

Sylwia Jędrychowska  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Oznaczanie zawartości siarki w bioetanolu służącym jako komponent benzyn silnikowych

### Wstęp

Bioetanol to odwodniony alkohol etylowy, który otrzymuje się w wyniku fermentacji produktów roślinnych – głównie zboża, ziemniaków, buraków cukrowych, a także trzciny cukrowej lub kukurydzy. Do produkcji bioetanolu mogą być stosowane płody rolne gorszej jakości, których nie da się wykorzystać jako żywności dla człowieka czy dla zwierząt.

Zastosowanie etanolu jako paliwa nie jest rozwiązaniem nowym. Już w 1872 r. konstruktor czterosuwowego silnika spalinowego Nikolaus Otto jako paliwo do swojego silnika użył właśnie 90÷95% spirytus. Henry Ford, jeden z pierwszych producentów samochodów, był wielkim zwolennikiem etanolu jako paliwa samochodowego; i tak na przykład silnik Forda T, którego sprzedaż wyniosła ponad 15 milionów egzemplarzy, był przystosowany do pracy na etanolu, benzynie lub mieszance tych paliw [1].

Dodatek etanolu do benzyny silnikowej ma wiele zalet; m.in. podwyższa liczbę oktanową paliwa i poprawia jego zdolności utleniające. Kompozycja taka spala się lepiej od tradycyjnej benzyny, generując mniej zanieczyszczeń. W stosunku do benzyny bez dodatku etanolu, mieszanki z etanolem obniżają w gazach spalinowych stężenie tlenu węgla i niespalonych węglowodorów, a także tlenków azotu, toksycznych i kancerogennych związków organicznych oraz cząstek stałych. Etanol jest otrzymywany ze źródeł

w pełni odnawialnych. Jego zastosowanie pozwala na zmniejszenie importu paliw i ich komponentów, a tym samym w pewnym stopniu na uniezależnienie się od państw bogatych w złoża ropy naftowej [1].

W Polsce bioetanol jako dodatek do benzyn silnikowych stosuje się od 1994 r., w ilości do 5% (V/V) [5], zgodnie z normą PN-EN 228 oraz obowiązującym aktualnie Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 r. (Dz.U. nr 221, poz. 1441) [4], dotyczącym wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Natomiast etanol dodawany jako komponent do benzyny silnikowej musi spełniać wymagania wyszczególnione w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów (Dz.U. nr 218, poz. 1845) [3].

W ustanowionej w roku 2007 normie EN 15376 (w roku 2008 uzyskała ona status PN-EN 15376) zmieniono wymagania jakościowe dla bioetanolu używanego w charakterze komponentu benzyny silnikowej. W porównaniu do aktualnie obowiązującego rozporządzenia, dotyczącego wymagań jakościowych dla bioetanolu stosowanego jako komponent benzyny silnikowej, wprowadzono wymóg badania zawartości siarki i ograniczenie jej do maksymalnej wartości 10 mg/kg.

### Metody badania zawartości siarki w bioetanolu

W normie PN-EN 15376, dotyczącej wymagań i metod badań dla etanolu stosowanego jako komponentu benzyny silnikowej, powołano dwie metody oznaczania zawartości siarki:

- metodę fluorescencji w nadfiolecie, według normy PN-EN 15486,
- metodę rentgenowskiej spektrometrii z dyspersją długości fali, według normy PN-EN 15485.

### Metoda fluorescencji w nadfiolecie

Metoda fluorescencji w nadfiolecie polega na wprowadzeniu badanej próbki do pieca, gdzie w atmosferze argonu i tlenu, w wysokiej temperaturze (1000÷1100°C) związki siarki zawarte w próbce utleniają się do SO<sub>2</sub>. Po usunięciu wody i innych zanieczyszczeń próbka przepływa do komory reakcyjnej, gdzie promieniowanie UV powoduje wzbudzenie cząsteczek SO<sub>2</sub>. Podczas powrotu wzbudzonych cząsteczek SO<sub>2</sub> do stanu podstawowego emitowane jest promieniowanie UV, proporcjonalne do stężenia SO<sub>2</sub>, które jest miarą całkowitej zawartości siarki w próbce. Na podstawie sporządzonej wcześniej krzywej wzorcowej oblicza się całkowitą zawartość siarki w badanej próbce.

