χρησιμοποιούνται τέσσερα πρότυπα που παρασκευάζονται με ζύγιση καθαρών ουσιών σε αναλυτικό ζυγό και αραίωση με επτάνιο σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Τα πρότυπα βαθμονόμησης μετρούνται τρεις φορές και η κατασκευή της καμπύλης

γίνεται από το λογισμικό του χρωματογράφου που παρέχει την εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων) και τον συντελεστή συσχέτισης. Και για τα δύο συστατικά ο συντελεστής συσχέτισης ήταν 0,99999 .

Για την εκτίμηση της συνεισφοράς της καμπύλης βαθμονόμησης στην αβεβαιότητα χρησιμοποιείται το τυπικό σφάλμα (residual standard error) που προκύπτει από τη γραμμική συσχέτιση.

Η τυπική αβεβαιότητα, $u(C)$, για μια συγκέντρωση C δίνεται από την εξίσωση:

$$u(C) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}, \text{ όπου } b \text{ η κλίση της καμπύλης αναφοράς, } n \text{ ο αριθμός}$$

των προτύπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, m ο αριθμός των επαναλήψεων κατά τη μέτρηση του αγνώστου δείγματος, y_0 ο μέσος όρος των αποκρίσεων των επαναλήψεων του αγνώστου, \bar{y} ο μέσος όρος των αποκρίσεων των προτύπων διαλυμάτων, x_i η συγκέντρωση κάθε πρότυπου διαλύματος, \bar{x} ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων και S η τυπική απόκλιση των τιμών y που προκύπτουν από τη γραμμική συσχέτιση (standard error).

Ισχύει $n=4$, $m=1$.

Για μια τιμή $y_0=5500000$ που αντιστοιχεί σε τυπική απόκριση των μονοαρωματικών των αεροπορικών καυσίμων του διωλιστηρίου ($C_{MAH}=16\%$), προκύπτει $u(C_{MAH})=0,02$

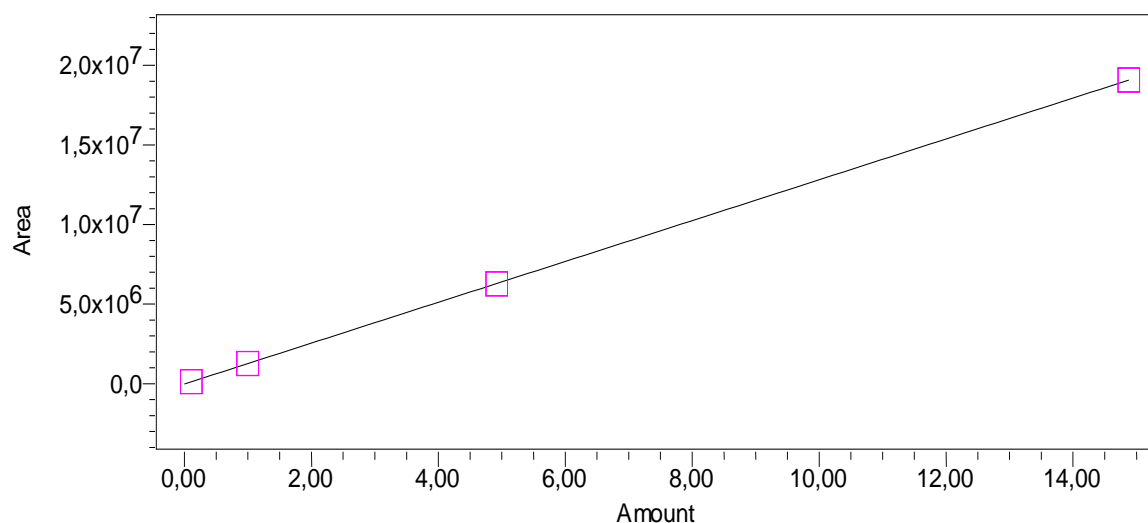
Για μια τιμή $y_0=1500000$ που αντιστοιχεί σε τυπική απόκριση των διαρωματικών ($C_{DAH}=2\%$), προκύπτει $u(C_{DAH})=0,01$.

Για τα ολικά αρωματικά ($C=18\%$), η αβεβαιότητα που προκύπτει από το συνδυασμό των παραπάνω αβεβαιοτήτων είναι 0,022 και η σχετική αβεβαιότητα 0,12%.

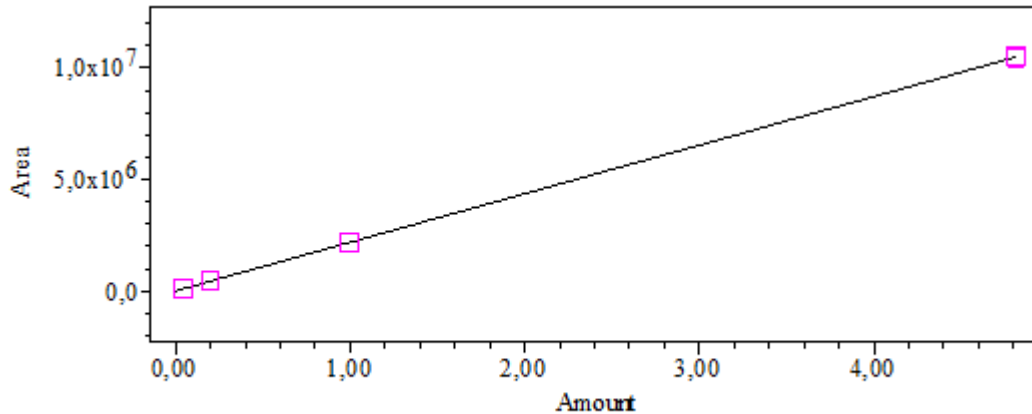
Η αβεβαιότητα στις τιμές των x που προκύπτει από την παρασκευή των προτύπων βαθμονόμησης δεν συμπεριλήφθηκε στην εκτίμηση της αβεβαιότητας της βαθμονόμησης.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι συμμετοχή της καμπύλης βαθμονόμησης στην αβεβαιότητα σε σχέση με τη συμμετοχή του συστηματικού σφάλματος και της πιστότητας δεν είναι σημαντική.

