ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΟΚΙΜΗ SCHEMA 52 01

Ελένη Σταθουδάκη, Χαράλαμπος Αλεξόπουλος, Ηλίας Κακουλίδης
ΕΧΗΜ/ΓΧΚ-ΕΙΜ, Χημική Υπηρεσίας Μετρολογίας, Γενικό Χημείο του Κράτους,
Αν.Τσόχα 16, 115 21 ΑΘΗΝΑ
e-mail: metrology@gcsl.gr

Περίληψη

Αντικείμενο της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 52 01 ήταν η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε μεθόδους προσδιορισμού μετάλλων και άλλων παραμέτρων σε χρησιμοποιημένα και μη λιπαντικά. Η συγκεκριμένη σύγκριση πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά από ελληνικό φορέα και προσέλκυσε τη συμμετοχή αρκετών εργαστηρίων από την Ελλάδα και το εξωτερικό. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ο σχεδιασμός της δοκιμής και αναλύεται η διαδικασία στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων. Επίσης, σχολιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών και αντλούνται χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την ισοδυναμία των μεθόδων που χρησιμοποίησαν τα εργαστήρια που συμμετείχαν στη σύγκριση.

Λέξεις-Κλειδιά: διεργαστηριακές συγκρίσεις, λιπαντικά, μέταλλα, ισοδυναμία μεθόδων.

Abstract

Proficiency Testing Scheme SCHEMA 52 01 was organized for the determination of metals and other parameters in unused and used lubricants. It was the first time that this specific PT Scheme was performed by a Greek provider, which attracted the participation of many laboratories from Greece and abroad. In this contribution, the planning of the PT scheme, the organization and the statistical evaluation of the submitted results are presented. The results of the determinations are discussed and useful conclusions, concerning the equivalence of the various analytical methods applied by the laboratories are drawn.

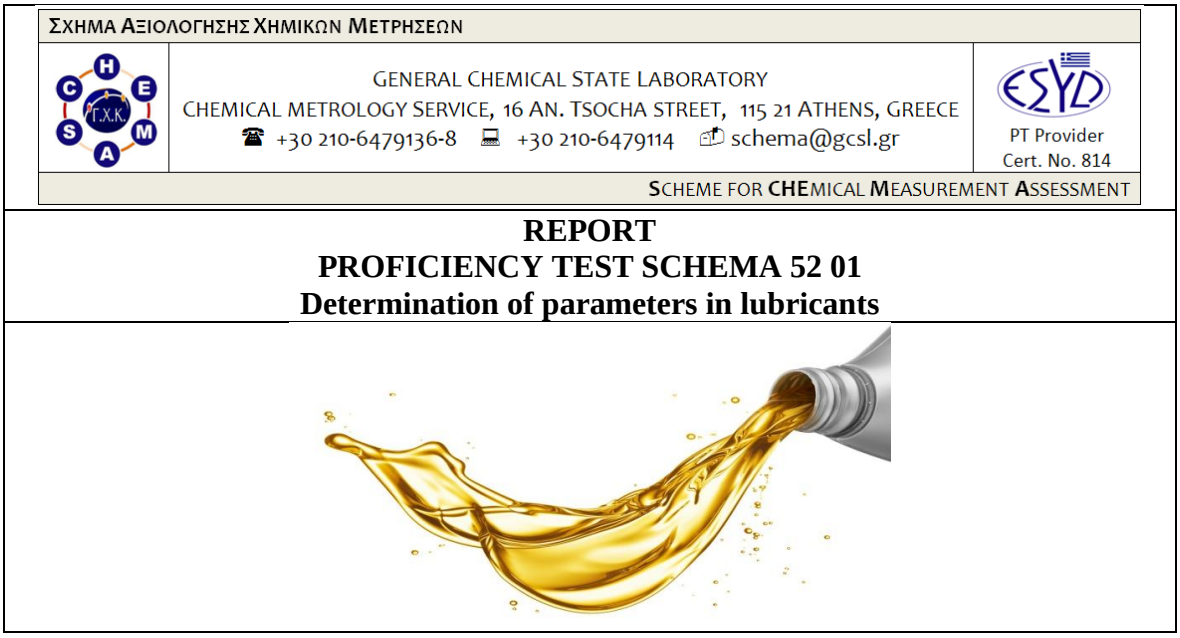
Keywords: Proficiency testing scheme, lubricants, metals, method equivalence.

