

Zygmunt Burnus

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania w zakresie oznaczania zawartości wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej

W artykule przedstawiono proces walidacji metodyki oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej. Problematyka dokładnego określania w handlowej benzynie silnikowej śladowych ilości zanieczyszczeń o charakterze węglowodorowym stanowi obecnie obszar szczególnego zainteresowania w Polsce, z uwagi na możliwość zanieczyszczania benzyny silnikowej innymi rodzajami paliw w sieci dystrybucji. Takie zjawisko może mieć miejsce na każdym etapie łańcucha logistycznego paliw. Dlatego też laboratoria powinny dysponować metodyką zapewniającą wykrywanie omawianych zanieczyszczeń z odpowiednią dokładnością i precyzją. W tym celu konieczne jest przeprowadzenie szczegółowej walidacji metody.

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, benzyna silnikowa, wysokowrzące frakcje, zanieczyszczenie międzyproduktowe.

Research on the determination of the high-boiling fractions in gasoline using gas chromatography

In this paper, the process of validation of the methodology for the determination of high boiling fractions in gasoline is presented. The issue of the exact determination of traces of impurities in commercial gasoline is currently an area of interest in Poland, due to possibility of contamination of gasoline with other types of fuels in the distribution network. Such contamination may occur at any stage of the logistic chain of fuels. Hence, it is necessary to use the methodology that ensures the detection of these contaminants with sufficient accuracy and precision in analytical laboratories. For this purpose it is necessary to conduct a thorough validation of the method.

Key words: gas chromatography, gasoline, high-boiling fractions, cross-product contamination.

Wstęp

Benzyna silnikowa stosowana obecnie w Europie stanowi głównie mieszaninę węglowodorów izo-parafinowych, aromatycznych oraz n-parafinowych, skomponowaną ze strumieni rafineryjnych, o zakresie temperatury wrzenia do około 210°C. Są w niej zawarte również tlenowe związki organiczne, najczęściej etery (EMTB – eter metylowo-tert-butylowy i EETB – eter etylowo-tert-butylowy), a także etanol – które podwyższają liczbę oktanową benzyny silnikowej. Występuje w niej również szereg dodatków uszlachetniających, w postaci specjalnie dobranego pakietu – mającego

na celu sprostanie obecnym wymaganiom stawianym przez nowoczesne silniki z zapłonem iskrowym.

Wykorzystując wieloletnie doświadczenia Zakładu Analiz Naftowych w Instytucie Nafty i Gazu – PIB w badaniu benzyny silnikowej na zgodność z wymaganiami obecnymi w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych* [11], należy stwierdzić, że w zakresie zanieczyszczeń śladowych tego paliwa odnotowano przekroczenie dopuszczalnych wartości dla parametrów: zawartości siarki, temperatury końca destylacji oraz pozo-

stałości po destylacji. Spośród wymienionych właściwości, temperatura końca destylacji oraz pozostałość po destylacji umożliwiają wykrywanie obecności zanieczyszczeń sub-

stancjami o podwyższonej temperaturze wrzenia względem benzyny silnikowej. Nie dają one jednak możliwości zidentyfikowania charakteru chemicznego zanieczyszczenia.

Zanieczyszczenia śladowe benzyny – występowanie

Zawartość chemicznych zanieczyszczeń śladowych w paliwach może się przyczynić do powstawania problemów, z którymi spotykają się użytkownicy pojazdów samochodowych. W stosowanych paliwach, niezależnie od ich rodzaju (benzyna lub olej napędowy), zwykle zanieczyszczenia o podwyższonej temperaturze wrzenia powodują największe niedogodności.

W przypadku silnika z zapłonem samoczynnym zasilanego olejem napędowym obecność w paliwie zanieczyszczeń chemicznych o podwyższonej temperaturze wrzenia może doprowadzić do zatykania nowoczesnych wtryskiwaczy i ich uszkodzenia. W silniku z zapłonem iskrowym zasilanym benzyną silnikową obecność w paliwie zanieczyszczeń chemicznych o podwyższonej temperaturze wrzenia może się przyczynić do zatykania filtrów układu doprowadzenia paliwa do silnika, uszkodzenia pompy paliwa bądź też zatykania wtryskiwaczy.

Stosowane obecnie podczas produkcji benzyny silnikowej komponenty, zawierające śladowe ilości zanieczyszczeń, nie stanowią czynnika pogarszającego w znaczący sposób jakości benzyny. Bardziej istotne jest stosowanie w benzynie silnikowej specjalnego pakietu dodatków uszlachetniających, wśród których szczególnie istotne są dodatki przeciwzatoryczne, przeciwzatarciowe, antykorozyjne i myjące.

Na podstawie doświadczeń Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego można stwierdzić, że na jakość obecnie stosowanej benzyny silnikowej w Polsce ma również wpływ łańcuch logistyczny. W ostatnich latach w Instytucie w trakcie badań jakości paliw: benzyny silnikowej, oleju napędowego oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME, stwierdzano przypadki zanieczyszczeń międzyproduktowych. W trakcie badania jakościowego FAME technikami chromatografii gazowej zaobserwowano zanieczyszczenie tego paliwa śladami węglowodorów z zakresu temperatury wrzenia benzyny silnikowej. Podczas wykonywania oznaczeń destylacji benzyny silnikowej wielokrotnie stwierdzano przypadki przekraczania parametrów temperatury końca destylacji oraz pozostałości po destylacji. Wymienione parametry destylacyjne wskazują na zanieczyszczenie związkami chemicznymi o podwyższonej temperaturze wrzenia.

W celu minimalizacji zanieczyszczeń międzyproduktowych Polski Komitet Normalizacyjny opublikował w 2009 i 2011 r. raporty techniczne PKN-CEN/TR 15367-2 [7] oraz PKN-CEN/TR 15367-3 [8]. Opisano w nich zasady postępowania z benzyną silnikową w łańcuchu logistycznym, które mogą zapobiec zjawisku zanieczyszczenia tego paliwa innymi produktami naftowymi.

Metody oznaczania śladowych zanieczyszczeń benzyny silnikowej

Wśród zanieczyszczeń chemicznych benzyny silnikowej możemy wyróżnić dwa rodzaje: nielegalne (celowe dodawanie substancji rozcieńczających benzynę silnikową, powodujące pogorszenie się jej parametrów jakościowych) oraz niepożądane zanieczyszczenie międzyproduktowe (związane z kontaktowaniem benzyny silnikowej z innymi rodzajami paliw w łańcuchu logistycznym: szczególnie poprzez zamienne używanie rurociągów i cystern).

