

Przemysław Rompalski, Leokadia Róg**

WYNIKI PIERWSZEJ TURY MIĘDZYNARODOWYCH BADAŃ PORÓWNAWCZYCH W ZAKRESIE PARAMETRÓW JAKOŚCIOWYCH WĘGLA KAMIENNEGO

Streszczenie

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku (Dz. U. nr 183, poz. 1142) w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnym systemem handlu uprawnieniami do emisji, analizy fizykochemiczne paliw powinny być wykonywane w laboratoriach mających system zarządzania zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005. W tak zarządzanych laboratoriach badawczych stosowane procedury i zasady gwarantują wiarygodność uzyskiwanych wyników badań. Ważnym elementem systemu zarządzania jest również badanie biegłości, które może być oceniane na podstawie wyników uzyskiwanych w badaniach międzylaboratoryjnych.

Przekonanie, że w laboratorium są wykonywane wiarygodne badania, jest najważniejszą sprawą dla klientów korzystających z jego usług. Programy badań międzylaboratoryjnych są wykorzystywane przez jednostki akredytujące laboratoria do oceny zdolności laboratoriów do kompetentnego wykonania badań i pomiarów.

W artykule przedstawiono wyniki pierwszej tury międzynarodowych badań porównawczych, zorganizowanych przez Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górnictwa.

Badania porównawcze zostały zorganizowane dla polskich firm energetycznych, uczestniczących w programie handlu uprawnieniami do emisji oraz dla firm zagranicznych i przedstawicieli firm zagranicznych w Polsce.

Results of the first round of international comparative tests with respect to hard coal quality parameters

Abstract

In conformity with the Order of the Minister of Environment of 12 September 2008 (Journal of Laws of the Republic of Poland No 183, item 1142) on the way of monitoring of the emission quantity of substances comprised by the European Union Emission Trading Scheme, physico-chemical analyses of fuels should be carried out in laboratories having a management system consistent with the PN-EN ISO/IEC 17025:2005 standard. In testing laboratories managed in such a manner the applied procedures and principles guarantee the reliability of obtained test results. An important element of the management system is also the proficiency testing, which can be assessed on the basis of results obtained in interlaboratory tests.

The conviction that in the laboratory are carried out reliable tests is the most important matter for the clients using its service. The programmes of interlaboratory tests are used by bodies accrediting laboratories for the evaluation of capacity of laboratories for competent performing of tests and measurements.

The article presents the results of the first round of international comparative tests, organised by the Department of Solid Fuels Quality Assessment of the Central Mining Institute.

The comparative tests have been organised for Polish energy companies participating in the emissions trading programme as well as for foreign firms and representatives of foreign firms in Poland.

* Główny Instytut Górnictwa

1. WPROWADZENIE

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku (Dz. U. nr 183, poz. 1142) w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnym systemem handlu uprawnieniami do emisji (Rozporządzenie 2008), analizy fizykochemiczne paliw powinny być wykonywane w laboratoriach mających system zarządzania zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005. W tak zarządzanych laboratoriach badawczych stosowane procedury i zasady gwarantują wiarygodność uzyskiwanych wyników badań. Ważnym elementem systemu zarządzania jest również badanie biegłości, które może być oceniane na podstawie wyników uzyskiwanych w badaniach międzylaboratoryjnych.

Badania międzylaboratoryjne mogą być wykorzystywane do:

- określania zdolności do wykonywania konkretnych badań i pomiarów,
- monitorowania osiągnięć laboratorium w zakresie dokładności wykonywanych analiz,
- identyfikowania problemów oraz inicjowania działań korygujących z zakresu kompetencji technicznych personelu,
- sprawdzania i wzorcowania aparatury,
- ustalania efektywności i porównywalności nowych metod badawczych,
- określania cech charakterystycznych nowej metody badawczej.

Badania międzylaboratoryjne są ważnym narzędziem wykorzystywanym do podniesienia jakości, a także pozwalają na monitorowanie możliwości analitycznych laboratoriów oraz porównywanie uzyskiwanych przez nie wyników z wynikami uzyskiwanymi przez podobne laboratoria. Przekonanie, że w laboratorium są uzyskiwane wiarygodne rezultaty, jest najważniejszą sprawą dla klientów korzystających z jego usług. Programy badań międzylaboratoryjnych są wykorzystywane przez jednostki akredytujące laboratoria do oceny zdolności laboratoriów do kompetentnego wykonywania badań i pomiarów (Przewodnik ISO/IEC 1997).

W artykule przedstawiono wyniki pierwszej tury międzynarodowych badań porównawczych, zorganizowanych przez Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górniczego. Badania te dotyczyły polskich firm energetycznych, uczestniczących w programie handlu uprawnieniami do emisji oraz firm zagranicznych i przedstawicieli firm zagranicznych w Polsce.