1.Εισαγωγή

Η Χ.Υ. Μετρολογίας είναι πάροχος διεργαστηριακών σχημάτων ελέγχου ικανότητας, διαπιστευμένος από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (Ε.ΣΥ.Δ., αριθμός πιστοποιητικού 814) σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17043:2010 και χρησιμοποιεί το λογότυπο SCHEMA (Scheme for CHEmical Measurement Assessment). Το πρωτόκολλο που ακολουθεί για το σχεδιασμό και τη διεξαγωγή των διεργαστηριακών σχημάτων ικανοποιεί πλήρως τις απαιτήσεις του προτύπου. Ο προγραμματισμός της διεξαγωγής των διεργαστηριακών σχημάτων SCHEMA για την τρέχουσα περίοδο είναι διαθέσιμος στην ιστοσελίδα του Γενικού Χημείου του Κράτους στην ηλεκτρονική διεύθυνση http://www.gcsl.gr/index.asp?a_id=371.

2.Μεθοδολογία

Το Νοέμβριο 2017, στα πλαίσια στης προαναφερόμενης δραστηριότητάς της, η Χ.Υ. Μετρολογίας διοργάνωσε ένα διεργαστηριακό σχήμα ελέγχου ικανότητας με τίτλο: SCHEMA 52 01 : determination of parameters in lubricants.


ΣΧΗΜΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

GENERAL CHEMICAL STATE LABORATORY
CHEMICAL METROLOGY SERVICE, 16 AN. TSOCHA STREET, 115 21 ATHENS, GREECE
☎ +30 210-6479136-8 +30 210-6479114 schema@gcsl.gr

PT Provider
Cert. No. 814

SCHEME FOR CHEMICAL MEASUREMENT ASSESSMENT

REPORT
PROFICIENCY TEST SCHEMA 52 01
Determination of parameters in lubricants

Σχήμα 1: Εξώφυλλο της έκθεσης της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 52 01.

Η ανάπτυξη της διεργαστηριακής δοκιμής πραγματοποιήθηκε με σκοπό:

α) να καλύψει τις ανάγκες εργοστασίων /εργαστηρίων που ασχολούνται με την παραγωγή και τον έλεγχο ορυκτελαίων μηχανών εσωτερικής καύσης, όσον αφορά στον ποιοτικό έλεγχο της παραγωγής τους, στον εξωτερικό έλεγχο ποιότητάς τους και στη διαχείριση χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων για την εκτίμηση της κατάστασης των κινητήρων μέσω του προσδιορισμού μετάλλων φθοράς.

β) να επεκτείνει το εύρος των υποστρωμάτων και των παραμέτρων που εμπίπτουν στο αντικείμενο του φορέα SCHEMA και

γ) να ζητηθεί ο προσδιορισμός παραμέτρων που καλύπτουν τις απαιτήσεις της κείμενης νομοθεσίας (ΦΕΚ 630/Β΄/12-05-2005) και τις προδιαγραφές των ορυκτελαίων.

Τα σύγχρονα ορυκτέλαια είναι σύνθετα μίγματα από βασικά έλαια (base oils) (προϊόντα απόσταξης πετρελαίου ή ημισυνθετικά και συνθετικά μίγματα, όπως πολυολεφίνες, διεστέρες κ.ά.) και εξειδικευμένα πρόσθετα. Τα πρόσθετα αυτά παρέχουν στο λιπαντικό αντιοξειδωτικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, αλλά και πρόσθετη προστασία κατά της φθοράς. Ρυθμίζουν επίσης το ιξώδες, το σημείο ροής και άλλες ρευστομηχανικές παραμέτρους του ορυκτελαίου. Ορισμένα από τα πρόσθετα περιέχουν μέταλλα όπως βάριο, ασβέστιο, κάλιο, ψευδάργυρο, μαγνήσιο κ.ά.

Μέταλλα φθοράς δημιουργούνται από την τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ κινούμενων μεταλλικών συστημάτων. Επίσης, μέταλλα φθοράς μπορούν να προκύψουν από τη διαβρωτική δράση της υγρασίας και από ηλεκτρολυτική δραστηριότητα εντός του συστήματος λίπανσης. Στα χρησιμοποιημένα λιπαντικά απαντούν μέταλλα φθοράς στην περιοχή από διαλυμένα σωματίδια μέχρι σωματίδια μεγέθους 10 μm. Κατά συνέπεια, από την εξέταση ενός ορυκτελαίου μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την

κατάσταση του μηχανισμού που λιπαίνεται. Δεδομένου ότι τα μεταλλικά σωματίδια έχουν την ίδια χημική σύσταση με το κράμα από το οποίο απομακρύνθηκαν, η παρακολούθηση της συγκέντρωσής τους και του ρυθμού μεταβολής της μέσα σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίηση των τμημάτων του εξοπλισμού που φθείρονται.