Metoda fluorescencji w UV według PN-EN 15486 pozwala na oznaczanie zawartości siarki w etanolu w zakresie 5÷20 mg/kg. Według tej metody możliwe jest również oznaczanie zawartości siarki w innym zakresie oraz w innych produktach, ale brak jest danych odnośnie precyzji tego badania – wyniki oznaczenia mogą zakłócać chlorowce,

przy ich zawartości powyżej 3500 mg/kg. Jak stwierdzono w badaniach prowadzonych w Instytucie Technologii Nafty (obecnie Instytut Nafty i Gazu) w 2006 r., obecność azotu w ilości od kilkudziesięciu mg/kg podwyższa wyniki oznaczenia zawartości siarki [2].

### Metoda spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali

Metoda spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali polega na poddaniu badanej próbki, umieszczonej w kuwecie pomiarowej, działaniu pierwotnego promieniowania pochodzącego z lampy rentgenowskiej. Pod wpływem tego promieniowania emitowane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. W metodzie mierzona jest intensywność (szybkość zliczeń impulsów) rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego linii K<sub>α</sub>, w porównaniu do promieniowania tła. Zawartość siarki w próbce wyznacza się na podstawie krzywej wzorcowej, sporządzonej z wzorców siarki, w zakresie stężeń odpowiadającym zakresowi badanej próbki.

## Walidacja metody oznaczania zawartości siarki metodą fluorescencji w UV

Norma PN-EN 15486 podaje dwie alternatywne metody wzorcowania aparatury badawczej: kalibrację wielopunktową oraz jednopunktową. Z uwagi na potrzebę rozszerzenia zakresu oznaczania stężeń siarki poniżej wartości podanych w normie, dla badanych próbek etanolu wybrano metodę kalibracji wielopunktowej. Zakres zawartości siarki wyniósł od 0,61 do 31,48 mg/kg. Dla wartości rozszerzających zakres normy wyznaczono precyzję uzyskiwanych wyników.

### Sporządzenie krzywej wzorcowej

Sporządzone zgodnie z zaleceniami zapisanymi w normie roztwory wzorcowe analizowano co najmniej trzykrotnie, w odpowiednich warunkach. Wyznaczono równania regresji, ujmujące zależność zawartości siarki ( $Y$ ) od pola powierzchni pod krzywą liczby zliczeń detektora ( $X$ ).

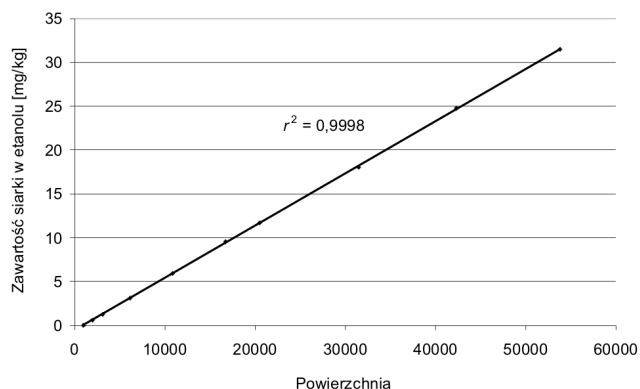
W tabelicy 1 przedstawiono wyniki oznaczeń dla uzyskanej krzywej wzorcowej, wraz z podstawowymi para-