2. PRZEDMIOT I METODYKA ORGANIZACJI BADAŃ PORÓWNAWCZYCH

System badań porównawczych funkcjonuje według określonego planu: nabór uczestników, przygotowanie materiału do badań (PN-G-04502:1990; Róg i in. 2008), badania jednorodności przygotowanego materiału (Volk 1973), dystrybucja próbek kontrolnych do uczestników badań, zebranie i analiza otrzymanych wyników, sporządzenie raportu końcowego zawierającego wnioski z danej tury badań międzylaboratoryjnych, stanowiącego jednocześnie świadectwo z badań porównawczych. Wszystkie dokumenty oraz raport końcowy są sporządzone w języku polskim dla polskich uczestników oraz w języku angielskim – dla uczestników zagranicznych.

Pierwsza tura międzynarodowych badań porównawczych została zorganizowana w 2010 r. Zakres badań obejmował następujące parametry jakościowe węgla kamiennego: zawartość wilgoci (PN-G-04560:1998; PN-G-04511:1980), popiołu (PN-G-04560:1998; PN-ISO 1171:2002), siarki całkowitej (PN-G-04584:2002; PN-ISO 334:1997), pierwiastka węgla (PN-G-04571:1998) oraz ciepła spalania (PN-G-04513:1981). Podstawę badań stanowiły wytyczne i narzędzia statystyczne zamieszczone w Przewodniku ISO/IEC 43-1 (1997) oraz w Przewodniku ISO/IEC 35 (1989).

Zaproszenia do wzięcia udziału w badaniach porównawczych zostały skierowane do:

- laboratoriów zakładów energetycznych,
- laboratoriów związanych z górnictwem (zakłady górnicze),
- laboratoriów działających samodzielnie poza strukturami organizacyjnymi wymienionymi powyżej,
- polskich filii laboratoriów zagranicznych,
- laboratoriów zagranicznych.

W pierwszej turze międzynarodowych badań porównawczych węgla kamiennego w 2010 r. wzięło udział 11 uczestników, z czego siedem to laboratoria polskie, dwa to filie laboratoriów zagranicznych oraz dwa to laboratoria zagraniczne. Tylko sześć z nich miało akredytację.

Uczestnicy do oznaczania parametrów stosowali różne metody i różne urządzenia analityczne, które zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Urządzenia wykorzystywane do badań oraz metody badawcze

Parametr	Metoda	Urządzenie
Popiół A ^a	PN-80/G-04512 PN-G-04560:1998 PN-ISO 1171:2002 metoda własna	piec do spalań piec do spalań PM-6/1100A piec laboratoryjny NABERTHERM termograwimetr ELTRA
Ciepło spalania Q ^a	PN-ISO 1928:2002 PN-G-04513:1981 PN-81/G-04513 metoda własna	kalorymetr KL-12 kalorymetr ELTRA kalorymetr LECO AC500 kalorymetr LECO AC600 kalorymetr LECO AC350 kalorymetr IKA C5000
Siarka całkowita S ^a	PN-ISO 351:1999 PN-G-04584:2001 metoda własna	analizator ELTRA CS500 analizator ELTRA CHS500 analizator ELTRA CHS580 analizator LECO SC144 analizator LECO SC132 analizator LECO TruSpecS
Pierwiastek C ^a	PN-G-04571:1998 PN-G-04584:2001 metoda własna	analizator TrueSpec CHN analizator ELTRA CS500 analizator ELTRA CHS500 analizator ELTRA CHS580 analizator LECO CHN1000

3. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK KONTROLNYCH DO BADAŃ

Do badań pobrano pięć próbek ogólnych o masie około 100 kg z pięciu kopalń produkujących węgle energetyczne. Próbki te skruszono w całości do uziarnienia poniżej 3 mm i przygotowano z każdej z nich próbki laboratoryjne. Próbki laboratoryjne doprowadzono do stanu powietrzno suchego, susząc je w temperaturze pokojowej. Następnie całe próbki laboratoryjne zmielono do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Wszystkie czynności wykonano zgodnie z normą PN-G-04502 (1990).

Zmielone próbki laboratoryjne węgla podzielono na próbki kontrolne, o masie około 200 g, z przeznaczeniem dla każdego uczestnika. Każdy z uczestników otrzymał komplet pięciu próbek kontrolnych węgla kamiennego o zróżnicowanych parametrach jakościowych. Dla każdej przygotowanej próbki kontrolnej wykonano analizy sprawdzające na: zawartość popiołu, siarki całkowitej, pierwiastka C oraz ciepło spalania.