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο σχεδιασμού και υλοποίησης της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 52 01, κάθε συμμετέχων θα παραλάμβανε δύο δείγματα ορυκτελαίου προς εξέταση. Το δείγμα Α ήταν μη χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο για τον προσδιορισμό των εξής παραμέτρων: πυκνότητα (15 ^{o}C), ολικός αριθμός οξέων (TAN), ολικός αριθμός βάσεων (TBN), σημείο ανάφλεξης PMCC, σημείο ανάφλεξης COC, κινηματικό ιξώδες στους 40 ^{o}C και στους 100 ^{o}C, δείκτης ιξώδους, φαινόμενο ιξώδες (CCS), χρώμα (CU), σημείο ροής, θείο, νερό, Ca, Zn, P.

Το δείγμα Β ήταν ένα χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο, εμβολιασμένο με πρότυπα οργανομεταλλικά διαλύματα για τον προσδιορισμό των εξής μετάλλων: Al, Ag, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, B, Ca, P, Zn.

Ως δείγμα Α χρησιμοποιήθηκε ορυκτέλαιο τύπου 20W-50 σε αυτοτελή συσκευασία 1 L της ίδιας παρτίδας παραγωγής. Τα δείγματα χορηγήθηκαν από εταιρία παραγωγής λιπαντικών, πιστοποιημένη σύμφωνα με τα πρότυπα ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 9001 και ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 14001 όσον αφορά στο σχεδιασμό, παραγωγή, διακίνηση, αποθήκευση και εμπορία λιπαντικών.

Το δείγμα Β παρασκευάστηκε από χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο τύπου 10W-40, το οποίο εμβολιάστηκε με οργανομεταλλικά πρότυπα διαλύματα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις μετάλλων. Οι προμηθευτές των δειγμάτων Α και Β αξιολογήθηκαν ως υπεργολάβοι και συμπληρώθηκαν τα αντίστοιχα τυποποιημένα έντυπα ανάθεσης-αποδοχής υπεργολαβίας.

2.1 Παραγωγή δείγματος Β - χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο

Ποσότητα χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου (περίπου 1 L) ομογενοποιήθηκε με ανάδευση. Στο ομογενοποιημένο δείγμα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των περιεχόμενων μετάλλων με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής περιστρεφόμενου δίσκου ηλεκτροδίου (RDE-AES) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 6595. Ακολούθησε εμβολιασμός του δείγματος με πρότυπα οργανομεταλλικά διαλύματα (SPECTROMETRIC STANDARD D12-300, Al, Ag, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Sn συγκέντρωσης 300 mg/kg και D3-100, B, Ti, Mo συγκέντρωσης 100 mg/kg), ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις των μετάλλων να κυμαίνονται μεταξύ 5-50 mg/kg. Το εμβολιασμένο δείγμα ομογενοποιήθηκε και συσκευάστηκε σε πλαστικά φιαλίδια των 40 mL με εσωτερικό πώμα, στα οποία επικολλήθηκαν κατάλληλες ετικέτες.

3.Υλοποίηση της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 52 01

Είκοσι έξι (26) εργαστήρια από την Ελλάδα, την Κύπρο και την Αλβανία, εκδήλωσαν ενδιαφέρον να συμμετέχουν στη διεργαστηριακή δοκιμή SCHEMA 52 01. Τον Οκτώβριο 2017, τα εργαστήρια παρέλαβαν από ένα δείγμα Α και Β, μαζί με τα συνοδευτικά τυποποιημένα έντυπα της Υπηρεσίας μας για την υποβολή των αποτελεσμάτων και την καταγραφή των αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόζει κάθε συμμετέχων. Τμήμα του εντύπου υποβολής αποτελεσμάτων που αφορά στο δείγμα Β παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.

ΣΧΗΜΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

GENERAL CHEMICAL STATE LABORATORY
CHEMICAL METROLOGY SERVICE, 16 AN. TSOCHA STR, 115 21 ATHENS, GREECE
☎ +30 210-6479136-8 +30 210-6479114 schema@gcsl.gr

SCHEME FOR CHEMICAL MEASUREMENT ASSESSMENT

RESULTS REPORTING FORM (SCHEMA 52 01)

Laboratory code : **Sample code :**

PARAMETER / Sample B	**units**	**decimals**	**Result**
Aluminum as Al	mg /kg	two (2)	
Silver as Ag	mg /kg	two (2)	
Chromium as Cr	mg /kg	two (2)	
……	…….	……..	

Εικόνα1: Τμήμα του εντύπου υποβολής αποτελεσμάτων.

Το 27% των συμμετεχόντων ήταν παραγωγοί ορυκτελαίων, γεγονός που αποδεικνύει το έμπρακτο ενδιαφέρον τους για την αξιοπιστία του ποιοτικού ελέγχου των προϊόντων τους. Το υπόλοιπο 73% ήταν αναλυτικά εργαστήρια.