W 2014 r. w zbiorze Polskich Norm pojawiła się norma PN-EN 16270:2013-03P [9] dotycząca oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej z użyciem techniki chromatografii gazowej. Została ona umieszczona w obecnej normie, opisującej wymagania i metody badań dla benzyny silnikowej – PN-EN 228:2013-04E [10]. Przedstawiony w normie PN-EN 16270:2013-03P sposób oznaczania wydaje się odpowiedni do wykorzystania w laboratorium po przeprowadzeniu walidacji metody.

Literatura dotycząca oznaczania wysokowrzących składników benzyny silnikowej jest bardzo uboga. Obecne publikacje dotyczą nielegalnego zastosowania komponentów nieznanego pochodzenia – głównie rozpuszczalników z zakresu wrzenia benzyny silnikowej, które mogą zakłócać prawidłową pracę silnika z zapłonem iskrowym.

W pracy Mendes i Barbeira [4], opisującej problemy z fałszerstwami benzyny silnikowej w Brazylii, zastosowano metody wieloczynnikowej analizy obliczeniowej na podstawie krzywych destylacji, dla stwierdzenia faktu dodania rozpuszczalników do benzyny silnikowej. W Brazylii odnotowano częste przypadki wprowadzania do benzyny handlowej substancji takich jak: etanol (w dużych ilościach), olej napędowy, nafta, frakcje naftowe, toluen, ksylen i heksan. Pomimo niewątpliwych zalet zastosowanej metody, nie daje ona dokładnej informacji o charakterze chemicznym zanieczyszczenia tymi substancjami. Przydatny dla tego

opracowania wydaje się jedynie wykaz substancji stosowanych nielegalnie jako dodatki do benzyn.

Podobny problem rozwiązywano w pracy Perdos i Fonseca de Godoy [6] (również w Brazylii), z tą różnicą, że wykorzystano tu układ dwuwymiarowej chromatografii gazowej GC × GC z detekcją płomieniowo-jonizacyjną FID. Wyniki omawianego artykułu ukazują, że zastosowane rozwiązanie aparaturowe pozwala na wykrywanie z powodzeniem poszczególnych zanieczyszczeń benzyny silnikowej, takich jak w pracy Mendes i Barbeira [4], z wyjątkiem oleju napędowego – wskazywanego ze znacznie wyższą dokładnością. Wykorzystując powyższe doświadczenia [6], należy stwierdzić, że zastosowanie układu dwuwymiarowego jest zbyt kosztowne i nie jest konieczne, z uwagi na różnicę w zakresie temperatury wrzenia pomiędzy benzyną silnikową a zanieczyszczeniami, takimi jak olej napędowy czy FAME.

Praca Moreira i d'Avila [5] przedstawia oznaczanie zanieczyszczeń benzyny silnikowej przy użyciu chromatografii

gazowej i pojedynczej kolumny kapilarnej. Wykorzystano w niej 60-metrową kolumnę, uzyskując bardzo dobre rozdzielanie poszczególnych składników benzyny oraz dodawanych do niej zanieczyszczeń – rozpuszczalników organicznych.

Interesujące wyniki otrzymano w pracy Berdechowskiego i Łączka [2], w której opisano wpływ obecności oleju napędowego w benzynie silnikowej na parametry uzyskiwane podczas wykonywania destylacji, takie jak temperatura końca destylacji. Olej napędowy, dodany do benzyny, już w ilości 1% powodował przekroczenie dopuszczalnej wartości tego parametru (wzrost temperatury końca destylacji z 207°C na 214°C). Parametr żywic obecnych był przekraczany przy dodatku 2% oleju napędowego, natomiast parametr pozostałości po destylacji dopiero po dodaniu do benzyny oleju napędowego w ilości 3%. W przypadku badania zanieczyszczenia benzyny silnikowej olejem napędowym na poziomie poniżej 1% autorzy pracy wskazywali na konieczność zastosowania technik chromatograficznych. Gdy ukazała się

Tablica 1. Zestawienie warunków badania wysokowrzących składników benzyny za pomocą chromatografii gazowej według dostępnej metodyki znormalizowanej PN-EN 16270:2013-03P wraz z wytypowaną pozycją literaturową

Warunki metody	Numer normy, tytuł pozycji literaturowej	
	PN-EN 16270:2013-03P <i>Paliwa do pojazdów samochodowych – Oznaczanie wysokowrzących składników oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych w benzynie – Metoda chromatografii gazowej</i> [9]	Moreira L. S., d'Avila L. A., Azevedo D. A.: <i>Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration</i> [5]
Zakres metody	– Wysokowrzące frakcje: 0,7 do 2,5% (m/m) – Frakcja FAME: 0,2 do 2,0% (m/m)	Nie podano
Granica wykrywalności, oznaczalności	Nie podano	Nie podano
Zakres wyznaczenia precyzji	Dla próbek benzyny silnikowej ze śladami FAME otrzymanych z rzepaku i soi	Nie podano
Dokładność	0,01%	0,1%
Powtarzalność [%]	– Wysokowrzące frakcje: (0,0393 + 0,0727 X) % (m/m) – Frakcja FAME: (0,0222 + 0,0442 X) % (m/m)	Nie podano
Odtwarzalność względna (rzepak) [%]	– Wysokowrzące frakcje: (0,2884 + 0,0635 X) % (m/m) – Frakcja FAME: (0,0731 + 0,1183 X) % (m/m)	Nie podano
Masa próbki [g]	Dozowanie próbki bez przygotowania w ilości 1 µl	Nie podano
Przygotowanie próbki	Brak przygotowania próbki, wzorcowanie w oparciu o mieszaninę wzorcową 0,1% (m/m) 1-metylonaftalenu, 0,2% (m/m) dotriakontanu oraz 0,2% (m/m) FAME	Brak przygotowania próbki
Dozownik	Chłodzony, bezpośrednio na kolumnę <i>cool on column</i>	Z podziałem strumienia gazu nośnego <i>split</i> , temperatura: 270°C
Kolumna chromatograficzna	Kolumna kapilarna (10 m × 0,53 mm z fazą typu <i>dimetylopolisiloksan</i> o grubości filmu <i>df</i> = 0,88 µm	Kolumna kapilarna 60 m × 0,25 mm z fazą typu DB-5 o grubości filmu <i>df</i> = 1,00 µm
Detektor	FID – płomieniowo-jonizacyjny, temperatura 360°C	FID – płomieniowo-jonizacyjny, temperatura 270°C
Objętość dozy	1 µl	1 µl
Program temperaturowy termostatu	– Temperatura początkowa 40°C – Przyrost temperatury 35°C/min do 350°C	– Izoterma początkowa 40°C (15 minut) – Przyrost temperatury 4°C/min do 220°C
Czas analizy GC	10 minut	60 minut

ta publikacja, norma EN 16270 była na etapie opracowania w grupie roboczej CEN [5].