4. BADANIA JEDNORODNOŚCI PRÓBEK

Na wszystkich przygotowanych próbkach kontrolnych wykonano analizy sprawdzające, polegające na trzykrotnym oznaczeniu zawartości popiołu i pierwiastka węgla. W ten sposób uzyskano serie wyników dla każdego badanego parametru, składające się z trzech wyników.

W celu określenia jednorodności próbek kontrolnych oraz istotności statystycznej serii wyników, uzyskanych podczas wykonywania analiz sprawdzających każdej próbki kontrolnej, przeprowadzono testy t-Studenta i F-Snedecora (Volk 1973).

Test t-Studenta umożliwia określenie istotności różnicy wartości średnich, obliczonych dla dwóch niezależnych serii pomiarowych, liczących odpowiednio N_x oraz N_y wyników.

W pierwszej kolejności obliczono odchylenie standardowe S dla wszystkich serii pomiarowych, korzystając ze wzoru

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (1)$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe serii pomiarowej,

X_i – kolejne wartości parametru otrzymane dla danej próbki kontrolnej,

\bar{X} – średnia arytmetyczna otrzymanych wartości parametru w danej próbce kontrolnej,

N – liczba wyników oznaczania parametru w danej próbce kontrolnej.

Następnie wyniki, wyliczonych odchyłeń standardowych S z serii, pogrupowano w pary, które porównywano ze sobą. Dla tych par obliczono łączne odchylenie standardowe S_c , wyrażone wzorem

$$S_C = \sqrt{\frac{S_x^2(N_x - 1) + S_y^2(N_y - 1)}{N_x + N_y - 2}} \quad (2)$$

gdzie:

S_x, S_y – odchylenia standardowe serii pomiarowych x oraz y według wzoru (1),

S_x^2, S_y^2 – wariancje dla serii pomiarowych x oraz y ,

N_x, N_y – liczba wyników oznaczania pomiarów w seriach pomiarowych x oraz y .

W ostatnim etapie testu t-Studenta obliczono wartość t według wzoru

$$t = \frac{|\bar{X}_x - \bar{X}_y|}{S_C \sqrt{\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y}}} \quad (3)$$

gdzie \bar{X}_x, \bar{X}_y – średnie arytmetyczne parametrów w seriach pomiarowych x oraz y .

Otrzymane wartości t porównano z wartością tablicową t_{krt} (Volk 1973).

Te same serie wyników poddano ocenie testem F-Snedecora, który jest testem istotności różnicy precyzji, charakteryzującej dwie porównywane serie wyników. W teście tym porównuje się dwie wartości odchyłeń standardowych S_x i S_y (o odpowiednich stopniach swobody $\nu_x = N_x - 1$ i $\nu_y = N_y - 1$). Test F może zatem odpowiedzieć na pytanie: czy obydwie badane serie wyników są równorzędnie precyzyjne, to znaczy czy są statystycznie identyczne dla określonego poziomu istotności.

W tym przypadku przeanalizowano równość dla identycznego kwantylu granicznego F_{kryt} podaną wzorem

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2} \quad (4)$$

Można jednak zauważyć, że relacja (4) jest symetryczna i równie dobrze może być rozpatrywana jako odwrotność, czyli

$$F^* = \frac{1}{F} \quad (5)$$

Następnie otrzymane wartości F oraz F^* porównano z wartością tablicową F_{kryt} (Volk 1973).

Jeśli porównywane wartości t, F i F^* , dla wszystkich par, nie przekraczają wartości krytycznych, odpowiednio t_{kryt}, F_{kryt} , podanych w tablicach statystycznych (Volk 1973), należy uznać, że wszystkie próbki są jednorodne pod względem jakości i można je użyć do badań międzylaboratoryjnych. Jeśli jednak któraś z porównywanych wartości t, F, F^* przekroczyłaby wartości krytyczne t_{kryt}, F_{kryt} , należałoby odrzucić próbkę kontrolną, do której te wartości się odnoszą i zastąpić ją nową.

Obu testom, jak podano wcześniej, poddano wyniki oznaczania zawartości popiołu oraz pierwiastka węgla, uzyskane dla każdej z próbek kontrolnych. Wyznaczone wartości statystyczne każdego z testów porównano z wartościami krytycznymi. War-

tość krytyczna t_{kryt} (dla poziomu ufności $P = 95\%$) była równa 2,306, natomiast F_{kryt} (dla poziomu ufności $P = 95\%$) – 6,39.

Wyznaczone wartości statystyczne oraz wartości krytyczne obu testów podano w tabelach 2 i 3.

