

# ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο  
Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών  
Πολυτεχνειούπολη, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα  
e-mail: dtheodoro@teemail.gr

## Περίληψη

Η αξιολόγηση της συμμόρφωσης ενός προϊόντος ως προς συγκεκριμένες προδιαγραφές θα πρέπει να γίνεται με μεθοδολογίες που παρέχουν επαρκή εμπιστοσύνη ότι το υπό εξέταση προϊόν πληροί (ή όχι) αυτές τις προδιαγραφές, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο των εσφαλμένων αποφάσεων, οι οποίες συχνά έχουν οικονομικές και άλλες επιπτώσεις. Ειδικά, όταν η αξιολόγηση βασίζεται σε εργαστηριακές μετρήσεις, η διαδικασία της αξιολόγησης της συμμόρφωσης θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη ότι καμία μέτρηση δεν είναι 100% ακριβής, καθώς η πραγματική τιμή κάθε μετρούμενου μεγέθους και τυχόν σφάλματα που σχετίζονται με τη μέτρηση δεν μπορούν να είναι γνωστά. Ιδιαίτερα, όταν το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι κοντά στο όριο κάποιας προδιαγραφής, μόνο με τη χρήση της θεωρίας πιθανοτήτων και καταλλήλων κανόνων απόφασης μπορεί κανείς να έχει τον έλεγχο επί της πιθανότητας να λάβει μια λανθασμένη απόφαση (ρίσκο).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αξιολόγηση της συμμόρφωσης ενός προϊόντος (καυσίμου) που βασίζεται σε εργαστηριακές μετρήσεις. Με στόχο να υποστηρίξουν αξιόπιστες αποφάσεις σχετικά με την αξιολόγηση της συμμόρφωσης των καυσίμων, εφαρμόζονται δύο διαθέσιμες προσεγγίσεις: 1. Με χρήση δεδομένων πιστότητας μεθόδων (ISO 4259), 2. Με χρήση εκτιμήσεων αβεβαιότητας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων 769 δειγμάτων ντήζελ κίνησης από αντίστοιχο αριθμό πρατηρίων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η σύγκριση των διαφορετικών προσεγγίσεων ορισμού κανόνων απόφασης για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης τους σε σχέση με το νομοθετικό όριο των  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Χρησιμοποιώντας κανόνες λήψης αποφάσεων που βασίζονται στη χρήση ζωνών προστασίας (guard bands) πάνω ή κάτω από το όριο της προδιαγραφής οδηγούμαστε σε αριθμό μη συμμορφούμενων δειγμάτων είτε μικρότερο («ελαστική» αποδοχή / relaxed acceptance) είτε μεγαλύτερο («αυστηρή» αποδοχή / guarded acceptance) σε σχέση με τη μη χρήση ζωνών. Ο ακριβής αριθμός των μη συμμορφούμενων αποτελεσμάτων εξαρτάται από το επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης και τον αριθμό επαναληπτικών εργαστηριακών μετρήσεων.

*Λέξεις-Κλειδιά: Καύσιμα, Αβεβαιότητα, Αξιολόγηση συμμόρφωσης, Δεδομένα επίδοσης μεθόδων*

---

Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.  
ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

## Abstract

Evaluation of conformity with specified requirements should provide adequate confidence that the product under test fulfills (or not) these requirements, minimizing the risk of incorrect decisions, which often have financial consequences. As no measurement is exact, the true value of any measured quantity or any errors associated with the measurement cannot be known exactly and the measurement result is actually only an estimate. This estimate should be accompanied by an uncertainty statement or a coverage interval, which summarizes the knowledge of the possible values of the measured quantity. Therefore, the assessment of conformity with specified requirements, especially when the measurement result is close to a specification limit, is closely related to the probability density function of the measurement data and should be approached using the probability theory. In these cases, appropriate decision rules may permit a control over the probability of taking the wrong decision.

The conformity assessment of automotive fuel samples against specifications set by EU directives and listed in EN 590 (for automotive diesel) and EN 228 (for unleaded petrol), is presented in this work. Two approaches for defining decision rules, utilizing the concept of guard bands, are presented, based on uncertainty estimates using either standard method precision data (ISO 4259 approach) or within laboratory precision data (intermediate precision approach). Under the ISO 4259 approach, acceptance limits for guarded acceptance and guarded rejection for 95% and 99% confidence levels were calculated. Moreover, the results of the analyses of 769 diesel fuel samples for the determination of sulfur mass concentration were used to highlight the differences in the resulting number of non-conforming results when using different approaches for defining guard bands, different levels of confidence or different number of replicate measurements. As the ISO 4259 approach employs “wider” guard bands compared to the intermediate precision approach, it leads to considerable more non-compliant results in the case of guarded acceptance and less non-compliant results in the case guarded rejection. The guard bands defined under the intermediate precision approach offer safer decision rules because of the fact that they use uncertainty estimates which represent the “true” dispersion of the values of the measurand (sulfur mass concentration). On the other hand the ISO 4259 approach may result in large number of samples classified incorrectly as compliant or non-compliant. Nevertheless, this approach may be useful for end users of fuel sample analysis results when uncertainty estimates are not available.