W tabelicy 1 zestawiono warunki wykonania oznaczeń wysokowrzących składników według normy PN-EN 16270:2013-03P oraz w wybranej pozycji literaturowej wykorzystującej pojedynczą kolumnę kapilarną.

Warunki przeprowadzenia analizy opisane w kolejnej pozycji literaturowej [5] są odpowiednie jedynie do oznaczania obecności lekkich rozpuszczalników we frakcjach naftowych o zakresie temperatury wrzenia benzyny silnikowej. W przypadku oznaczania wyżej wrzących składników benzyny silnikowej nie jest wskazane zastosowanie kolumny kapilarnej o długości 60 m, z uwagi na wydłużone czasy retencji wyżej wrzących frakcji, skutkujące podwyższeniem granicy wykrywalności tych struktur. Dla oznaczania składników oleju napędowego oraz FAME właściwa jest znacznie krótsza kolumna kapilarna.

Metodyka opisana w normie PN-EN 16270:2013-03P wykorzystująca chromatografię gazową jest odpowiednia dla wykonywania oznaczeń śladowych zanieczyszczeń oraz ich

identyfikacji w benzynie silnikowej z uwagi na zastosowanie krótkiej kolumny, o długości zaledwie 10 m. Dzięki temu rozwiązaniu ulegają skróceniu czasy retencji oznaczanych substancji oraz wzrasta ich wykrywalność. Procedura wzorcowania nie jest skomplikowana i polega jedynie na wzorcowaniu zewnętrznym w odniesieniu do roztworu wzorcowego o znanej zawartości wyżej wrzących węglowodorów i FAME. Dzięki zastosowaniu w programie temperaturowym termostatu wysokiej wartości przyrostu temperatury, należy się spodziewać niskiej granicy wykrywalności dla metody. Wymagana jest tu jednak weryfikacja, gdyż granica wykrywalności nie została podana w procedurze oznaczania. Dzięki zastosowaniu kolumny kapilarnej z fazą stacjonarną typu *dimetylopolisiloksan* oraz detektora płomieniowo-jonizacyjnego możliwe jest wykorzystanie metody do oznaczeń szerokiej gamy związków chemicznych.

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski, procedurę oznaczania śladowych zanieczyszczeń w benzynie silnikowej (opisaną w normie PN-EN 16270:2013-03P) poddano walidacji. Sprawdzone również parametry metody nieujęte w tej normie.

Walidacja metody oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej

Badania wykonano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Thermo Electron Corporation, model TRACE GC ULTRA. Był on wyposażony w następujące elementy:

- dozownik z bezpośrednim dozowaniem na kolumnę, chłodzony powietrzem *cool on-column*,
- kolumnę chromatograficzną HP-1 (*dimetylopolisiloksan*), o wymiarach: 10 m × 0,53 mm, z filmem fazy stacjonarnej o grubości 0,88 μm, firmy Agilent, USA,
- detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID),
- program „Chrom-Card for USB” do integracji i obróbki chromatogramów, firmy Thermo Electron Corporation.

W celu sporządzania roztworu wzorcowego wykorzystano następujące wyposażenie:

- wagę analityczną o dokładności 0,0001 g i zakresie do 200 g,
- kolbę miarową o pojemności 25 ml, klasy „A”,
- mikrostrzykawkę o pojemności 10 μl,
- fiołki szklane do chromatografii gazowej o pojemności 1,5 ml, z kapsłami z uszczelkami pokrytymi warstwą teflonu (PTFE).

Wykonano próby wstępne przy użyciu materiałów wzorcowych substancji wysokowrzących: 1-metylnaftalenu i dotriakontanu – zakupionych w firmie Sigma-Aldrich, oraz kolumny chromatograficznej HP-1 o wymiarach 10 m × 0,53 mm, z fazą *dimetylopolisiloksan* o grubości 0,88 μm. Jako wzorzec estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME zastosowano próbkę z badań międzylaboratoryjnych zorganizowanych przez Institute for Interlaboratory Studies w Holandii o ko-

dzie IIS1036, o nominalnej zawartości estrów 98,1% (*m/m*), składającą się głównie z izomerów FAME C₁₈:0, C₁₈:1, C₁₈:2 i C₁₈:3. Wymienione izomery FAME są eluowane na zastosowanej kolumnie chromatograficznej jako jeden pik. Wybór FAME, jako zanieczyszczenia śladowego, był podyktowany faktem, że istnieje możliwość zanieczyszczenia tą substancją benzyny silnikowej, z uwagi na zawartość FAME w oleju napędowym (obecnie na poziomie do 7%).

W kolejnym etapie badań dobrano dla zakupionej kolumny chromatograficznej najkorzystniejszy program temperaturowy termostatu. Po wykonaniu wielu analiz stwierdzono, że najbardziej zadowalającym programem temperaturowym dla metodyki oznaczania śladowych zanieczyszczeń w benzynie silnikowej jest praca w warunkach programowanego przyrostu temperatury od 40°C z przyrostem 20°C/min do maksymalnej temperatury pracy kolumny. Stwierdzono, że przyrost temperatury podany w normie PN-EN 16270:2013-03P, wynoszący aż 35°C/min, nie jest konieczny, a dodatkowo skutkuje pogorszeniem rozdzielania chromatograficznego. Temperaturę detektora płomieniowo-jonizacyjnego FID ustalono na 360°C.

Stosując podane powyżej warunki, osiągnięto 17,0 minut całkowitego czasu analizy, przy uzyskaniu bardzo dobrego rozdzielania pików węglowodorów o podwyższonej temperaturze wrzenia od składników benzyny silnikowej.

Proces walidacji metody badawczej wykonano zgodnie z zasadami podanymi w pracy autora podającej sposób postępowania przy walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych [3].