Tabela 2. Wyniki testów t-Studenta oraz F-Snedecora dla oznaczania zawartości popiołu pięciu serii węgla kamiennego

Test	Numer próbki kontrolnej				
	1	2	3	4	5
	A ^a	A ^a	A ^a	A ^a	A ^a
t-Studenta	0,33	0,28	0,34	0,30	0,22
$t_{kryt} = t_{0,05;8}$	2,306				
F-Snedecora F/F	0,45/2,24	0,46/2,19	0,65/1,53	0,63/1,59	0,42/2,37
$F_{kryt} = F_{0,05;4;4}$	6,39				

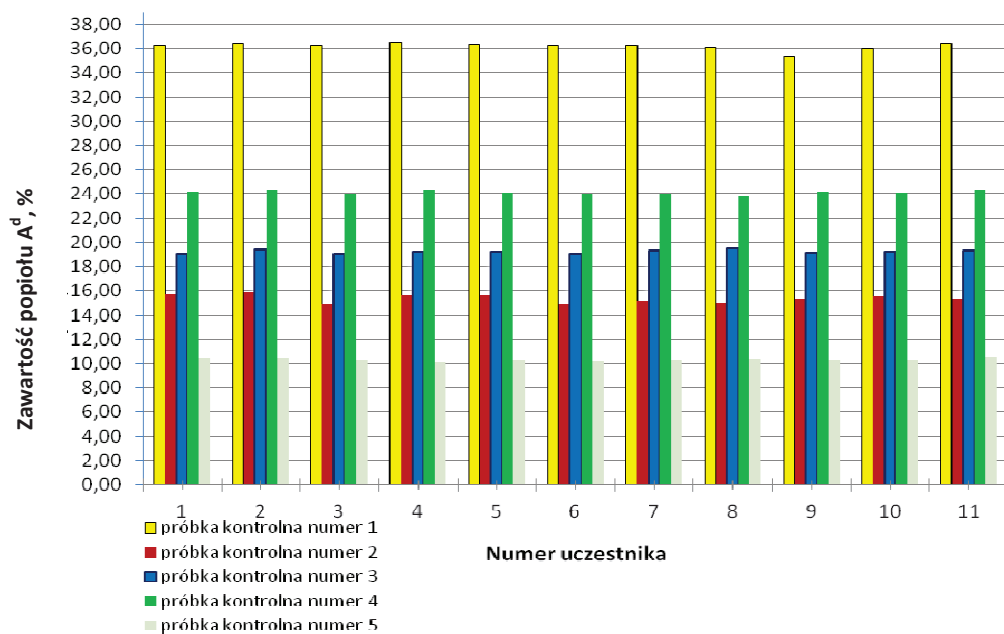
Tabela 3. Wyniki testów t-Studenta oraz F-Snedecora dla oznaczania zawartości pierwiastka węgla pięciu serii węgla kamiennego

Test	Numer próbki kontrolnej				
	1	2	3	4	5
	C ^a	C ^a	C ^a	C ^a	C ^a
t-Studenta	0,43	0,69	0,55	0,46	0,62
$t_{kryt} = t_{0,05;8}$	2,306				
F-Snedecora F/F	0,50/1,99	0,43/2,31	0,48/2,10	0,46/2,17	0,71/1,40
$F_{kryt} = F_{0,05;4;4}$	6,39				

Z tabel 2 i 3 wynika, że każda otrzymana wartość statystyczna dla każdego parametru, jest niższa od wartości krytycznej, co świadczy o tym, że: według testu t-Studenta zachodzi równorzędność otrzymanych wyników oznaczania zawartości popiołu oraz zawartości pierwiastka węgla dla węgla kamiennego, natomiast według testu F-Snedecora zachodzi równorzędność w kategorii rozkładu błędu (precyzji).

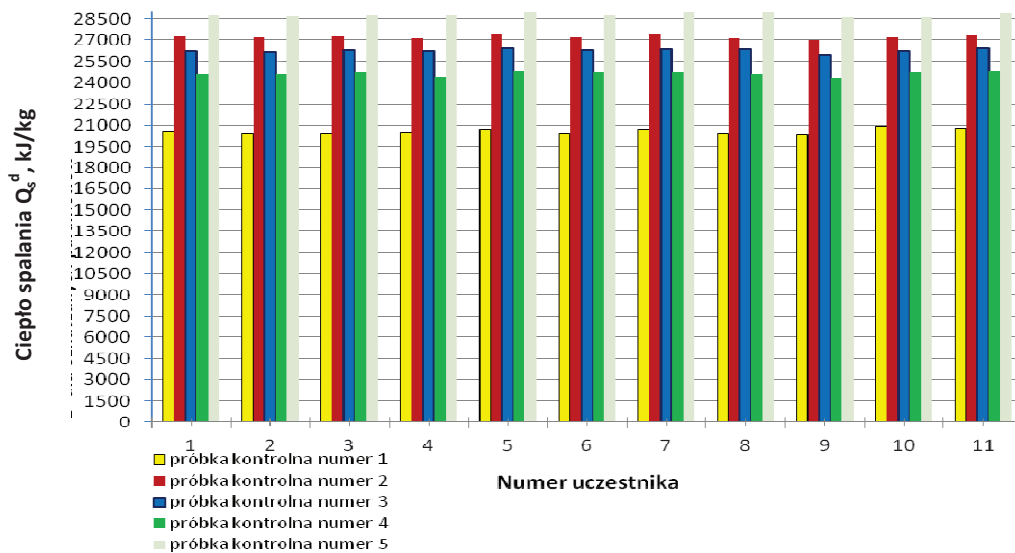
5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Na rysunkach od 1 do 4 przedstawiono średnie wyniki badań, uzyskane przez uczestników.