3.1 Έλεγχος ομοιογένειας –σταθερότητας των δοκιμίων

Δέκα (10) φιαλίδια επιλέχθηκαν τυχαία για τις ανάγκες της μελέτης ομοιογένειας των δοκιμίων, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO/IEC 17043: 2010. Τυχαία επιλέχθηκαν άλλα τρία (3) φιαλίδια για την πραγματοποίηση της μελέτης σταθερότητας.

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο διεξαγωγής διεργαστηριακών σχημάτων ελέγχου ικανότητας και πριν από την αποστολή των δειγμάτων στους συμμετέχοντες, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ομοιογένειας των δοκιμίων Α και Β. σύμφωνα με τις απαιτήσεις του εναρμονισμένου πρωτοκόλλου της IUPAC (IHP).
Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για την τεκμηρίωση της ομοιογένειας / σταθερότητας των δειγμάτων ήταν η πυκνότητα στους 15 °C και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C για τα δείγματα Α και Β. Για το δείγμα Β εξετάστηκε επιπρόσθετα η περιεκτικότητα σε μέταλλα. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται απόσπασμα από την αξιολόγηση της ομοιογένειας των δοκιμίων, η οποία αφορά στο δείγμα Β.

Μετά την καταληκτική ημερομηνία υποβολής αποτελεσμάτων της διεργαστηριακής δοκιμής, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της σταθερότητας των δοκιμίων σύμφωνα με το προαναφερόμενο εναρμονισμένο πρωτόκολλο της IUPAC. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται απόσπασμα της μελέτης σταθερότητας, η οποία αποδεικνύει ότι τα δείγματα Α και Β ήταν σταθερά.

Όλοι οι προσδιορισμοί για την αξιολόγηση της ομοιογένειας και της σταθερότητας, πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια διαπιστευμένα από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης, Ε.ΣΥ.Δ και οι προαναφερόμενοι προσδιορισμοί εμπίπτουν στο Επίσημο Πεδίο Διαπίστευσής τους. Τα εργαστήρια αξιολογήθηκαν ως υπεργολάβοι και συμπληρώθηκαν τα αντίστοιχα τυποποιημένα έντυπα ανάθεσης-αποδοχής υπεργολαβίας. Τα αποτελέσματα των δοκιμών ομοιογένειας / σταθερότητας αξιολογήθηκαν από τη Χ.Υ. Μετρολογίας.

Πίνακας 2: Απόσπασμα από την αξιολόγηση της ομοιογένειας των δοκιμίων-Δείγμα Β.

Πυκνότητα (kg/m^3)			**Χαλκός (mg/kg)**		
Δείγμα	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Δείγμα	Μέτρηση	Μέτρηση 2
52 01_07	879,46	879,40	52 01_09	28,9	29,5
52 01_09	879,46	879,41	52 01_15	27,6	29,5
52 01_15	879,50	879,42	52 01_53	29,2	28,6
52 01_53	879,46	879,40	52 01_28	29,0	28,4
52 01_28	879,51	879,45	52 01_44	29,7	30,1
52 01_44	879,47	879,43	52 01_61	30,5	29,4
52 01_61	879,50	879,42	52 01_38	31,2	31,3
52 01_38	879,48	879,42	52 01_47	30,3	29,6
52 01_47	879,46	879,42	52 01_30	29,6	30,5
52 01_30	879,45	879,43			
γενική μέση τιμή		879,45			29,61
Ενδοδειγματική διακύμανση,		1,665 10^{-9}			0,409
Διακύμανση αθροισμάτων, V_S		10^{-9}			2,91
Διαδειγματική διακύμανση,		0,00			0,52
Τυπική απόκλιση, σ_{target}		0,18			2,82
Επιτρεπτή δειγματική διακύμανση, σ_{all}^2		2,9 10-^{9}			0,71
Κρίσιμη τιμή, c		7,08 10^{-9}			1,84
Κριτήριο αποδοχής για την ομοιογένεια: $\mathbf{S_{sam}^2 < c}$		**Πληρείται**			**Πληρείται**

Πίνακας 3: Απόσπασμα από την αξιολόγηση της σταθερότητας των δοκιμίων-Δείγμα Β.