Przygotowanie roztworu wzorcowego przed analizą chromatograficzną

Przed analizą chromatograficzną sporządzono roztwór wzorcowy poprzez zważenie w kolbie miarowej o pojemności 25 ml około 0,02 g 1-metylnaftalenu, około 0,04 g dotriakontanu oraz 0,04 g FAME, po czym kolbę

dopełniono do kreski n-heptanem i zważono. Uzyskano w ten sposób mieszaninę o zawartości około 0,1% (*m/m*) 1-metylnaftalenu, około 0,2% (*m/m*) dotriakontanu oraz około 0,2% (*m/m*) FAME.

Wyznaczenie czasów retencji dla substancji wzorcowych

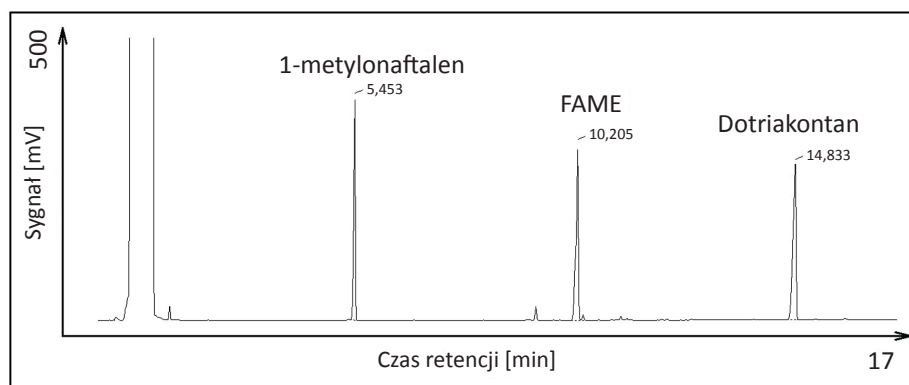
W celu prawidłowej identyfikacji obszaru integracji dla wysokowrzących składników benzyny silnikowej w zakresie temperatury wrzenia pomiędzy 1-metylnaftalenem i dotriakontanem, poddano analizie roztwór wzorcowy. Zidentyfikowano czasy retencji 1-metylo-

Tablica 2. Czasy retencji uzyskane dla substancji wzorcowych

Substancja	Wyznaczony czas retencji [minuty]
1-metylnaftalen	5,5
FAME	10,2
Dotriakontan	14,8

naftalenu, dotriakontanu oraz głównego pikę FAME. Otrzymane czasy retencji, w kolejności eluowania substancji z kolumny GC, zostały przedstawione w tablicy 2.

Na rysunku 1 przedstawiono chromatogram uzyskany dla mieszaniny wzorcowej.



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny wzorcowej dla oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej

Wyznaczenie powierzchni wzorcowych dla wysokowrzących frakcji

Przed wykonywaniem oznaczeń zawartości zanieczyszczeń śladowych w benzynie silnikowej konieczne jest wzorcowanie metody przez wyznaczenie powierzchni wzorcowych dla wysokowrzących frakcji oraz frakcji FAME. Wzorcowanie wysokowrzących frakcji jest wykonywane w oparciu o integrację obszaru retencji ograniczonego przez pikę 1-metylnaftalenu i dotriakontanu, łącznie z FAME. Jako obszar wzorcowy do obliczania zawartości FAME, w normie PN-EN 16270:2013-03P przyjęto główny pik widoczny na chromatogramie (izomery FAME C_{18}) z pominięciem pozostałych niewielkich pików FAME.

Wykonano trzy oznaczenia dla mieszaniny wzorcowej, a otrzymane wartości powierzchni pików wraz z parametrami statystycznymi podano w tablicy 3.

Wyznaczone wartości parametrów statystycznych dla powierzchni składników wzorcowych wskazują na bardzo dobrą wartość precyzji metody. Współczynnik zmienności przyjmuje bardzo niskie wartości, około $0,3 \div 0,4\%$, podczas gdy dla metod wykorzystujących chromatografię gazową za akceptowalne uznaje się wartości współczynników zmienności już na poziomie około 3%, a nawet wyższe.

Tablica 3. Wartości powierzchni pików dla mieszaniny wzorcowej

Parametr	Wartość powierzchni	Parametry statystyczne	
		Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności [%]
Całkowita powierzchnia wysokowrzących frakcji dla mieszaniny wzorcowej, A_{fc}	40 219 707	128 580	0,32
Całkowita powierzchnia frakcji FAME dla mieszaniny wzorcowej, A_{fc}	12 657 507	46 746	0,37

Wykonanie oznaczeń wyżej wrzących frakcji oraz FAME w benzynie

Badane próbki benzyny silnikowej dozowano dwukrotnie do chromatografu gazowego w ilości 1 µl. Na rysunku 2 przedstawiono chromatogram z analizy próbki typowej niezanieczyszczonej benzyny silnikowej, natomiast na rysunku 3 – chromatogram z analizy próbki benzyny silnikowej zanieczyszczonej wysokowrzącą frakcją oraz FAME.

Zawartość wysokowrzących frakcji μ_s oblicza się według wzoru [9]:

$$\mu_s = (A_s/A_{ic}) \cdot \mu_{ic} \quad (1)$$

gdzie:

- μ_s – zawartość wysokowrzącej frakcji w próbce [% (m/m)],
- A_s – całkowita powierzchnia pików wysokowrzącej frakcji w próbce,

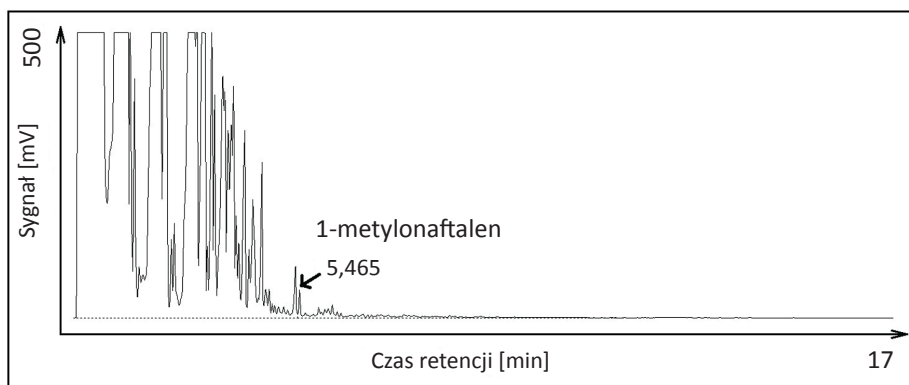
- A_{ic} – całkowita powierzchnia pików wysokowrzącej frakcji w mieszaninie wzorcowej,
- μ_{ic} – zawartość wysokowrzącej frakcji w mieszaninie wzorcowej [% (m/m)],