Tablica 1. Wyniki oznaczenia roztworów wzorcowych siarki w etanolu

Zawartość siarki [mg/kg]	Średnia powierzchnia pod krzywą wskazań detektora	Dane statystyczne
0,00	958	Współczynnik kierunkowy: $5,9776 \times 10^{-4}$ Współczynnik korelacji: 0,9998 Wyraz wolny równania regresji: -0,5563 Odchylenie standardowe wyniku: 0,1436 mg/kg
0,61	1 970	
1,26	3 103	
3,11	6 145	
5,92	10 858	
9,54	16 730	
11,68	20 480	
18,03	31 457	
24,79	42 293	
31,48	53 789	

metrami statystycznymi, a na rysunku 1 przedstawiono te wyniki w formie graficznej.

Wysoka wartość współczynnika korelacji  $r^2 = 0,9998$  świadczy o liniowości sygnału detektora UV w zależności od zawartości siarki, w badanym zakresie stężeń.



Rys. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania zawartości siarki w etanolu

**Wykonanie oznaczenia**

Próbki bioetanolu paliwowego analizowano każdorazowo trzykrotnie, w odpowiednich warunkach, wprowadzając do komory spalania taką samą objętość próbki jak w przypadku analizowania roztworów roboczych. Dla każdego oznaczenia odczytywano powierzchnie pod krzywą liczby zliczeń detektora, a następnie obliczano średnią arytmetyczną. Zawartość siarki obliczano stosując wyznaczone wcześniej współczynniki regresji liniowej. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 15486, różnica między wynikami oznaczenia nie przekraczała wartości podanej według wzoru:

$$r = 0,02 X + 0,25 \tag{1}$$

gdzie:

$r$  – powtarzalność oznaczeń podana w normie PN-EN 15486,

$X$  – wartość średnia wyniku oznaczenia.

**Sprawdzenie powtarzalności metody oznaczania siarki w etanolu**

Wartość powtarzalności dla uzyskiwanych wyników oznaczeń podaje norma PN-EN 15486. Podczas dalszych prac sprawdzono, czy uzyskiwana powtarzalność mieści się w granicach podanych w normie. Określono powtarzalność metodyki dla wartości poza zakresem krzywej wzorcowej. Wartości powtarzalności dla metody oznaczania siarki w etanolu obliczono dla każdego punktu krzywej wzorcowej, według wzoru:

$$r = t\sqrt{n} \cdot s_r \tag{2}$$

gdzie:

$t$  – wartość statystyki  $t$  dla 5 oznaczeń przy poziomie ufności 95% ( $t = 2,8$ ),

$n$  – liczba oznaczeń dla każdego punktu pomiarowego ( $n = 1$ ),

$s_r$  – odchylenie standardowe dla próby.

Jak pokazano w tabelicy 2, wartości powtarzalności wyznaczone dla każdego punktu krzywej wzorcowej mieszczą się w granicach podanych w normie PN-EN 15486. Nie stwierdzono zależności liniowej odchylenia standardowego wyników oznaczeń od stężenia siarki w etanolu. Średnia wartość powtarzalności uzyskana w zakresie normy wyniosła 2,1% wyniku oznaczenia, natomiast poza zakresem normy, na poziomie stężeń siarki poniżej 5,0 mg/kg wyniosła 9,4%, a na poziomie stężeń siarki powyżej 20,0 mg/kg – 2,0% wyniku oznaczenia.

Tabela 2. Sprawdzenie powtarzalności metody

Nr punktu krzywej wzorcowej	Odchylenie standardowe [mg/kg]	Uzyskana powtarzalność [mg/kg]	Powtarzalność według normy PN-EN 15486 [mg/kg]
1	0,0122	0,0342	0,2503
2	0,0208	0,0584	0,2624
3	0,0777	0,2175	0,2760
4	0,0093	0,0260	0,3139
5	0,0397	0,1112	0,3657
6	0,1046	0,2928	0,4389
7	0,1008	0,2824	0,4837
8	0,2149	0,6016	0,6149
9	0,1733	0,4852	0,7406
10	0,1202	0,3365	0,8819

**Sprawdzenie odtwarzalności metody**

Odtwarzalność metody PN-EN 15486 sprawdzono poprzez wykonanie analiz dwóch próbek rzeczywistych – na różnych poziomach stężeń – w odstępie miesiąca, na tym samym aparacie i przez tą samą osobę, a następnie poprzez porównanie wyników oznaczeń. Uzyskane wyniki analiz przedstawiono w tabelicy 3.