Στα σχήματα 2 και 3 απεικονίζονται οι δύο καμπύλες βαθμονόμησης.



Σχήμα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης για τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες



Σχήμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης για τους διαρωματικούς υδρογονάνθρακες

2.5 Συμμετοχή της παρασκευής του δείγματος στην αβεβαιότητα

Για την ανάλυση του δείγματος ζυγίζονται 5 g δείγματος σε αναλυτικό ζυγό και αραιώνονται με επτάνιο στα 10 ml σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Η αβεβαιότητα στη μέτρηση του όγκου υπολογίζεται από το συνδυασμό των κάτωθι συνιστωσών:

1. την αβεβαιότητα από την ανοχή που δίνει ο κατασκευαστής της ογκομετρικής φιάλης
2. την αβεβαιότητα από τη διακύμανση κατά το γέμισμα μέχρι τη χαραγή (εκφρασμένη ως τυπική απόκλιση από μελέτες επαναληψιμότητας)
3. την αβεβαιότητα λόγω διαφοράς θερμοκρασίας του εργαστηρίου από τη θερμοκρασία των 20° C.

Η συνολική τυπική αβεβαιότητα στον όγκο των 10 ml είναι: $u(V)=0.03$ ml και η σχετική αβεβαιότητα 0.3%.

Η συμμετοχή της αβεβαιότητας στη μέτρηση της μάζας κρίνεται αμελητέα.

2.6 Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας

Η συνδυασμένη σχετική τυπική αβεβαιότητα u για μια συγκέντρωση C δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{u}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{bias})}{C_{\text{CRM}}}\right)^2 + (\text{rel } S_{R, \text{Lab}})^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{U(\text{Cal})}{C}\right)^2}$$

όπου $u(\text{bias})$ η αβεβαιότητα του συστηματικού σφάλματος από την ανάλυση του CRM συγκέντρωσης C_{CRM} , $S_{R, \text{Lab}}$ η αβεβαιότητα από τα πειράματα ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, $u(V)$ η συνολική τυπική αβεβαιότητα στον όγκο V των 10 ml κατά την προετοιμασία του μετρούμενου δείγματος και $u(\text{Cal})$ η αβεβαιότητα από τις καμπύλες βαθμονόμησης.

Η συμμετοχή όλων των συνιστωσών της αβεβαιότητας στη συνολική αβεβαιότητα συνοψίζεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Συνιστώσες της αβεβαιότητας

	Total Aromatics
% u(R_{lab})	3.4
% u(bias)	1.0
% u(Cal)	0.1
% u(V)	0.3
% u(combined)	3.6
%U (k=2)	7.2

Η διευρυμένη αβεβαιότητα δίνεται από τη σχέση $U=2u(\text{combined})$, όπου 2 ο συντελεστής κάλυψης για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

Ο πίνακας δείχνει ότι οι κυριότερες συνιστώσες της αβεβαιότητας είναι η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα και τα συστηματικά σφάλματα (bias).

Τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών δοκιμών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επαλήθευση της εκτίμησης της αβεβαιότητας από το εργαστήριο. Αυτό γίνεται με τον υπολογισμό των παραμέτρων ζέτα και E_n που ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2} \quad \text{και} \quad E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2}$$

όπου x και x_a το αποτέλεσμα του εργαστηρίου και η αποδιδόμενη τιμή του διεργαστηριακού, $u(x)$ και $u(x_a)$ η τυπική αβεβαιότητα του εργαστηρίου και του διεργαστηριακού αντίστοιχα.

Εάν το ζέτα κυμαίνεται μεταξύ -2 και 2 και ο αριθμός E_n μεταξύ -1 και 1, η εκτιμώμενη αβεβαιότητα κρίνεται ικανοποιητική. Τα αποτελέσματα του πίνακα 2 που απεικονίζουν την επίδοση του εργαστηρίου, δείχνουν ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, η εκτιμώμενη αβεβαιότητα είναι ικανοποιητική.

3. Συμπεράσματα

Η εκτίμηση των κυριότερων συνιστωσών της αβεβαιότητας στον προσδιορισμό των αρωματικών σε καύσιμα αεροπορίας βασίστηκε στην εμπειρική προσέγγιση σύμφωνα με τους οδηγούς EURACHEM και NORDTEST. Χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα από την εσωτερική επαλήθευση της πρότυπης μεθόδου και τον εσωτερικό ποιοτικό έλεγχο. Τα αποτελέσματα από τη συμμετοχή του εργαστηρίου σε διεργαστηριακά σχήματα δοκιμών ικανότητας δείχνουν ότι η αβεβαιότητα εκτιμήθηκε ρεαλιστικά.

4. Βιβλιογραφία

1. ASTM Standards, D 6379-11, Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Aviation Fuels and Petroleum Distillates-High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection, Annual Book of ASTM Standards, Section 5, Vol. 5.03
2. EURACHEM/CITAC QUIDE, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition (2012)
3. EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, EUROLAB (2007)
4. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO (1995).
5. ISO/IEC 17025:2005. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, ISO (2005).
6. NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, NORDTEST, ed. 3.1(2012)