Zawartość FAME μ_f oblicza się według podanego poniżej wzoru [5]:

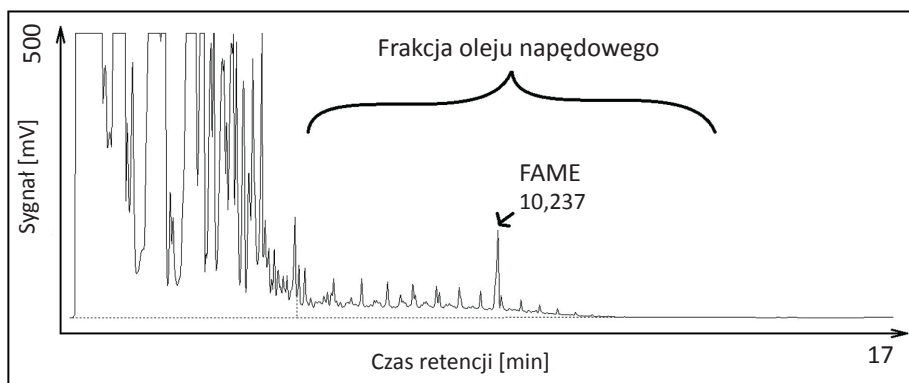
$$\mu_f = (A_f/A_{fe}) \cdot \mu_{fe} \quad (2)$$

gdzie:

- μ_s – zawartość FAME w próbce [% (m/m)],
- A_s – powierzchnia pików FAME w próbce,
- A_{ic} – powierzchnia pików FAME w mieszaninie wzorcowej,
- μ_{ic} – zawartość FAME w mieszaninie wzorcowej [% (m/m)].



Rys. 2. Chromatogram uzyskany dla próbki typowej niezanieczyszczonej benzyny silnikowej w obszarze retencji wysokowrzących frakcji oraz FAME



Rys. 3. Chromatogram uzyskany dla próbki benzyny silnikowej zanieczyszczonej wysokowrzącą frakcją oraz FAME

Wyznaczenie powtarzalności metody oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej

Celem wyznaczenia powtarzalności metody wykonano od trzech do siedmiu oznaczeń dla dostępnych próbek benzyny silnikowej zawierających wysokowrzące frakcje w zakresie metody PN-EN 16270:2013-03P: od 0,7% (m/m) do 2,5% (m/m), oraz poniżej zakresu metody: od 0,328% (m/m)

do 0,7% (m/m). Warunki zastosowania metody dla FAME określono w normie jako 0,2±2,0% (m/m). Dla wszystkich przebadanych próbek benzyny silnikowej stwierdzono bardzo niską zawartość FAME, od 0,0003% (m/m) do 0,05% (m/m). A zatem, celem spełnienia wymagań akredytacyjnych, dla

sprawdzenia precyzji metody w przypadku całego zakresu podanego w normie, konieczne było przygotowanie próbek z dodatkiem FAME.

Obliczono odchylenie standardowe dla wartości średniej, a następnie powtarzalność (r_{obl}) zgodnie z normą ASTM E 691 [1] według poniższego wzoru:

$$r_{obl} = s \cdot 2,8 \quad (3)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicach 4 i 5.

Dla wszystkich przebadanych próbek benzyny silnikowej wyznaczona wartość znalazła się w granicach powtarzalności normatywnej według PN-EN 16270:2013-03P, zarówno w przypadku oznaczania wysokowrzących frakcji, jak i FAME. Dla określenia zawartości wysokowrzących frakcji w benzynie poniżej zakresu normy, tj. 0,7% (m/m), powtarzalność metody oszacowano na 12,0% wyniku oznaczenia. W przypadku określania zawartości FAME poniżej zakresu normy, tj. 0,2% (m/m), powtarzalność metody oszacowano na 13,5% wyniku oznaczenia.

W przypadku oznaczania wysokowrzących frakcji, ze względu na zakres wyznaczenia precyzji, dolną granicę zakresu metody określono na 0,33% (m/m), natomiast dla oznaczania FAME, ze względu na uzyskiwane wartości odchylenia standardowego, dolną granicę metody ustalono na 0,005% (m/m).

Tablica 4. Sprawdzenie powtarzalności metody dla oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej według PN-EN 16270:2013-03P

Kod próbki	Wartość średnia [% (m/m)]	Powtarzalność wyznaczona r ASTM E 691	Powtarzalność normatywna r PN-EN 16270:2013-03P
Próbka 1	0,328	< 0,0001	0,0631
Próbka 2	0,356	0,0062	0,0652
Próbka 3	0,526	0,0372	0,0775
Próbka 4	0,527	0,0493	0,0776
Próbka 5	0,700	0,0313	0,0902
Próbka 6	0,712	0,0441	0,0911
Próbka 7	1,019	0,1014	0,1134
Próbka 7 + wz 1	1,084	0,0763	0,1181
Próbka 7 + wz 2	1,092	0,0470	0,1187
Próbka 7 + wz 3	2,116	0,1858	0,1931

Tablica 5. Sprawdzenie powtarzalności metody dla oznaczania FAME w benzynie silnikowej według PN-EN 16270:2013-03P

Kod próbki	Wartość średnia [% (m/m)]	Powtarzalność wyznaczona r ASTM E 691	Powtarzalność normatywna r PN-EN 16270:2013-03P
Próbka 1	0,0011	0,0002	0,0222
Próbka 2	0,0015	0,0008	0,0223
Próbka 3	0,0103	0,0008	0,0227
Próbka 4	0,0364	0,0025	0,0238
Próbka 5	0,0382	0,0009	0,0239
Próbka 6	0,0427	0,0033	0,0241
Próbka 7	0,1022	0,0100	0,0267
Wz FAME 1	0,7301	0,0401	0,0545
Wz FAME 2	1,1891	0,0634	0,0748
Wz FAME 3	1,8354	0,0839	0,1032

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna dla metody oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną metody sprawdza się poprzez ponowne wykonanie po upływie dłuższego czasu (np. dwóch tygodni) badania próbki zawierającej analizowane substancje (w przypadku niniejszej pracy: wysokowrzące

Tablica 6. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna, wyniki oznaczeń wysokowrzących składników oraz FAME dla próbek T266 i T301 po upływie dwóch tygodni