*Keywords: Fuels, Uncertainty, Conformity assessment, Method precision data*

## 1. Εισαγωγή - Αξιολόγηση της συμμόρφωσης

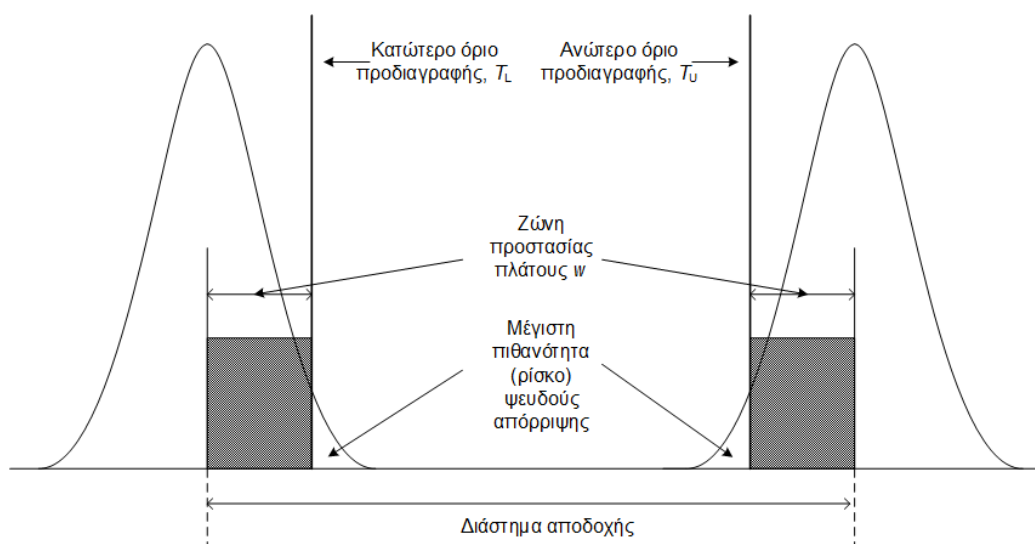
Ένα μετρούμενο μέγεθος  $Y$  μπορεί πάντα να περιγραφεί από μία κατανομή πιθανοτήτων, η οποία είναι αντιπροσωπευτική και συμβατή με τον βαθμό γνώσης του μεγέθους. Η καλύτερη εκτίμηση  $y$  για το μέγεθος προκύπτει από την αναμενόμενη τιμή (expectation)  $E[Y]$  της κατανομής, ενώ η αβεβαιότητα της εκτιμάται από την τυπική απόκλιση της κατανομής ως  $u^2(y) = \text{Var}[Y]$ , όπου  $\text{Var}[Y]$  είναι η διακύμανσή (variance) της. Συχνά, στις

---

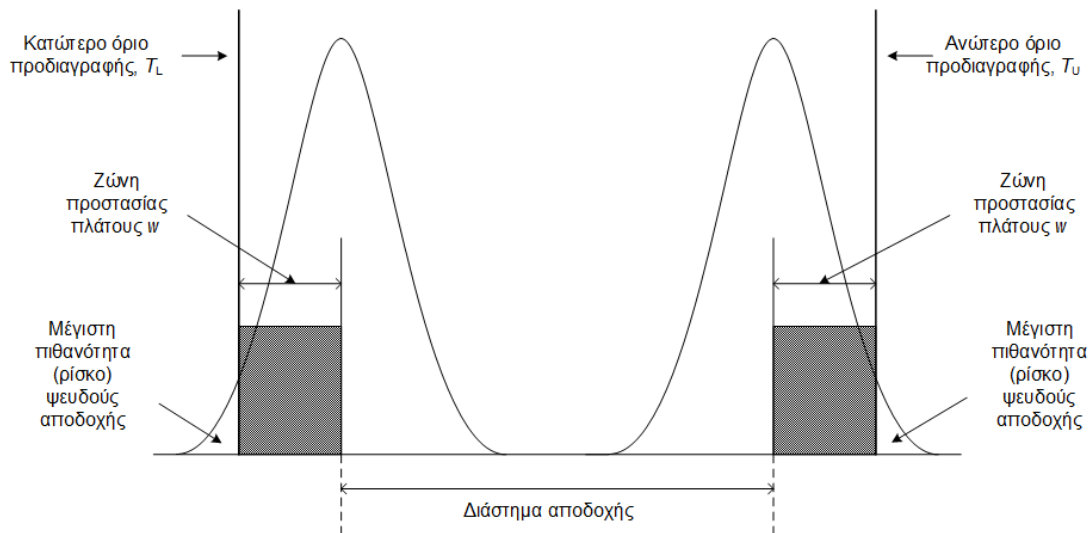
Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.  
ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