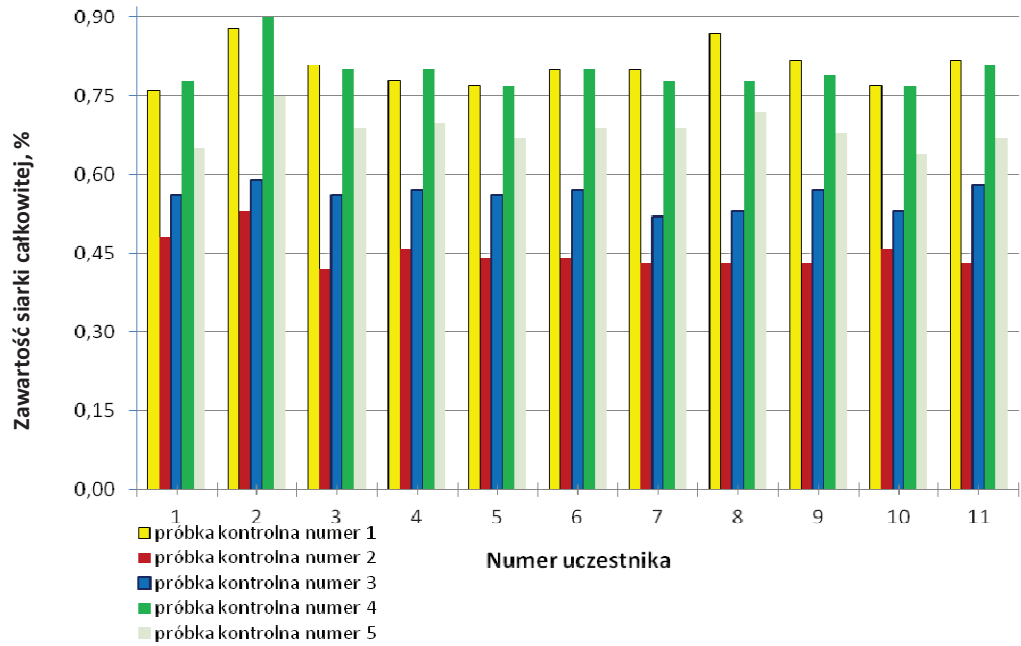
Rys. 1. Średnie wyniki oznaczania zawartości popiołu A^d dla pięciu próbek kontrolnych

Fig. 1. Average results of determination of the ash content A^d for five control samples



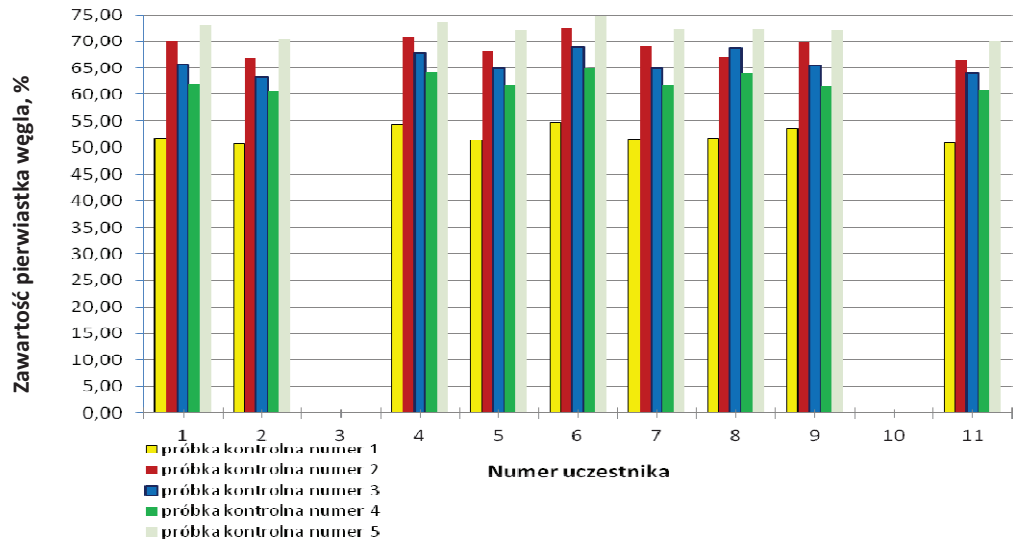
Rys. 2. Średnie wyniki oznaczania ciepła spalania Q_s^d dla pięciu próbek kontrolnych