Kod próbki/ oznaczana substancja	Wyniki otrzymane przy pierwszym badaniu [% (m/m)]	Wyniki otrzymane po upływie dwóch tygodni [% (m/m)]	Bezwzględna różnica pomiędzy wynikami [% (m/m)]	Odtwarzalność metody według PN-EN 16270:2013-03P, obliczona dla wartości średniej [% (m/m)]
T266/wysokowrzące frakcje	0,542	0,582	0,040	0,323
T266/FAME	0,012	0,011	0,001	0,075
T301/wysokowrzące frakcje	0,494	0,542	0,048	0,321
T301/FAME	0,003 (< 0,005)	0,003 (< 0,005)	0,000	0,073

składniki, włączając FAME). Należy obliczyć bezwzględną różnicę pomiędzy poszczególnymi wynikami. Jako wartość referencyjną w pracy tej zastosowano odtwarzalność obliczoną według normy PN-EN 16270:2013-03P. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Wszystkie wyniki oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej po upływie dwóch tygodni nie różnią się od wyników początkowych, w granicach

odtwarzalności metodyki PN-EN 16270:2013-03P. Świadczy to o wysokiej stabilności i bardzo dobrej odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla metody poddawanej walidacji. Należy przy tym zaznaczyć, że celem uzyskania dobrej odtwarzalności metody, wszystkie badane próbki benzyny należy przechowywać w szczelnie zamykanych naczyniach – szklanych lub metalowych, w lodówce, w temperaturze nie przekraczającej 4°C.

Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności wysokowrzących frakcji oraz FAME

Granice wykrywalności LOD (ang. *Limit Of Detection*) przedstawia się w literaturze jako najmniejszą mierzalną zawartość składnika próbki, na podstawie której można stwierdzić obecność tego składnika z wystarczającą pewnością statystyczną. Granica wykrywalności ilościowo odpowiada odchyleniu standardowemu s_p średniej z serii oznaczeń ślepej próby pomnożonemu przez 3:

$$LOD = 3 \cdot s_p$$

Dlatego też granica wykrywalności dla wysokowrzących frakcji wynosi:

$$LOD_{\text{Wysokowrzące frakcje}} = 3 \cdot 0,002 = 0,006\% (m/m)$$

natomiast granica wykrywalności dla FAME stanowi:

$$LOD_{\text{FAME}} = 3 \cdot 0,0003 = 0,0009\% (m/m)$$

Granice oznaczalności LOQ (ang. *Limit Of Quantification*) opisuje się z kolei jako najmniejszą mierzalną zawartość składnika próbki, na podstawie której można oznaczyć ilościowo ten składnik z wystarczającą pewnością statystyczną. Granica oznaczalności ilościowo odpowiada odchyleniu standardowemu s_p średniej z serii oznaczeń ślepej próby pomnożonemu przez 6:

$$LOQ = 6 \cdot s_p$$

Stąd, granica oznaczalności dla wysokowrzących frakcji wynosi:

$$LOQ_{\text{Wysokowrzące frakcje}} = 6 \cdot 0,002 = 0,012\% (m/m)$$

natomiast granica oznaczalności dla FAME stanowi:

$$LOQ_{\text{FAME}} = 6 \cdot 0,0003 = 0,0018\% (m/m)$$

Niepewność rozszerzona metody oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej

Niepewność metody badawczej stanowi najczęściej ostatni etap walidacji. Jest to spowodowane faktem, że dopiero po wykonaniu wszystkich niezbędnych etapów walidacji (takich jak: powtarzalność, odtwarzalność, granica wykrywalności i oznaczalności) jest możliwe zidentyfikowanie poszczególnych źródeł niepewności metody.

W pierwszym etapie szacowania niepewności należy określić wszystkie czynniki wpływające na niepewność metody oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej.

Zastosowano następujące materiały wzorcowe, które mają zróżnicowany wpływ na niepewność wyniku końcowego poprzez niepewności cząstkowe $u(P_n)$ oznaczania wysokowrzących frakcji oraz FAME w benzynie silnikowej:

- 1-metylnaftalen, firmy Sigma-Aldrich, o czystości deklarowanej 99,8% (m/m), $(99,8 \pm 0,2)\% (m/m)$; rozkład prostokątny $u(c) = a/\sqrt{3}$, $u(P_1) = 0,115\% (m/m)$,
- dotriakontan, firmy Sigma-Aldrich, o czystości deklarowanej 98,2% (m/m), $(98,2 \pm 1,8)\% (m/m)$; rozkład prostokątny $u(c) = a/\sqrt{3}$, $u(P_2) = 1,039\% (m/m)$,

- wzorzec FAME, dostawca IIS, o czystości deklarowanej 98,1% (m/m), $(98,1 \pm 1,9)\% (m/m)$; rozkład prostokątny $u(c) = a/\sqrt{3}$, $u(P_3) = 1,097\% (m/m)$.

Na niepewność sporządzenia roztworu wzorcowego składają się niepewności standardowe związane z pomiarami masy $u(m_n)$:

- odważka m_1 około 0,02 g 1-metylnaftalenu, dokładność ważenia 0,0001 g, rozkład prostokątny, $u(m) = a/\sqrt{3}$, $u(m_1) = 0,0000577$ g,
- odważka m_2 około 0,04 g dotriakontanu, dokładność ważenia 0,0001 g, rozkład prostokątny, $u(m) = a/\sqrt{3}$, $u(m_2) = 0,0000577$ g,
- odważka m_3 około 0,04 g FAME, dokładność ważenia 0,0001 g, rozkład prostokątny, $u(m) = a/\sqrt{3}$, $u(m_3) = 0,0000577$ g,
- odważka około 17 g n-heptanu, dokładność ważenia 0,0001 g, rozkład prostokątny, $u(m) = a/\sqrt{3}$, $u(m_4) = 0,0000577$ g.

Na niepewność związaną z pomiarami objętości $u(V)$ składa się jedynie niepewność dozowania 1 μ l mieszaniny

wzorcowej lub próbki do chromatografu gazowego, przy użyciu mikrostrzykawkii o dokładności pomiaru 0,05 µl, i rozkładzie prostokątnym, $u(V) = a/\sqrt{3}$, $u(V) = 0,0289$ µl.

Niepewność względną związaną z powtarzalnością oznaczeń $u_w(r)$ wyznacza się na podstawie wyników określenia powtarzalności dla badanych próbek. Najwyższa obliczona wartość odchylenia standardowego powtarzalności w zakresie pomiarowym wyniosła dla wysokowrzących frakcji 0,02391% (m/m) – dla zawartości 0,5404% (m/m), a zatem: niepewność względną przyjmie wartość $u_{wF}(r) = (0,02391/0,5404) \cdot 100\% = 4,4\%$ wyniku pomiaru.