εργαστηριακές μετρήσεις οι αναμενόμενες τιμές ενός μετρούμενου μεγέθους περιγράφονται με την κανονική κατανομή (Gaussian distribution). Έτσι, έχοντας ως δεδομένα το αποτέλεσμα της μέτρησης και την πιθανή διακύμανση των τιμών (αβεβαιότητα) μπορεί κανείς να υπολογίσει την πιθανότητα η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους να είναι πάνω ή κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται και η πιθανότητα ψευδούς αποδοχής ή ψευδούς απόρριψης ενός προϊόντος σε σχέση με κάποια προδιαγραφή (Rossi and Crenna 2006, JCGM 2012).

Προϋπόθεση για την εφαρμογή των παραπάνω αποτελεί η χρήση κάποιου κανόνα απόφασης ο οποίος θα πρέπει να έχει συμφωνηθεί ή κοινοποιηθεί στους χρήστες των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Οι κανόνες απόφασης συνήθως ορίζουν μια ζώνη προστασίας πάνω ή κάτω από το όριο μιας προδιαγραφής μετατρέποντας το διάστημα αποδοχής ενός προϊόντος είτε σε περισσότερο αυστηρό είτε σε περισσότερο ελαστικό σε σχέση με το διάστημα που ορίζεται από τα όρια των προδιαγραφών. Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται περιπτώσεις ελαστικότερων ή αυστηρότερων διαστημάτων αποδοχής και απεικονίζονται οι μέγιστες πιθανότητες λήψης λανθασμένης απόφασης (ψευδούς απόρριψης ή ψευδούς αποδοχής) (Ellison and Williams 2007, Weitzel and Johnson 2012).



**Σχήμα 1:** Απεικόνιση μέγιστης πιθανότητας ψευδούς απόρριψης ενός προϊόντος του οποίου η μέτρηση συγκρίνεται με το άνω ή το κάτω όριο συγκεκριμένης προδιαγραφής στην περίπτωση «ελαστικής» αποδοχής (relaxed acceptance).



**Σχήμα 2:** Απεικόνιση μέγιστης πιθανότητας ψευδούς αποδοχής ενός προϊόντος του οποίου η μέτρηση συγκρίνεται με το άνω ή το κάτω όριο συγκεκριμένης προδιαγραφής στην περίπτωση «αυστηρής» αποδοχής (stringent acceptance).

Οι πιθανότητες ψευδούς αποδοχής ή ψευδούς απόρριψης ενός προϊόντος σχετίζονται με τα σφάλματα Τύπου I και Τύπου II. Στα σφάλματα Τύπου I, συμμορφούμενα προϊόντα εσφαλμένα απορρίπτονται. Η ελαχιστοποίηση των σφάλματων Τύπου I κατά την αξιολόγηση της συμμόρφωσης σημαίνει ελαχιστοποίηση της πιθανότητας η πραγματική τιμή της μετρούμενης παραμέτρου να βρίσκεται εντός των προδιαγραφών όταν το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι έξω από τα όρια προδιαγραφής. Από την άλλη πλευρά, στα σφάλματα Τύπου II, μη συμμορφούμενα προϊόντα εσφαλμένα γίνονται αποδεκτά. Η ελαχιστοποίηση των σφάλματων Τύπου II κατά την αξιολόγηση της συμμόρφωσης σημαίνει ελαχιστοποίηση της πιθανότητας η πραγματική τιμή της μετρούμενης παραμέτρου να βρίσκεται εκτός των προδιαγραφών, όταν το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι μέσα στα όρια προδιαγραφής (Desimoni and Brunetti 2011, Pendrill 2008).