Porównując wyniki, jako kryterium stosowano odtwarzalność według normy PN-EN 15486. Wyniki uzyskane po 30 dniach są zgodne z wynikami uzyskanymi wcześniej w granicach odtwarzalności metody PN-EN 15486.

Tablica 3. Sprawdzenie odtwarzalności metody PN-EN 15486

Nr próbki	Wynik uzyskany metodą według PN-EN 15486 [mg/kg]	Wynik uzyskany metodą według PN-EN 15486 po 30 dniach [mg/kg]	Odtwarzalność obliczona według PN-EN 15486 [mg/kg]
1	0,9	1,4	1,8
2	0,5	0,6	1,8

#### Sprawdzenie dokładności metody oznaczania siarki w etanolu

Przygotowano dwie próbki wzorcowe: o zawartości siarki 6,9 mg/kg oraz 15,4 mg/kg. Wykonano 15 oznaczeń. Za pomocą testu Dixona, przy poziomie ufności 95% stwierdzono brak błędów grubych. W celu sprawdzenia dokładności metody, dla dwóch stężeń w zakresie krzywej wzorcowej zastosowano test istotności, porównując wartość średnią z oznaczeń  $\bar{x}$  i wartość prawdziwą  $\tau$  przy poziomie ufności 95%. Wartość statystyki  $t$  obliczono według poniższego wzoru:

Tablica 4. Test dokładności metody

Próbka	Wzorzec 1	Wzorzec 2
Wartość prawdziwa, $\tau$ [mg]	6,90	15,40
1	6,74	16,56
2	7,10	16,01
3	6,96	16,03
4	7,90	17,49
5	7,92	15,74
6	6,86	16,07
7	6,78	16,14
8	7,03	15,78
9	7,60	15,44
10	6,94	16,09
11	7,70	14,94
12	6,77	15,17
13	7,55	14,96
14	6,56	14,92
15	6,80	14,77
Wartość średnia, $\bar{x}$	7,13	15,72
Odchylenie standardowe, $s$	0,457	0,735
$t_{obl}$	1,966	1,683
$t_{kryt}(P=0,95; f=14)$	2,145	2,145
$t_{obl} < t_{kryt}$	Tak	Tak

$$t_{obl} = \left| \tau - \bar{x} \right| \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (3)$$

gdzie:  $n$  – liczba oznaczeń.

Uzyskaną wartość porównano z wartością odczytaną z tablic rozkładu t-Studenta na poziomie ufności 95%, dla piętnastu oznaczeń.

Wartość obliczona ( $t_{obl}$ ) dla zawartości siarki w etanolu jest mniejsza od wartości krytycznej ( $t_{kryt}$ ). Wdrożona metoda umożliwia zatem uzyskiwanie wyników oznaczania zawartości siarki w etanolu o dokładności gwarantowanej w normie.

#### Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności metody

Granica wykrywalności 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.

LOD (ang. *Limit of Detection* – granica wykrywalności) =  $3 \times s_p$

Stąd, granica wykrywalności siarki w etanolu wynosi:

$$\text{LOD}_{\text{Siarka}} = 3 \times 0,0122 = 0,04 \text{ mg/kg}$$

Granica oznaczalności 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 ślepej próby.