Dla oznaczania FAME najwyższe odchylenie standardowe wyniosło 0,000343% (m/m) dla zawartości 0,00929% (m/m),

a zatem: niepewność względną przyjmie wartość $u_{wF}(r) = (0,000343/0,00929) \cdot 100\% = 3,7\%$ wyniku pomiaru.

Niepewności związane z odczytem powierzchni pików nie mają znaczenia przy szacowaniu niepewności złożonej. Najniższa wartość odczytywanej powierzchni pików wysokowrzących frakcji w zakresie pomiarowym wynosi 20 000 000 jednostek, stąd niepewność cząstkowa związana z odczytem powierzchni pików stanowi zaledwie 0,000003% i jest do pominięcia w niepewności złożonej, podobnie jak wartość niepewności cząstkowej związanej z odczytem powierzchni pików FAME, która wynosi 300 000 jednostek, stanowiąc zaledwie 0,0002% niepewności – jest również do pominięcia w niepewności złożonej.

Niepewność rozszerzona dla oznaczania wysokowrzących frakcji

Celem obliczenia niepewności złożonej należy określić równanie pomiaru. Może do tego posłużyć uproszczony wzór obliczania wartości będącej wynikiem badania. Równanie pomiaru dla oznaczania wysokowrzących frakcji można zapisać w następujący sposób:

$$C_W = A_W \cdot C_{W-IS} \quad (4)$$

gdzie:

C_W – zawartość wysokowrzących frakcji w próbce [% (m/m)],

A_W – iloraz powierzchni pików wysokowrzących frakcji dla próbki i dla mieszaniny wzorcowej,

C_{W-IS} – zawartość wysokowrzących frakcji w mieszaninie wzorcowej [% (m/m)].

Niepewność wyznaczenia powierzchni pików wysokowrzących frakcji dla próbki i mieszaniny wzorcowej, a zatem i czynnika A_W – będącego ich ilorzem, jest do pominięcia w niepewności złożonej, co wykazano powyżej.

Na niepewność wyznaczenia czynnika C_{W-IS} składać się będą niepewności związane z odważeniem substancji wzorcowych podczas przygotowania mieszaniny wzorcowej, z czystością substancji wzorcowych oraz pomiarami objętości podczas dozowania mieszaniny wzorcowej i próbki:

$$u(C_{W-IS}) = \sqrt{u_w^2(m) + u_w^2(P) + u_w^2(V)} \quad (5)$$

gdzie:

$u_w(m)$ – niepewność względną związaną z pomiarami masy,

$u_w(V)$ – niepewność względną związaną z pomiarami objętości,

$u_w(P)$ – niepewność względną związaną z czystością materiałów wzorcowych.

Powyższe niepewności określa się za pomocą wzorów:

$$u_w(m) = \frac{\sum_1^4 u(m_i)}{m_i} \quad (6)$$

$$u_w(V) = 2 \cdot \frac{u(V_1)}{V_1} \quad (7)$$

$$u_w(P) = \frac{\sum_1^3 u(P_i)}{P_i} \quad (8)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej, po uwzględnieniu niepewności związanej z powtarzalnością $u_{wF}(r)$, przyjmie postać:

$$u(C_W) = C_W \sqrt{\left[\frac{\sum_1^4 u^2(m_i)}{m_i^2} \right] + 2 \cdot \left[\frac{u^2(V_1)}{V_1^2} \right] + \left[\frac{\sum_1^3 u^2(P_i)}{P_i^2} \right] + u_{wF}^2(r)} \quad (9)$$

Po podstawieniu wartości liczbowych dla poszczególnych niepewności cząstkowych do wzoru (8) uzyskano wartość niepewności złożonej oznaczania wysokowrzących frakcji w benzynie silnikowej:

$$u(C_W) = C_W \cdot 0,062$$

Następnie obliczono niepewność rozszerzoną po przyjęciu wartości współczynnika rozszerzenia k równego (2) dla poziomu ufności około 95% ($k = 2$, $P = 95\%$):

$$U(C_W) = C_W \cdot 2 \cdot 0,062 = C_W \cdot 0,124$$

Niepewność złożona dla oznaczania FAME w benzynie silnikowej

W przypadku oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME w benzynie silnikowej równanie pomiaru można zapisać w następujący sposób:

$$C_F = A_F \cdot C_{F-IS} \quad (10)$$

gdzie:

C_F – zawartość FAME w próbce [% (m/m)],

A_F – iloraz powierzchni pików FAME dla próbki benzyny silnikowej i dla mieszaniny wzorcowej,

C_{F-IS} – zawartość FAME w mieszaninie wzorcowej [% (m/m)].

Niepewność wyznaczenia powierzchni pików FAME, zarówno dla próbki benzyny silnikowej, jak i dla mieszaniny wzorcowej, a zatem i czynnika A_F – stanowiącego ich iloraz, jest do pominięcia w niepewności złożonej.

Na niepewność wyznaczenia czynnika C_{F-IS} składają się niepewności związane z odważeniem substancji wzorcowej FAME podczas przygotowania mieszaniny wzorcowej, z czystością substancji wzorcowej oraz pomiarami objętości podczas dozowania mieszaniny wzorcowej i próbki:

$$u(C_{F-IS}) = \sqrt{u_w^2(m) + u_w^2(P) + u_w^2(V)} \quad (11)$$

gdzie:

$u_w(m)$ – niepewność względna związana z pomiarami masy,

$u_w(V)$ – niepewność względna związana z pomiarami objętości,

$u_w(P)$ – niepewność względna związana z czystością wzorca FAME.

Powyższe niepewności określa się za pomocą wzorów:

$$u_w(m) = \frac{u(m_3)}{m_3} \quad (12)$$

$$u_w(V) = 2 \cdot \frac{u(V_1)}{V_1} \quad (13)$$

$$u_w(P) = \frac{u(P_3)}{P_3} \quad (14)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania zawartości FAME w benzynie silnikowej, po uwzględnieniu niepewności związanej z powtarzalnością $u_{wF}(r)$, przyjmie postać:

$$u(C_F) = C_F \sqrt{\left[\frac{u^2(m_3)}{m_3^2} \right] + 2 \cdot \left[\frac{u^2(V_1)}{V_1^2} \right] + \left[\frac{u^2(P_3)}{P_3^2} \right] + u_{wF}^2(r)} \quad (15)$$

Ostatecznie, przy użyciu wartości liczbowych dla niepewności cząstkowych we wzorze (15), uzyskano wartość niepewności złożonej oznaczania FAME w benzynie silnikowej:

$$u(C_F) = C_F \cdot 0,056$$

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

$$U(C_F) = C_F \cdot 2 \cdot 0,056 = C_F \cdot 0,112$$

Przeprowadzenie badań próbek archiwalnych benzyny silnikowej

Poddano badaniom próby archiwalne benzyny silnikowej, pochodzące z losowo wybranych stacji paliw w Polsce. Wszystkie próby benzyny zostały poddane badaniu pod kątem obecności w nich śladowych wysokowrzących frakcji.