Πυκνότητα (kg/m^3)			**Χαλκός (mg/kg)**		
Δείγμα	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Δείγμα	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2
52 01 01	879,48	879,48	52 01 01	29,1	29,5
52 01 23	879,50	879,49	52 01 23	29,3	29,3
52 01 40	879,48	879,49	52 01 40	30,0	30,1
Μέση τιμή μετρήσεων για την ομοιογένεια		879,45			29,61
Μέση τιμή μετρήσεων για τη σταθερότητα		879,49			29,57
Απολύτη τιμή διαφοράς μέσων τιμών, d		0,04			0,04
Τυπική απόκλιση για την αξιολόγηση ,σ_{target}		0,18			2,82
0,3* σ_{target}		0,05			0,85
Κριτήριοαποδοχής για τη σταθερότητα:d<0,3* σ_{target}		**Πληρείται**			**Πληρείται**

4. Στατιστική αποτίμηση της διεργαστηριακής δοκιμής
4.1 Πρωτόκολλο

Για τη στατιστική αποτίμηση των αποτελεσμάτων και την αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο της X,Y, Μετρολογίας, σύμφωνα με το οποίο για κάθε μία από τις προσδιοριζόμενες παραμέτρους των δειγμάτων Α και Β, ως αποδιδόμενη τιμή (assigned value) ορίστηκε η διάμεση τιμή των αποτελεσμάτων (median value), η οποία αποτελεί μια ανθεκτική εκτιμήτρια και με την επιλογή της δεν απαιτείται η απομάκρυνση των εκτρεπόμενων τιμών για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία. Υπολογίστηκαν επίσης η μέση τιμή και οι ανθεκτικές εκτιμήτριες της διάμεσης και της μέσης τιμής A15 και H15, οι οποίες συναξιολογήθηκαν μαζί με τη διάμεση τιμή. Για τις παραμέτρους όπου ο αριθμός των υποβληθέντων αποτελεσμάτων ήταν μικρός, ως αποδιδόμενη τιμή ορίστηκε η μέση τιμή τους, μετά από την εξαίρεση τυχόν εκτρεπόμενων αποτελεσμάτων.

Για τον εντοπισμό των εκτρεπόμενων τιμών, εφαρμόστηκαν οι στατιστικές δοκιμασίες Grubbs, Dixon's Q-test και modified Hampel's test και ακολούθησε έλεγχος με τη δοκιμασία Kolmogorov-Smirnov σχετικά με τα οκατά πόσο τα αποτελέσματα ακολουθούν την κανονική κατανομή μετά την απομάκρυνση τυχόν εκτρεπόμενων τιμών. Κατασκευάστηκαν τα πυρηνοδιαγράμματα πυκνότητας (kernel density plots) για κάθε παράμετρο και εξετάστηκαν ποιοτικά για την ανίχνευση πολλαπλών κορυφών, η ύπαρξη των οποίων αποτελεί ένδειξη ότι τα αποτελέσματα δεν αποτελούν ενιαίο πληθυσμό. Ως τιμή-στόχος της τυπικής απόκλισης για την αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων (target-value of standard deviation for the proficiency assessment) για κάθε παράμετρο ορίστηκε η τυπική απόκλιση που προκύπτει από την αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) της αντίστοιχης πρότυπης μεθόδου. Για την αποτίμηση της επίδοσης των εργαστηρίων υπολογίστηκαν για κάθε παράμετρο οι βαθμολογία z ή z΄, σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$z = \frac{x_i - \hat{X}}{\sigma_p}, \qquad z' = \frac{x - \hat{X}}{\sqrt{{\sigma_p}^2 + \mathbf{u_x^2}}}$$

όπου:

x_i: το αποτέλεσμα του συμμετέχοντα *i*
$\hat{X}$: η αποδιδόμενη τιμή
σ_p : τιμή-στόχος της τυπικής απόκλισης για την αξιολόγηση
u_x : η τυπική αβεβαιότητα της αποδιδόμενης τιμής

Αποτέλεσμα με |z| ή |z΄| ≤ 2 θεωρείται ως αποδεκτό και ικανοποιητικό. Αποτέλεσμα με 2 < |z| ή |z΄| < 3 θεωρείται ότι εκπέμπει ένα προειδοποιητικό σήμα 'warning signal' σύμφωνα με το ISO 13528:2015 και τίθεται υπό αμφισβήτηση σύμφωνα με το IUPAC IHP. Αποτέλεσμα με |z| ή |z΄| ≥ 3 θεωρείται ότι εκπέμπει ένα σήμα δράσης 'action signal' σύμφωνα με το ISO 13528:2015, ενώ λογίζεται ως μη αποδεκτό ή μη ικανοποιητικό σύμφωνα με το IUPAC IHP.

Για κάθε παράμετρο υπολογίζεται η τυπική αβεβαιότητα της αποδιδόμενης τιμής (u_x) και συγκρίνεται με την τιμή-στόχο της τυπικής απόκλισης για την αξιολόγηση της επίδοσης

(σ_p), ώστε στις περιπτώσεις που η πρώτη είναι σημαντική, να συμπεριληφθεί στη συνολική αποτίμηση.