LOQ (ang. *Limit of Quantification* – granica oznaczalności) =  $6 \times s_p$

Stąd, obliczona wartość granicy oznaczalności dla siarki w etanolu wynosi 0,08 mg/l. Uzyskana wartość jest niższa od punktu najniższego stężenia na krzywej wzorcowej,

Tablica 5. Sprawdzenie metody PN-EN 15486 poprzez badania porównawcze

Nr próbki	Wynik uzyskany metodą według PN-EN 15486 [mg/kg]	Wynik uzyskany metodą według PN-EN 24260 [mg/kg]	Odtwarzalność obliczona według PN-EN 15486 [mg/kg]
1	0,9	1,4	1,8
2	0,5	0,9	1,8
3	2,0	2,6	2,1

a zatem jako granicę oznaczalności siarki w etanolu należy przyjąć wartość najniższego punktu na krzywej. Przyjęta granica oznaczalności siarki w etanolu jest więc równa granicy badanego zakresu stężeń:

$$LOQ_{Siarka} = 0,61 \text{ mg/kg}$$

**Sprawdzenie metody poprzez badania porównawcze**

W celu sprawdzenia metody PN-EN 15486 wykonano analizy trzech próbek rzeczywistych na różnych poziomach stężeń, a następnie wyniki oznaczeń porównano z wynikami uzyskanymi metodą oznaczania siarki według PN-EN 24260 (metoda Wickbolda). Metoda ta jest stosowana jako metoda rozjemcza w przypadkach spornych i pozwala na oznaczanie zawartości siarki o bardzo niskich stężeniach (od 1 mg/kg). Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Porównując wyniki, jako kryterium stosowano odtwarzalność według PN-EN 15486. Dla wszystkich trzech próbek kontrolnych wyniki uzyskane metodą według tej normy są zgodne z wynikami uzyskanymi metodą Wickbolda według PN-EN 24260, w granicach odtwarzalności metody PN-EN 15486.

**Określenie źródeł niepewności metody oznaczania siarki w etanolu**

Na niepewność metody składają się niepewności cząstkowe, wynikające z:

- czystości zastosowanego materiału wzorcowego,
- odważania materiału wzorcowego,
- ważenia przy sporządzaniu roztworów wzorcowych,
- powtarzalności wykonywanych oznaczeń,
- błędów integracji pików.

Niepewność związana z czystością materiałów wzorcowych

Zastosowane materiały wzorcowe i odczynniki:

- Dibenzotiofen firmy Merck, o deklarowanej czystości  $99,0 \pm 1,0\%$  (m/m).
- Rozkład prostokątny  $u(c) = a / \sqrt{3}$ ,  $u(c) = 0,577\%$  (m/m).

Niepewność sporządzenia roztworu wzorcowego podstawowego, pośredniego i roztworów roboczych

Wszystkie naważki wykonano na wadze o dokładności ważenia 0,0001 g, stąd niepewność naważenia każdego z roztworów przyjmie taką samą wartość.

Niepewność ważenia – rozkład prostokątny,  $u(m) = a / \sqrt{3}$ ,  $u(m) = 0,000058$  g.

Niepewność związana ze zmiennością temperatury

Przeciętna zmienność temperatury w laboratorium wynosi  $\pm 3^\circ\text{C}$ . W warunkach INiG temperatura otoczenia może się zmieniać w zakresie  $\pm 1^\circ\text{C}$ , ze względu na wyposażenie laboratorium w klimatyzację. Dla przedziału ufności wynoszącego 95%, wartość niepewności związanej ze zmianą temperatury przedstawia równanie:

$$u(t) = \frac{T \cdot w \cdot V}{\sqrt{3}} \tag{4}$$

gdzie:

$T$  – oznacza zmienność temperatury ( $2^\circ\text{C}$ ),

$V$  – objętość naczynia pomiarowego,

$w$  – współczynnik rozszerzalności objętościowej dla cieczy (dla cieczy organicznej  $1 \times 10^{-4}$ ).