Fig. 2. Average results of determination of the gross calorific value Q_s^d for five control samples



Rys. 3. Średnie wyniki oznaczania siarki całkowitej S^{Td} dla pięciu próbek kontrolnych

Fig. 3. Average results of determination of total sulphur S^{Td} for five control samples



Rys. 4. Średnie wyniki oznaczania pierwiastka węgla C^{Td} dla pięciu próbek kontrolnych

Fig. 4. Average results of determination of the carbon element C^{Td} for five control samples

Dla każdego z analizowanych parametrów fizykochemicznych wyznaczono wartość przypisaną X , która jest średnią wartością ze wszystkich wyników danego parametru, otrzymanych przez uczestników badań, dla danej próbki kontrolnej (tab. 4).

Następnie na podstawie wszystkich wyników danego parametru obliczono odchylenia standardowe S , według wzoru (1) – tabela 5 oraz wskaźniki z , według wzoru (6), które posłużyły do oceny biegłości laboratoriów (tab. 6)

$$z = \frac{x - X}{s} \quad (6)$$

gdzie:

- x – wartość parametru uzyskana przez uczestnika,
- X – wartość przypisana (średnia przypisana) czyli średnia arytmetyczna z wyników badań, otrzymanych przez uczestników dla danego parametru,
- s – odchylenie standardowe wyników badań parametru, otrzymanych przez uczestników.

Tabela 4. Wartości przypisane (średnia przypisana)

Parametr	Numer próbki kontrolnej				
	1	2	3	4	5
	wartość przypisana X				
Popiół A ^d	36,30	15,39	19,23	24,15	10,37
Ciepło spalania Q _s ^d	20 572	27 267	26 335	24 708	28 832
Siarka całkowita S ^d	0,81	0,45	0,56	0,80	0,69
Pierwiastek węgla C ^d	52,20	68,95	66,12	62,57	72,39

Tabela 5. Odchylenia standardowe

Parametr	Numer próbki kontrolnej				
	1	2	3	4	5
	odchylenie standardowe s				
Popiół A ^d	0,22	0,33	0,16	0,17	0,12
Ciepło spalania Q _s ^d	189	131	105	147	139
Siarka całkowita S ^d	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
Pierwiastek węgla C ^d	1,44	2,10	2,06	1,53	1,52

W tabeli 6 oraz na rysunku 5 podano wartości wskaźnika z uzyskane przez każdego z uczestników badań międzylaboratoryjnych.

Wskaźniki z dla każdego parametru porównano z kryteriami podanymi poniżej, według Przewodnika ISO/IEC 43-1 (1997).

W laboratorium uzyskano wynik:

- zadowolający, jeśli $|z| \leq 2$,
- wątpliwy, jeśli $2 < |z| < 3$,
- niezadowolający, jeśli $|z| \geq 3$.

W tabeli 6 wyniki znajdujące się na poziomie wątpliwym zapisano kursywą, a wyniki znajdujące się na poziomie niezadowolającym – pogrubioną czcionką.