## 2. Μεθοδολογίες αξιολόγησης της συμμόρφωσης των καυσίμων

### 2.1 Αξιολόγηση συμμόρφωσης με χρήση δεδομένων πιστότητας μεθόδων (ISO 4259)

Τα καύσιμα αγοράζονται και πωλούνται, σύμφωνα με συγκεκριμένες προδιαγραφές και όρους πώλησης, ενώ συχνά γίνεται και αναφορά στις μεθόδους δοκιμών που πρέπει να χρησιμοποιούνται σε περίπτωση επίλυσης διαφορών πωλητή – αγοραστή για θέματα ποιότητας. Για παράδειγμα, η νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα καύσιμα αυτοκινήτων, που υιοθετεί τις απαιτήσεις που αναφέρονται στα πρότυπα EN 590 (2009) και EN 228 (2008), κάνει αναφορά στο πρότυπο ISO 4259 (2006) για την επίλυση διαφορών. Το πρότυπο ISO 4259 περιγράφει μια μεθοδολογία σύμφωνα με την οποία το αποτέλεσμα μια δοκιμής μπορεί να συνδυαστεί με τα δεδομένα πιστότητας της μεθόδου

δοκιμής (όρια επαναληψιμότητας  $r$ , όρια αναπαραγωγιμότητας  $R$ ), προκειμένου να αποφασιστεί κατά πόσον ένα δείγμα καυσίμου πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές. Οι προμηθευτές και οι αποδέκτες των προϊόντων καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιήσουν τις πληροφορίες που περιλαμβάνονται στο πρότυπο ISO 4259 για να αξιολογήσουν την ποιότητά τους βασιζόμενοι σε μία ή περισσότερες εργαστηριακές μετρήσεις. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μαθηματικές εκφράσεις για τον υπολογισμό ελαστικότερων ή αυστηρότερων ορίων αποδοχής σύμφωνα με όσα προβλέπονται στο ISO 4259.

**Πίνακας 1:** Εξισώσεις για τον υπολογισμό ορίων αποδοχής για 95% και 99% επίπεδα εμπιστοσύνης σύμφωνα με το ISO 4259.

	Όρια αποδοχής κατά την παραλαβή καυσίμων («αυστηρή» αποδοχή)		Όρια αποδοχής κατά τον επίσημο έλεγχο καυσίμων («ελαστική» αποδοχή)	
	95% επίπεδο εμπιστοσύνης	99% επίπεδο εμπιστοσύνης	95% επίπεδο εμπιστοσύνης	99% επίπεδο εμπιστοσύνης
<b>Κατώτερο όριο</b>	$T_L + 0,59R$	$T_L + 0,83R$	$T_L - 0,59R$	$T_L - 0,83R$
<b>Ανώτερο όριο</b>	$T_U - 0,59R$	$T_U - 0,83R$	$T_U + 0,59R$	$T_U + 0,83R$

Οι εκφράσεις του παραπάνω πίνακα εφαρμόζονται στην περίπτωση αποτελεσμάτων από μεμονωμένες μετρήσεις. Σε περίπτωση αποτελεσμάτων που προκύπτουν ως μέσος όρος πολλαπλών ( $k$ ) μετρήσεων, το όριο αναπαραγωγιμότητας  $R$  πρέπει να αντικατασταθεί από το:

$$R_1 = \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{k}\right)} \quad (1)$$

Με βάση τις εκφράσεις του Πίνακα 1 υπολογίστηκαν όρια απόφασης για όλες τις παραμέτρους που περιγράφονται στα πρότυπα EN 228 (αμόλυβδη βενζίνη) και EN 590 (ντήζελ κίνησης) (βλ Πίνακα 2). Στα πρότυπα αυτά καθορίζονται τόσο οι προδιαγραφές όσο και οι πρότυπες μέθοδοι δοκιμών σύμφωνα με τις οποίες θα πρέπει τα καύσιμα να ελέγχονται. Από τα κείμενα των προτύπων μεθόδων ελήφθησαν τα δεδομένα πιστότητας που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ορίων αποδοχής. Στο Σχήμα 3 φαίνονται ενδεικτικά αποτελέσματα υπολογισμών ορίων απόφασης για παραμέτρους που περιγράφονται στα πρότυπα EN 228 (αμόλυβδη βενζίνη) και EN 590 (ντήζελ κίνησης). Πίνακες που περιλαμβάνουν αποτελέσματα για όλες τις παραμέτρους έχουν δημοσιευθεί από τους Theodorou and Zannikos (2014).