$$u(t) = V \cdot 2 \cdot 10^{-4} / \sqrt{3} = V \cdot 1,15 \cdot 10^{-4} \tag{5}$$

W omawianej metodzie jedynym przyrządem pomiarowym podatnym na zmiany temperatury jest automatyczny dozownik. Przy dozowanej objętości próbki 0,05 ml niepewność związana ze zmianą temperatury wyniesie:

$$u(t) = 0,05 \text{ ml} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4} = 0,0000058 \text{ ml}$$

Niepewność związana z powtarzalnością wykonywanych oznaczeń

Najwyższa wartość powtarzalności wyznaczona w zakresie normy wyniosła 0,44 mg/kg – dla zawartości siarki 9,44 mg/kg. Dla rozkładu prostokątnego niepewność cząstkowa związana z powtarzalnością oznaczeń wyniesie  $u(r) = 0,44 / \sqrt{3} = 0,254$  mg/kg.

### Niepewność związana z odczytem powierzchni pod krzywą zliczeń detektora

Dokładność odczytu równa się jednostce pomiaru powierzchni. Niepewność wynosi  $u(D) = 1/\sqrt{3}$ . Wartość minimalna odczytywanej powierzchni z zakresu pomiarowym wynosi 2000 jednostek, stąd niepewność cząstkowa wynosi zaledwie 0,03% i w niepewności złożonej jest do pominięcia.

### Określenie równania pomiaru i wyznaczenie niepewności złożonej

Stężenie siarki w etanolu należy obliczyć według poniższego równania:

$$C = (a \cdot A \cdot b) \quad (6)$$

gdzie:

$C$  – zawartość siarki w próbce [mg/kg],

$A$  – pole powierzchni pod krzywą liczby zliczeń detektora, wyrażone w jednostkach umownych,

$a$  – współczynnik kierunkowy równania regresji liniowej,

$b$  – współczynnik przesunięcia równania regresji liniowej.

Niepewność wyznaczenia zawartości siarki wyraża się wzorem:

$$u(C) = \sqrt{[A \cdot u(a)]^2 + u^2(b)} \quad (7)$$

gdzie:  $u(a)$  oraz  $u(b)$  – niepewność wyznaczenia współczynników równania regresji.

Poniżej przedstawiono niepewności wyznaczenia współczynników równania regresji (w niepewności wyznaczenia tych współczynników zawarta jest niepewność związana z czystością materiału wzorcowego).

Wartość  $A$  (pole powierzchni pod krzywą) przyjmujemy do obliczeń jako 2000, z dolnego zakresu pomiarowego. Stąd, dla siarki w etanolu wartość  $u(C) = 0,0671$ ; dla  $C = 0,639$ .

Niepewność związana z pomiarami masy, dla oznaczania siarki w etanolu, przedstawia się według wzoru:

$$u(m) = \sqrt{\sum_{i=1}^{20} \frac{u^2(m)}{m_i^2}} \quad (8)$$

$$u(m) = 0,0014$$

Niepewność związana ze zmianami objętości dozowanej próbki, spowodowanymi wahaniami temperatury:

$$u(V_i) = \sqrt{\frac{u^2(V_i)}{V^2}} \quad (9)$$

$$u(V_i) = 0,0001$$

Równanie niepewności złożonej dla oznaczania siarki w etanolu przedstawia się zatem następująco:

$$u(S) = S \cdot \sqrt{\left[ \frac{u^2(C)}{C^2} \right] + \left[ \frac{u^2(r)}{r^2} \right] + u^2(m) + u^2(V_i)} \quad (10)$$

Poniżej obliczono niepewność oznaczania siarki:

$$u(S) = S \cdot \sqrt{\left[ \frac{0,0671^2}{0,639^2} \right] + \left[ \frac{0,254^2}{9,44^2} \right] + 0,0014^2 + 0,0001^2}$$