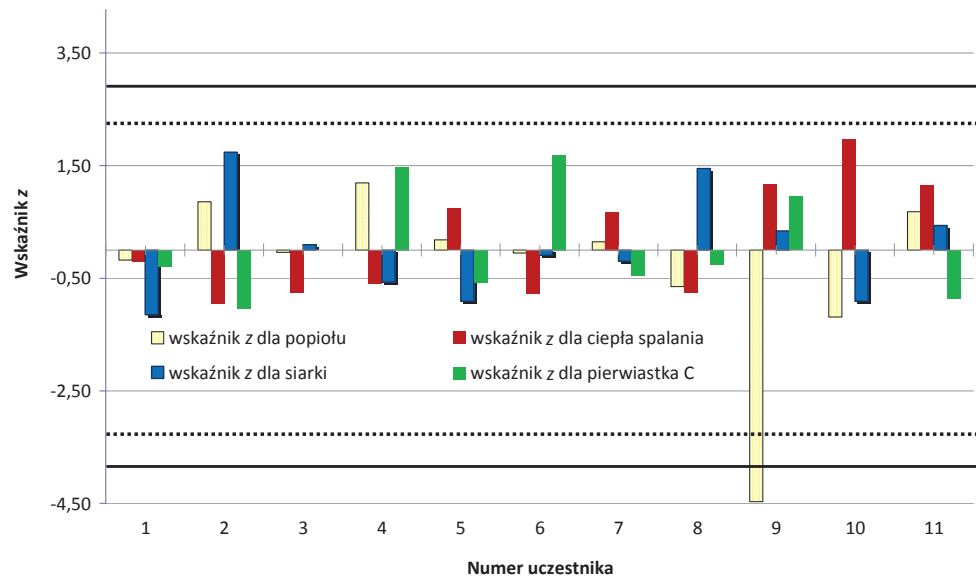
Poziom zadowolający oznacza przedział mieszczący się między dwiema liniami przerywanymi na rysunku 5; poziom wątpliwy oznacza przedział, mieszczący się między linią przerywaną a linią ciągłą pogrubioną, natomiast poziom niezadowolający oznacza przedział, mieszczący się poniżej i powyżej linii ciągłej pogrubionej.

Po przeprowadzeniu analizy wyników i wyciągnięciu wniosków sporządzono raport, który przesłano każdemu z uczestników badań.

Tabela 6. Wartości wskaźnika z uzyskane przez poszczególnych uczestników badań

Numer uczestnika	Numer próbki/parametr											
	1				2				3			
	A ^d	Q _s ^d	S _r ^d	C _t ^d	A ^d	Q _s ^d	S _r ^d	C _t ^d	A ^d	Q _s ^d	S _r ^d	C _t ^d
1	-0,18	-0,20	-1,15	-0,28	0,96	0,15	0,88	0,60	-0,88	-0,47	0,06	-0,18
2	0,86	-0,95	1,74	-1,04	1,54	-0,44	2,36	-0,97	1,09	-1,30	1,38	-1,32
3	-0,04	-0,75	0,10	-	-1,26	-0,16	-1,10	-	-1,23	0,06	0,13	-
4	1,19	-0,59	-0,57	1,48	0,67	-0,85	0,26	0,92	0,07	-0,36	0,37	0,86
5	0,18	0,74	-0,91	-0,57	0,63	1,75	-0,30	-0,39	-0,18	1,48	-0,10	-0,54
6	-0,05	-0,78	-0,09	1,69	-1,32	-0,27	-0,48	1,76	-1,12	-0,13	0,60	1,37
7	0,15	0,68	-0,20	-0,45	-0,72	1,55	-0,67	0,04	0,52	0,54	-1,63	-0,56
8	-0,65	-0,76	1,45	-0,25	-1,10	-0,89	-0,54	-0,91	1,81	0,66	-1,27	1,24
9	-4,47	1,17	0,34	0,95	-0,20	-2,12	-0,67	0,43	-0,38	-3,48	0,45	-0,23
10	-1,19	1,97	-0,91	-	0,50	-0,65	0,13	-	-0,18	-0,64	-1,27	-
11	0,68	1,15	0,44	-0,87	-0,16	0,86	-0,67	-1,13	0,38	1,07	0,99	-1,06

Numer uczestnika	Numer próbki/parametr							
	4				5			
	A ^d	Q _s ^d	S _r ^d	C _t ^d	A ^d	Q _s ^d	S _r ^d	C _t ^d
1	0,37	-0,41	-0,58	-0,32	0,84	-0,42	-1,20	0,46
2	1,23	-0,59	2,65	-1,26	1,25	-0,75	1,89	-1,21
3	-0,82	0,18	0,07	-	-0,59	-0,12	0,25	-
4	1,03	-1,73	-0,04	1,04	-1,72	-0,12	0,37	0,81
5	-0,27	1,22	-0,74	-0,45	-0,40	1,43	-0,38	-0,18
6	-0,96	0,13	-0,04	1,58	-0,91	-0,05	0,06	1,64
7	-0,64	0,62	-0,47	-0,50	-0,24	1,26	0,02	0,05
8	-1,52	-0,71	-0,47	0,95	0,58	0,93	0,94	-0,06
9	0,15	-2,23	-0,20	-0,59	-0,57	-1,74	-0,19	-0,17
10	-0,01	0,82	-0,79	-	-0,14	-1,70	-1,39	-
11	1,31	1,17	0,34	-1,01	-0,16	0,86	-0,67	-1,13