W wyniku przeprowadzonej wnikliwej oceny uzyskanych chromatogramów stwierdzono, że w każdym przypadku występuje charakterystyczny układ pików dla oleju napędowego z FAME, co wskazuje, że dla wszystkich przebadanych próbek benzyny silnikowej charakter zanieczyszczenia był identyczny i stanowił frakcję oleju napędowego z FAME.

Określając zawartości wysokowrzących frakcji w badanych próbkach benzyny silnikowej, należy stwierdzić, że dla 70% badanych próbek oznaczono zawartości poniżej zakresu metody podanego w normie PN-EN 16270:2013-03P, tj.

0,7% (m/m). W pozostałych próbkach stwierdzono zawartości wysokowrzących frakcji na poziomie do 1% (m/m). Podane powyżej poziomy zawartości wysokowrzących frakcji nie byłyby zatem wykrywane przy użyciu metod destylacyjnych, pomimo ich obecności w benzynie silnikowej [2]. W przypadku jednej próbki stwierdzono zawartość wysokowrzących frakcji przekraczającą 4% (m/m).

W zakresie zawartości FAME dla wszystkich badanych próbek stwierdzono bardzo niski poziom tego składnika w sumarycznej zawartości zanieczyszczeń próbek benzyny silnikowej, poniżej zakresu metody PN-EN 16270:2013-03P. Dla około 70% przebadanych próbek odnotowano jedynie śladowe zawartości FAME, poniżej 0,005% (m/m), a dla pozostałych zawartość FAME nie przekraczała 0,1% (m/m).

Podsumowanie

Metodyka opisana w normie PN-EN 16270:2013-03P umożliwia dokładne i precyzyjne wykrywanie w benzynie silnikowej zanieczyszczenia innymi rodzajami paliw, takimi jak olej napędowy czy też FAME. Poprzez proces walidacji metodyki możliwe jest sprawdzenie granicznych parametrów pracy metodyki na aparaturze posiadanej przez laboratorium. Podane w tym opracowaniu wartości graniczne dla metodyki z zastosowaniem chromatografii gazowej umożliwiają oznaczanie zawartości oleju napędowego w benzynie silnikowej na poziomach znacznie niższych od zakresu podanego w normie PN-EN 16270:2013-03P. Metodyka nadaje się również do poszukiwania nieznanymi, śladowych zanieczyszczeń benzyny silnikowej. Obraz uzyskany na chromatogramie może posłużyć do identyfikacji charakteru chemicznego zanieczyszczenia i jego pochodzenia.

Dzięki zastosowaniu układu bezpośredniego dozowania na kolumnę możliwe jest oznaczanie z wysoką precyzją śladowych zawartości wysokowrzących frakcji z zakresu temperatury wrzenia oleju napędowego, z minimalizacją

strat części próbki, które mają miejsce w przypadku metod destylacyjnych. Metody wykorzystujące destylację normalną pozwalają wprowadzić na wykrycie dodatku oleju napędowego do benzyny silnikowej, ale dopiero powyżej poziomu 1% (V/V). Celem dokładnego oznaczenia zawartości oleju napędowego w benzynie silnikowej na niskim poziomie stężeń, konieczne jest zastosowanie techniki chromatografii gazowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek handlowej benzyny silnikowej stwierdzono śladowe zanieczyszczenie wysokowrzącymi frakcjami o charakterze typowego oleju napędowego z FAME. Śladowe zawartości tak typowego paliwa wskazują, że do zanieczyszczenia benzyny silnikowej mogło dojść nie poprzez celowy dodatek oleju napędowego, ale poprzez przypadkowe kontaktowanie benzyny z olejem napędowym w sieci dystrybucji. Metodyka niniejsza może się zatem doskonale nadawać do kontrolowania prawidłowości postępowania z paliwami na każdym etapie łańcucha dystrybucji.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 457–467

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania nad powstawaniem śladowych zawartości zanieczyszczeń międzyproduktowych w handlowych benzynach silnikowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0044/TA/13, nr archiwalny: DK-4100-44/13.

Literatura

- [1] ASTM E 691 *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*.
- [2] Berdechowski K., Laczek T.: *Ocena wpływu zanieczyszczenia międzyproduktowego benzyny silnikowej olejem napędowym na wybrane parametry jakościowe*. Nafta-Gaz 2010, nr 9, s. 819–824.
- [3] Burnus Z.: *Problematyka walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 2, s. 143–152.
- [4] Mendes G., Barbeira P. J. S.: *Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods*. Fuel 2013, vol. 112, pp. 163–171.
- [5] Moreira L. S., d'Avila L. A., Azevedo D. A.: *Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration*. Chromatographia 2003, vol. 58, no. 7/8.
- [6] Pedrosa M. P., Fonseca de Godoy L. A., Ferreira E. C., Poppi R. J., Augusto F.: *Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing*. Journal of Chromatography A 2008, vol. 1201, pp. 176–182.
- [7] PKN-CEN/TR 15367-2 *Przetwory naftowe – Poradnik prawidłowego postępowania – Część 2: Benzyna samochodowa*.
- [8] PKN-CEN/TR 15367-3 *Przetwory naftowe – Poradnik prawidłowego postępowania – Część 3: Zabezpieczenie przed zanieczyszczeniem międzyproduktowym*.
- [9] PN-EN 16270:2013-03P *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oznaczanie wysokowrzących składników oraz estrow metylowych kwasów tłuszczowych w benzynie – Metoda chromatografii gazowej*.
- [10] PN-EN 228:2013-04E *Paliwa do pojazdów samochodowych – Benzyna bezolowiowa – Wymagania i metody badań*.
- [11] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 roku w sprawie wymagan jakościowych dla paliw ciekłych* (Dz. U. z 2008 r. nr 221, poz. 1441).



Mgr inż. Zygmunt BURNUS
Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: zygmunt.burnus@inig.pl