**Πίνακας 2:** Ιδιότητες καυσίμων αυτοκινήτων για τις οποίες έχουν καθοριστεί προδιαγραφές βάσει των EN 590 και EN 228.

Ιδιότητες ντίζελ κίνησης - EN 590	Ιδιότητες αμόλυβδης βενζίνης - EN 228
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Αριθμός κετανίου</li> <li>○ Δείκτης κετανίου</li> <li>○ Πυκνότητα στους 15 °C</li> <li>○ Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε θείο</li> <li>○ Σημείο ανάφλεξης</li> <li>○ Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε τέφρα</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε νερό</li> <li>○ Αιωρούμενα σωματίδια</li> <li>○ Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3 ώρες σε 50 °C)</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε FAME</li> <li>○ Αντοχή στην οξείδωση</li> <li>○ Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου στους 60°C</li> <li>○ Ιξώδες στους 40°C</li> <li>○ Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου</li> <li>○ Απόσταξη               <ul style="list-style-type: none"> <li>- % συμπύκνωμα στους 250 °C</li> <li>- % συμπύκνωμα στους 550 °C</li> <li>- συμπύκνωμα 95% (v/v) στους</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Ερευνητικός αριθμός οκτανίου, RON</li> <li>○ Αριθμός οκτανίου κινητήρα, MON</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε μόλυβδο</li> <li>○ Πυκνότητα (στοις 15°C)</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε θείο</li> <li>○ Αντοχή στην οξείδωση</li> <li>○ Περιεχόμενα κοιμιώδη</li> <li>○ Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3 ώρες σε 50 °C)</li> <li>○ Ανάλυση υδρογονανθράκων               <ul style="list-style-type: none"> <li>- ολεφίνες</li> <li>- αρωματικές ενώσεις</li> </ul> </li> <li>○ Περιεκτικότητα σε βενζόλιο</li> <li>○ Περιεκτικότητα σε οξυγόνο</li> <li>○ Τάση ατμών (DVPE)</li> <li>○ Δείκτης ατμόφραξης (VLI)</li> <li>○ Οξυγονούχες ενώσεις:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- μεθανόλη</li> <li>- αιθανόλη</li> <li>- ισοπροπυλική αλκοόλη</li> <li>- ισοβουτυλική αλκοόλη</li> <li>- τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη</li> <li>- αιθέρες (με 5 ή περισσότερα άτομα C)</li> <li>- άλλες οξυγονούχες ενώσεις</li> </ul> </li> <li>○ Απόσταξη:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- % απόσταγμα στους 70 °C</li> <li>- % απόσταγμα στους 100 °C</li> <li>- % απόσταγμα στους 150 °C</li> <li>- τελικό σημείο βρασμού (FBP)</li> </ul> </li> </ul>

Property	Units	Limits (EN 590)		Test method	Method reproducibility limit at:	Acceptance limits when receiving fuel (guarded acceptance)				Acceptance limits when officially assessing fuel conformity (guarded rejection)				
		min	max			95% confidence level		99% confidence level		95% confidence level		99% confidence level		
						min	max	min	max	min	max	min	max	
Cetane number *		51	-	ISO 5165:1998 EN 15195:2007	4.2 3.2	-	53 53	-	54 54	-	49 49	-	48 48	
Cetane index <sup>b</sup>		46	-	ISO 4264:2007		not applicable								
Density at 15 °C *	kg/m <sup>3</sup>	820	845	ISO 3675:1998 ISO 12185:1996	1.2 0.5	1.2 0.5	820.7 820.3	844.3 844.7	821.0 820.4	844.0 844.6	819.3 819.7	845.7 845.3	819.0 819.6	846.0 845.4
Polycyclic aromatic hydrocarbons <sup>a,c</sup>	%(m/m)	-	11	EN 12916:2006	-	0.80	-	10.5	-	10.3	-	11.5	-	11.7
Sulfur content *	mg/kg		10	ISO 20846:2011	-	2.24	-	8.7	-	8.1	-	11.3	-	11.9

automotive diesel  
EN 590

Property	Units	Limits (EN 228)		Test method	Method reproducibility limit at:	Acceptance limits when receiving fuel (guarded acceptance)				Acceptance limits when officially assessing fuel conformity (guarded rejection)				
		min	max			95% confidence level		99% confidence level		95% confidence level		99% confidence level		
						min	max	min	max	min	max	min	max	
Research Octane Number, RON *	-	95	-	ISO 5164:2005	0.7	-	95.4	-	95.6	-	94.6	-	94.4	-
Motor Octane Number, MON *	-	85	-	ISO 5163:2005	0.9	-	85.5	-	85.7	-	84.5	-	84.3	-
Lead content *	mg/l	-	5	EN 237:2004	-	0.62	-	4.6	-	4.5	-	5.4	-	5.5
Density (at 15°C)	kg/m <sup>3</sup>	720	775	ISO 3675:1998 ISO 12185:1996	-	1.2 0.5	-	774.3 774.7	-	774.0 774.6	-	775.7 775.3	-	776.0 775.4
Sulfur content *	mg/kg	-	10	ISO 20846:2011	-	2.71	-	8.4	-	7.8	-	11.6	-	12.2

**Σχήμα 3:** Ενδεικτικά αποτελέσματα υπολογισμών ορίων απόφασης παραμέτρους που περιγράφονται στα πρότυπα EN 228 (αμόλυβδη βενζίνη) και EN 590 (ντίζελ κίνησης).

Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.  
ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

## 2.2 Αξιολόγηση συμμόρφωσης με χρήση εκτίμησης αβεβαιότητας

Η Οδηγία EURACHEM/CITAC “Use of uncertainty information in compliance assessment” (Ellison and Williams, 2007) περιγράφει τη χρήση των κανόνων απόφασης για τον καθορισμό ορίων αποδοχής και απόρριψης λαμβάνοντας υπόψη και την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Έτσι, ενώ το πρότυπο ISO 4259 καθορίζει ζώνες προστασίας πάνω ή κάτω από τα όρια προδιαγραφής χρησιμοποιώντας αποκλειστικά δεδομένα πιστότητας των προτύπων μεθόδων δοκιμών, η Οδηγία της EURACHEM / CITAC είναι πιο γενική στην εφαρμογή της και καθορίζει τις ζώνες προστασίας χρησιμοποιώντας τις εκτιμήσεις της αβεβαιότητας των μετρήσεων (Williams, 2008). Συγκεκριμένα το πλάτος της ζώνης προστασίας ορίζεται ως ένα πολλαπλάσιο της τυπικής (συνδυασμένης) αβεβαιότητας,  $u$ , ανάλογα με το επίπεδο εμπιστοσύνης που έχει επιλεγεί και το οποίο στην πράξη εκφράζει τη μέγιστη πιθανότητα λήψης λανθασμένης απόφασης (ψευδούς αποδοχής ή ψευδούς απόρριψης).

Η τυπική αβεβαιότητα που θα χρησιμοποιηθεί, ιδανικά θα πρέπει να περιλαμβάνει τόσο την αβεβαιότητα της αναλυτικής διαδικασίας,  $u_{\text{analysis}}$ , όσο και την αβεβαιότητα λόγω δειγματοληψίας,  $u_{\text{sampling}}$ . Στην περίπτωση αποτελέσματος που δίνεται ως μέσος όρος πολλαπλών ( $k$ ) μετρήσεων η συνολική τυπική αβεβαιότητα δίνεται από τη σχέση:

$$u = \sqrt{u_{\text{sampling}}^2 + \left(\frac{u_{\text{analysis}}}{\sqrt{k}}\right)^2} \quad (2)$$

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μαθηματικές εκφράσεις για τον υπολογισμό ελαστικότερων ή αυστηρότερων ορίων αποδοχής λαμβάνοντας υπόψη εκτιμήσεις αβεβαιοτήτων.

**Πίνακας 3:** Εξισώσεις για τον υπολογισμό ορίων αποδοχής για 95% και 99% επίπεδα εμπιστοσύνης, λαμβάνοντας υπόψη εκτιμήσεις αβεβαιοτήτων.

	Όρια αποδοχής κατά την παραλαβή καυσίμων («αυστηρή» αποδοχή)		Όρια αποδοχής κατά τον επίσημο έλεγχο καυσίμων («ελαστική» αποδοχή)	
	95% επίπεδο εμπιστοσύνης	99% επίπεδο εμπιστοσύνης	95% επίπεδο εμπιστοσύνης	99% επίπεδο εμπιστοσύνης
<b>Κατώτερο όριο</b>	$T_L + 1,64u$	$T_L + 2,33u$	$T_L - 1,64u$	$T_L - 2,33u$
<b>Ανώτερο όριο</b>	$T_U - 1,64u$	$T_U - 2,33u$	$T_U + 1,64u$	$T_U + 2,33u$

### 3. Εφαρμογή και σύγκριση μεθοδολογιών αξιολόγησης της συμμόρφωσης

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων 769 δειγμάτων ντήζελ κίνησης από αντίστοιχο αριθμό πρατηρίων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η σύγκριση των διαφορετικών προσεγγίσεων σχετικά με τον ορισμό κανόνων απόφασης για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης τους σε σχέση με το νομοθετικό όριο των  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Για την εφαρμογή της προσέγγισης αξιολόγησης της συμμόρφωσης με χρήση δεδομένων πιστότητας (ISO 4259), χρησιμοποιήθηκαν τιμές ορίων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας, από την πρότυπη μέθοδο ISO 20846 (2011). Για την εφαρμογή της προσέγγισης αξιολόγησης της συμμόρφωσης με χρήση της αβεβαιότητας, χρησιμοποιήθηκαν τιμές για την αβεβαιότητα της μέτρησης του θείου οι οποίες εκτιμήθηκαν μέσω ενός ισορροπημένου πειραματικού σχεδίου και χρήση ανθεκτικής ANOVA (εμπειρική μέθοδος), βάσει και των όσων περιγράφονται από τους Theodorou et. al. (2013).