4.2 Αποτίμηση αποτελεσμάτων προσδιορισμού μετάλλων

Κατά τη διαδικασία αποτίμησης των αποτελεσμάτων των μεθόδων προσδιορισμού μετάλλων, διαπιστώθηκε, σύμφωνα με τα αναγραφόμενα των συμμετεχόντων στο τυποποιημένο έντυπο καταγραφής των αναλυτικών μεθόδων, ότι:

(α) για Ca και P, όλοι οι συμμετέχοντες εφάρμοσαν την ίδια μέθοδο ASTM D 5185, και

(β) για τα υπόλοιπα μέταλλα, οι μισοί περίπου συμμετέχοντες εφάρμοσαν την πρότυπη μέθοδο ASTM D 6595 «Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής περιστρεφόμενου δίσκου ηλεκτροδίου (RDE-AES)». Η πλειοψηφία των υπόλοιπων εφάρμοσε την πρότυπη μέθοδο ASTM D 5185 «Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)». Ανάμεσα στις δύο πρότυπες μεθόδους, οι οποίες είναι μέθοδοι φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής, παρατηρούνται διαφορές τόσο στην οργανολογία όσο και στην κατεργασία του δείγματος. Στη μέθοδο ASTM D 6595 εφαρμόζεται η άμεση ανάλυση του δείγματος ως έχει, ενώ στην ASTM D 5185 απαιτείται κατάλληλη αραίωση του δείγματος σε οργανικό διαλύτη. Στην ASTM D 6595 για την εξαέρωση και την ατομοποίηση του δείγματος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης πάνω από περιστρεφόμενο δίσκο, οπότε ατομοποιούνται σωματίδια μεγέθους μέχρι 10 μm. Στην ASTM D 5185 η εξαέρωση και η ατομοποίηση των μετάλλων πραγματοποιείται με την υψηλή θερμοκρασία (>8000 °C) του πλάσματος, οπότε ατομοποιούνται σωματίδια μεγέθους μέχρι 5 μm. Το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου ASTM D 5185 είναι περίπου μία τάξη μεγέθους χαμηλότερο από εκείνο της ASTM D 6595. Τέλος οι αναπαραγωγιμότητες (R) των δύο μεθόδων, για το ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης μετάλλου εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές. Βασιζόμενοι στις διαπιστώσεις αυτές, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που υπεβλήθησαν στα πλαίσια της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 52 01: Οι συμμετέχοντες χωρίστηκαν σε δύο ομάδες ανάλογα me την αναλυτική μέθοδο: σε εκείνους που εφαρμόζουν τη μέθοδο ASTMD 6595 (Ομάδα 1) και σε εκείνους που εφαρμόζουν τη μέθοδο ASTM D 5185 ή άλλες αντίστοιχες μεθόδους (πχ, ASTMD 4628).

Για κάθε στοιχείο, εκτός των Ca, P, και μετά από την εξαίρεση των εκτρεπόμενων τιμών πραγματοποιήθηκε σύγκριση των μέσων τιμών και των τυπικών αποκλίσεων των δύο ομάδων με χρήση *t*-test και *F*-test, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Από τα εξεταζόμενα μέταλλα προέκυψε ότι δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων για Al, Mo, Sn και Ti. Για τα υπόλοιπα μέταλλα οι διαφορές που εντοπίστηκαν αποδόθηκαν στη χρήση των διαφορετικών μεθόδων προσδιορισμού.

Για κάθε μέταλλο κατασκευάστηκαν πυρηνοδιαγράμματα πυκνότητας (kernel density plots), τα οποία εξετάστηκαν ποιοτικά για την ανίχνευση πολλαπλών κορυφών. Στις περιπτώσεις που δεν αναδεικνύοταν στατιστικά σημαντική διαφορά από τις δοκιμές F-test και t-test και στο αντίστοιχο πυρηνοδιάγραμμα εμφανίζονταν μία κύρια κορυφή, τεκμηριώνεται ότι οι τιμές ανήκουν στον ίδιο πληθυσμό. Αντίθετα, στην περίπτωση που διαπιστώθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά, οι δύο ομάδες αξιολογήθηκαν ξεχωριστά.

Στους επόμενους Πίνακες 4,5 και στα Σχήματα 2,3 παρουσιάζονται δεδομένα για την αποτίμηση της διεργαστηριακής δοκιμής και την αξιολόγηση των συμμετεχόντων.