Niepewność złożona oznaczania siarki w etanolu:

$$u(S) = S \cdot 0,108$$

Niepewność rozszerzona ( $k = 2$ ;  $P = 95\%$ ):

$$U(S) = S \cdot 2 \cdot 0,108 = S \cdot 0,216$$

Dla oznaczania siarki w etanolu wynik pomiaru należy podawać z niepewnością rozszerzoną, zaokrąglając wynik obliczonej niepewności do 0,1 mg/kg, w następujący sposób:

$$S \pm S \cdot 0,216 \quad (11)$$

gdzie:  $S$  – średnia z trzech równoległych oznaczeń zawartości siarki.

Tablica 6. Niepewności wyznaczenia współczynnika kierunkowego oraz współczynnika przesunięcia, dla oznaczania zawartości siarki w etanolu

Współczynnik kierunkowy $a$	Niepewność wyznaczenia współczynnika kierunkowego $u(a)$	Współczynnik przesunięcia $b$	Niepewność wyznaczenia współczynnika przesunięcia $u(b)$
$5,9776 \cdot 10^{-4}$	$2,6221 \cdot 10^{-6}$	-0,5563	0,06690

**Badanie próbek rzeczywistych**

Przeprowadzono badanie próbek handlowego etanolu paliwowego. Dla każdej próbki wykonano po trzy oznaczenia. Wyniki zawartości siarki obliczono stosując równanie dla krzywej wzorcowej. Uzyskane wyniki, wraz z niepewnością rozszerzoną obliczoną według wzoru (11), przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7. Wyniki oznaczeń, wraz z niepewnością rozszerzoną, próbek handlowego etanolu paliwowego

Kod próbki	Zawartość siarki metodą fluorescencji w UV według PN-EN 15486(U):2007 [mg/kg]	Niepewność rozszerzona [mg/kg]
Próbka 1	0,5	±0,1
Próbka 2	2,0	±0,4
Próbka 3	0,9	±0,2
Próbka 4	1,7	±0,4
Próbka 5	0,4	±0,1
Próbka 6	2,0	±0,4
Próbka 7	0,6	±0,1
Próbka 8	1,1	±0,2

**Podsumowanie**

Przedmiotem prowadzonych prac była walidacja metody oznaczania zawartości siarki w bioetanolu służącym jako komponent paliw silnikowych.

Z uwagi na niskie zawartości siarki w badanych próbkach etanolu paliwowego, dostarczanych przez producentów oraz dostępnych na rynku, zakres wdrażanej metody rozszerzono w kierunku niższych wartości, jednocześnie

wyznaczając granicę wykrywalności i oznaczalności metody.

Walidacja metody objęła: sporządzenie krzywej wzorcowej oznaczania zawartości siarki w etanolu paliwowym, wyznaczenie powtarzalności i dokładności metody, wyznaczenie granicy jej wykrywalności i oznaczalności, sprawdzenie odtwarzalności oraz oszacowanie niepewności metody.

Artykuł nadesłano do Redakcji 20.10.2010 r. Przyjęto do druku 9.11.2010 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodowski

**Literatura**

- [1] [http://www.biodiesel.pl/inne\\_biopaliwa/bioetanol/](http://www.biodiesel.pl/inne_biopaliwa/bioetanol/)
- [2] Krasodowski W., Krasodowski M., Jędrychowska S.: *Problemy oznaczania niskich zawartości siarki w obecności azotu*. Biuletyn ITN Nr 4, tom XVIII, s. 251–260, 2006.
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów (Dz.U. nr 218, poz. 1845).
- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych (Dz.U. nr 216, poz. 1825 ze zmianami).
- [5] Załącznik do obwieszczenia Ministra Gospodarki z dnia 18 lipca 2007 r. (poz. 569): *Raport za 2006 r. dla Komisji*

*Europejskiej wynikający z art. 4(1) Dyrektywy 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych*, Monitor Polski Nr 49, poz. 569.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.