Αν δεν γίνει χρήση ειδικών κανόνων απόφασης και τα αποτελέσματα συγκριθούν απλά με το νομοθετικό όριο (μηδενική ζώνη προστασίας), τότε 47 δείγματα (6,1%) θεωρούνται μη συμμορφούμενα. Χρησιμοποιώντας κανόνες λήψης αποφάσεων που βασίζονται στη χρήση ζωνών προστασίας πάνω ή κάτω από το όριο της προδιαγραφής οδηγούμαστε σε αριθμό μη συμμορφούμενων δειγμάτων είτε μικρότερο («ελαστική» αποδοχή) είτε μεγαλύτερο («αυστηρή» αποδοχή). Ο ακριβής αριθμός των μη συμμορφούμενων αποτελεσμάτων εξαρτάται από το επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης και τον αριθμό επαναληπτικών εργαστηριακών μετρήσεων.

Δεδομένου ότι η προσέγγιση του ISO 4259 χρησιμοποιεί «ευρύτερες» ζώνες προστασίας σε σχέση με την προσέγγιση που κάνει χρήση εκτιμήσεων αβεβαιότητας, καταλήγει σε αυξημένο αριθμό μη συμμορφούμενων αποτελεσμάτων στην περίπτωση της «αυστηρής» αποδοχής και σε μειωμένο αριθμό μη συμμορφούμενων αποτελεσμάτων στην περίπτωση της «ελαστικής» αποδοχής. Οι ζώνες προστασίας που ορίζονται λαμβάνοντας υπόψη τις εκτιμήσεις αβεβαιότητας προσφέρουν ασφαλέστερους κανόνες λήψης αποφάσεων, λόγω του γεγονότος ότι οι εκτιμήσεις αβεβαιότητας αντιπροσωπεύουν την «αληθινή» διασπορά των τιμών του μετρούμενου μεγέθους (περιεκτικότητα σε θείο). Οι διαφορές των δύο προσεγγίσεων ορισμού ζωνών προστασίας και ορίων αποδοχής αλλά και η επίδραση του αριθμού των επαναληπτικών μετρήσεων είναι ιδιαίτερα σημαντικές στην περίπτωση της «αυστηρής» αποδοχής όπου το όριο απόφασης βρίσκεται χαμηλότερα του ορίου της προδιαγραφής σε μια περιοχή όπου συσσωρεύονται αρκετά αποτελέσματα μετρήσεων. Στους Πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή όλων των προσεγγίσεων.



**Πίνακας 4:** Πλάτη ζωνών προστασίας, όρια αποδοχής και αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων που έχουν εκτιμηθεί με χρήση δεδομένων πιστότητας μεθόδων (ISO 4259).

Επίπεδο εμπιστοσύνης	Αριθμός επαναληπτικών μετρήσεων, <i>k</i>	Πλάτος ζώνης προστασίας, <i>w</i> (mg kg <sup>-1</sup> )	Όρια αποδοχής κατά τον επίσημο έλεγχο καυσίμων («ελαστική» αποδοχή)		Όρια αποδοχής κατά την παραλαβή καυσίμων («αυστηρή» αποδοχή)	
			Όριο αποδοχής (mg kg <sup>-1</sup> )	Αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων	Όριο αποδοχής (mg kg <sup>-1</sup> )	Αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων
50%	<i>οποιοσδήποτε</i>	0,00	10,00	47 (6,1%)	10,00	47 (6,1%)
95%	1	1,32	11,32	25 (3,3%)	8,68	124 (16,1%)
	2	1,24	11,24	25 (3,3%)	8,76	114 (14,8%)
	3	1,21	11,21	25 (3,3%)	8,79	113 (14,7%)
99%	1	1,86	11,86	22 (2,9%)	8,14	173 (22,5%)
	2	1,74	11,74	22 (2,9%)	8,26	159 (20,7%)
	3	1,70	11,70	22 (2,9%)	8,30	156 (20,3%)

**Πίνακας 5:** Πλάτη ζωνών προστασίας, όρια αποδοχής και αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων που έχουν εκτιμηθεί με χρήση εκτιμήσεων αβεβαιότητας.