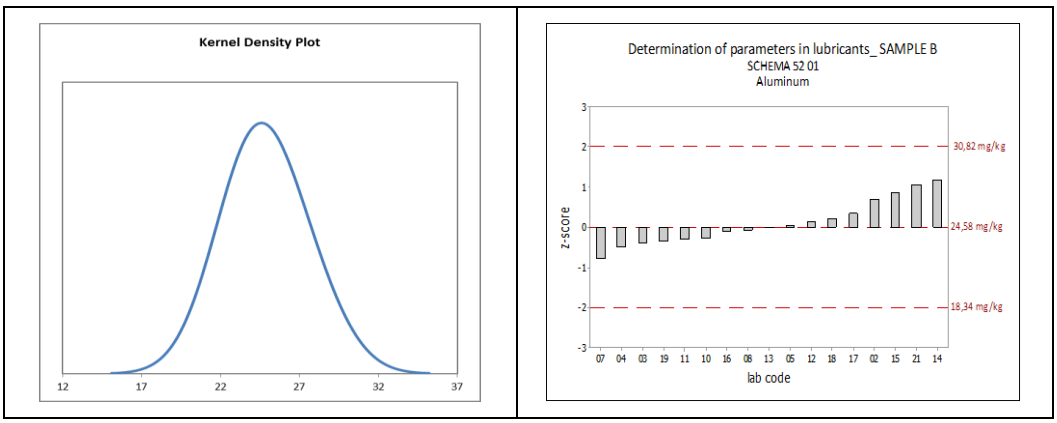
Πίνακας 4: Απόσπασμα από την αποτίμηση της διεργαστηριακής_Δείγμα Β (τιμές σε mg/kg).

Μέταλλο Ομάδα	**Mg**		**Ni**		**Pb**		**Cr**		**Al**
	1	2	1	2	1	2	1	2	
Διάμεση τιμή	41,50	36,76	28,10	21,38	33,50	27,41	30,00	21,53	24,58
Μέση τιμή	41,04	36,40	27,64	20,65	32,83	26,57	29,84	21,53	24,86
Τυπική απόκλιση	3,983	2,448	1,305	2,796	1,357	3,380	1,037	1,709*	1,735
Ανθεκτική εκτιμήτρια, A15	41,04	36,40	27,75	20,74	32,93	26,57	29,84	22,04	24,72
Ανθεκτική τυπική απόκλιση (sMAD)	5,337	2,579	0,964	2,684	1,038	4,255	1,334	2,076	1,512
Τυπική απόκλιση – στόχος (σ_p)	5,239	4,126	1,718	2,477	2,151	3,529	1,776	1,881	3,120
Αποδιδόμενη τιμή	41,50	36,76	28,10	21,38	33,50	27,41	30,00	21,53	24,58

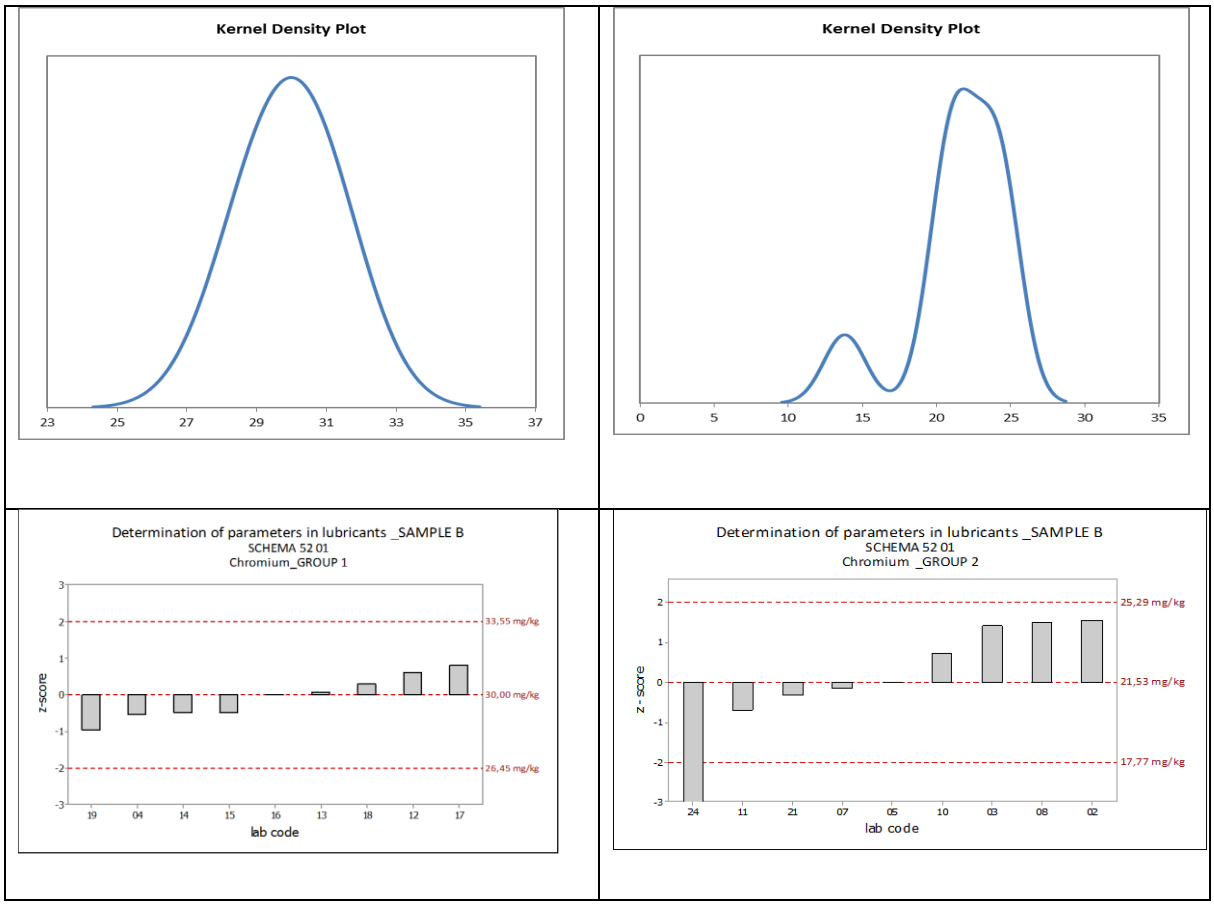
(*) μετά την απομάκρυνση των εκτρεπόμενων τιμών