Επίπεδο εμπιστοσύνης	Αριθμός επαναληπτικών μετρήσεων, <i>k</i>	Πλάτος ζώνης προστασίας, <i>w</i> (mg kg <sup>-1</sup> )	Όρια αποδοχής κατά τον επίσημο έλεγχο καυσίμων («ελαστική» αποδοχή)		Όρια αποδοχής κατά την παραλαβή καυσίμων («αυστηρή» αποδοχή)	
			Όριο αποδοχής (mg kg <sup>-1</sup> )	Αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων	Όριο αποδοχής (mg kg <sup>-1</sup> )	Αριθμός μη συμμορφούμενων δειγμάτων
50%	<i>οποιοσδήποτε</i>	0,00	10,00	47 (6,1%)	10,00	47 (6,1%)
95%	1	0,51	10,51	39 (5,1%)	9,49	63 (8,2%)
	2	0,41	10,41	41 (5,3%)	9,59	58 (7,5%)
	3	0,37	10,37	42 (5,5%)	9,63	57 (7,4%)
99%	1	0,73	10,73	35 (4,6%)	9,27	72 (9,4%)
	2	0,59	10,59	36 (4,7%)	9,41	66 (8,6%)
	3	0,53	10,53	39 (5,1%)	9,47	64 (8,3%)

#### 4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αξιολόγηση της συμμόρφωσης ενός προϊόντος (καυσίμου) που βασίζεται σε εργαστηριακές μετρήσεις. Εφαρμόστηκαν δύο διαθέσιμες προσεγγίσεις (με χρήση δεδομένων πιστότητας μεθόδων και χρήση εκτιμήσεων αβεβαιότητας) ώστε να υποστηριχθούν αξιόπιστες αποφάσεις σχετικά με την αξιολόγηση της συμμόρφωσης των καυσίμων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων 769 δειγμάτων ντήζελ κίνησης από αντίστοιχο αριθμό πρατηρίων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η σύγκριση των διαφορετικών προσεγγίσεων ορισμού κανόνων απόφασης για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης τους σε σχέση με το νομοθετικό όριο των 10 mg kg<sup>-1</sup>. Χρησιμοποιώντας κανόνες λήψης αποφάσεων που βασίζονται στη χρήση ζωνών προστασίας πάνω ή κάτω από το όριο της προδιαγραφής οδηγούμαστε σε αριθμό μη συμμορφούμενων δειγμάτων είτε μικρότερο («ελαστική» αποδοχή) είτε μεγαλύτερο («αυστηρή» αποδοχή) σε σχέση με τη μη χρήση

Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.  
ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ζωνών. Ο ακριβής αριθμός των μη συμμορφούμενων αποτελεσμάτων εξαρτάται από το επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης και τον αριθμό επαναληπτικών εργαστηριακών μετρήσεων. Επιπλέον υπολογίστηκαν όρια απόφασης για όλες τις παραμέτρους που περιγράφονται στα πρότυπα EN 228 (αμόλυβδη βενζίνη) και EN 590 (ντήζελ κίνησης).

## 5. Βιβλιογραφία

Desimoni E. and Brunetti B., Uncertainty of measurement and conformity assessment: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, p.p. 729–1741, 2011.

Ellison S.L.R. and Williams (Eds) A., *EURACHEM/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment (Edition 1)*, EURACHEM/CITAC, 2007 (available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).

EN 228, Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2008.

EN 590, Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2009.

ISO 20846, Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2011.

ISO 4259, Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2006.

JCGM 106, Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment, Joint Committee for Guides in Metrology, 2012 (available from [www.bipm.org](http://www.bipm.org)).

Pendrill L.R., Operating ‘cost’ characteristics in sampling by variable and attribute, *Accreditation and Quality Assurance*, 13, p.p.619–631, 2008.

Rossi G.B. and Crenna F., A probabilistic approach to measurement-based decisions, *Measurement*, 39, p.p. 101–119, 2006.

Theodorou D., Liapis N., Zannikos F., Estimation of measurement uncertainty arising from manual sampling of fuels, *Talanta*, p.p. 360–365, 105, 2013.

Theodorou D. and Zannikos F., The use of measurement uncertainty and precision data in conformity assessment of automotive fuel products, *Measurement*, p.p. 141–151, 50, 2014.

Weitzel M.L.J. and Johnson W.M., Using target measurement uncertainty to determine fitness for purpose, *Accreditation and Quality Assurance*, 17, p.p. 491-495, 2012.

Williams A., Principles of the EURACHEM/CITAC guide “Use of uncertainty information in compliance assessment”, *Accreditation and Quality Assurance*, 13, p.p. 633–638, 2008.

---

Δημήτριος Θεοδώρου, Φανούριος Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.  
ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