Πίνακας 5: Απόσπασμα από την αξιολόγηση της διεργαστηριακής_Δείγμα Β.

Εργαστήριο	**Ni**				**Pb**	
	Ομάδα 1 αποδιδόμενη τιμή: 28,10		**Ομάδα 2 αποδιδόμενη τιμή:** 21,38		**Ομάδα 1 αποδιδόμενη τιμή:** 33,50	
Κωδικός	**mg/kg**	**z-score**	**mg/kg**	**z-score**	**mg/kg**	**z-score**
LUB 01						
LUB 02			23,71	0,9		
LUB 03			22,50	0,5		
LUB 04	25,0	-1,8			34,00	0,2
LUB 07			18,82	-1,0		
LUB 08			22,53	0,5		
LUB 10			23,19	0,7		
LUB 11			20,78	-0,2		
LUB 12	28,21	0,1			30,54	-1,4
LUB 13	27,45	-0,4			31,86	-0,8
LUB 14	28,10	0,0			33,50	0,0
LUB 15	27,00	-0,6			34,00	0,2
LUB 16	28,10	0,0			31,70	-0,8
LUB 17	29,50	0,8			34,20	0,3
LUB 18	28,70	0,3			33,90	0,2
LUB 19	26,70	-0,8			31,80	-0,8
LUB 21			21,38	0,0		
LUB 24			15,90	**-2,2**		
LUB 25			17,00	-1,8		



Σχήμα 2: Πυρηνοδιαγράμματα και z-score για το αργίλιο (Al).



Σχήμα 3: Πυρηνοδιαγράμματα και z-score για το χρώμιο (Cr)_ Ομάδες 1, 2.

5. Αποτίμηση της διεργαστηριακής δοκιμής

Η διεργαστηριακή δοκιμή SCHEMA 52 01 κάλυψε το σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκε, καθώς ο αριθμός των συμμετέχοντων ήταν ικανοποιητικός. Ακόμη, επιβεβαίωσε την αναμενόμενη διαφορά στην επίδοση των δύο μεθόδων προσδιορισμού μετάλλων. Οι αναπαραγωγιμότητες που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα των συμμετέχοντων ήταν μικρότερες από τις αντίστοιχες των πρότυπων μεθόδων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις.

Από τη γενική επίδοση των εργαστηρίων και το μικρό αριθμό των αστοχιών συνάγεται με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι τα εργαστήρια που δραστηριοποιούνται στις αναλύσεις λιπαντικών διαθέτουν την απαιτούμενη τεχνική επάρκεια.

6. Ευχαριστίες

Για την ουσιαστική συμβολή τους στη διενέργεια της SCHEMA 52 01, εκφράζονται θερμές και ειλικρινείς ευχαριστίες στους:

1.Τχη (ΕΜ) Α. Λάκκα, Εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου Εφοδίων Κλάσεως ΙΙΙ του 2ου Τάγματος Υποστήριξης Αεροδρομίου.

2. Τχη (ΕΜ) Π. Παρασκευά, Εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου Εφοδίων Κλάσεως ΙΙΙ της 873 Αποθήκης Καυσίμων του Υπουργείου Εθνικής Άμυνας.

3. κ. Γ.Γκότση από τα ΝΑΪΑΣ – Επιστημονικά Αναλυτικά Εργαστήρια Α.Ε.

4. ΕΚΟ ΑΒΕΕ, ΠΑΛΑΣΚΑ 1 ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΣ

7. Βιβλιογραφία

ISO/IEC 17043:2010, “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.

The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report).

ASTM D 5185:13e1: Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

ASTM D 6595:2017: Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry.

Joint Oil Analysis Program Manual, Technical Manual.