Rys. 5. Wskaźniki z określone dla próbek kontrolnych węgla

Fig. 5. Indices z determined for coal control samples

6. PODSUMOWANIE I OCENA WYNIKÓW

Międzynarodowe Badania Porównawcze zostały wykonane zgodnie z zaleceniami i wskazówkami zawartymi w Przewodniku ISO/IEC 43-1:1997 Badania biegiłości poprzez porównania międzylaboratoryjne oraz Przewodniku ISO/IEC 35 Certyfikacja materiałów odniesienia. Zasady ogólne i analiza statystyczna. Uzyskano następujące wyniki:

Próbki kontrolne 1

Różnice między wynikami uzyskanymi przez uczestników badań, w przypadku oznaczania:

- zawartości popiołu A^d dochodziły do 0,57%,
- ciepła spalania Q_s^d dochodziły do 163 kJ/kg,
- siarki całkowitej S_t^d dochodziły do 0,08%,
- zawartości pierwiastka węgla C_t^d dochodziły do 0,70%.

Wskaźniki z określone w większości laboratoriów znajdowały się na poziomie zadowalającym ($|z| \leq 2$). Jedynie w przypadku jednego laboratorium (numer 9), uzyskany wskaźnik z przekraczał poziom zadowalający (dla oznaczania zawartości popiołu).

Próbki kontrolne 2

Różnice między wynikami uzyskanymi przez uczestników badań, w przypadku oznaczania:

- zawartości popiołu A^d dochodziły do 0,37%,
- ciepła spalania Q_s^d dochodziły do 295 kJ/kg,
- siarki całkowitej S_t^d dochodziły do 0,05%,
- zawartości pierwiastka węgla C_t^d dochodziły do 0,83%.

Wskaźniki z określone w większości laboratoriów znajdowały się na poziomie zadowalającym ($|z| \leq 2$). Jedynie w przypadku dwóch laboratoriów (numer 2 i 9), uzyskany wskaźnik z przekraczał poziom zadowalający (dla oznaczania zawartości siarki całkowitej oraz ciepła spalania).

Próbki kontrolne 3

Różnice między wynikami uzyskanymi przez uczestników badań, w przypadku oznaczania:

- zawartości popiołu A^d dochodziły do 0,35%,
- ciepła spalania Q_s^d dochodziły do 152 kJ/kg,
- siarki całkowitej S_t^d dochodziły do 0,05%,
- zawartości pierwiastka węgla C_t^d dochodziły do 0,99%.

Wskaźniki z określone w większości laboratoriów znajdowały się na poziomie zadowalającym ($|z| \leq 2$). Jedynie w przypadku jednego laboratorium (numer 9), uzyskany wskaźnik z przekraczał poziom zadowalający (dla oznaczania ciepła spalania).

Próbki kontrolne 4

Różnice między wynikami uzyskanymi przez uczestników badań, w przypadku oznaczania:

- zawartości popiołu A^d dochodziły do 0,30%,
- ciepła spalania Q_s^d dochodziły do 214 kJ/kg,
- siarki całkowitej S_t^d dochodziły do 0,04%,
- zawartości pierwiastka węgla C_t^d dochodziły do 1,00%.

Wskaźniki z określone dla większości laboratoriów znajdowały się na poziomie zadowalającym ($|z| \leq 2$). Jedynie w przypadku dwóch laboratoriów (numer 2 i 9), uzyskany wskaźnik z przekraczał poziom zadowalający (dla oznaczania zawartości siarki oraz ciepła spalania).

Próbki kontrolne 5

Różnice między wynikami uzyskanymi przez uczestników badań, w przypadku oznaczania:

- zawartości popiołu A^d dochodziły do 0,14%,
- ciepła spalania Q_s^d dochodziły do 251 kJ/kg,
- siarki całkowitej S_t^d dochodziły do 0,04%,
- zawartości pierwiastka węgla C_t^d dochodziły do 2,42%.

Wskaźniki z dla wszystkich laboratoriów znajdowały się na poziomie zadowalającym ($|z| \leq 2$).

Przeprowadzona pierwsza edycja międzynarodowych badań porównawczych spotkała się z dużym zainteresowaniem wśród laboratoriów współpracujących z Zakładem Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytut Górnictwa oraz zagranicznych uczestników. Planuje się przeprowadzenie kolejnej edycji takich badań.

Literatura

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
2. PN-G-04502:1990 Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania próbek do badań laboratoryjnych.
3. PN-G-04511:1980 Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości wilgoci.
4. PN-G-04513:1981 Paliwa stałe. Oznaczenie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
5. PN-G-04560:1998 Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu analizatorem automatycznym.
6. PN-G-04571:1998 Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami. Metoda makro.
7. PN-G-04584:2001 Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami.
8. PN-ISO 1171:2002 Paliwa stałe. Oznaczenie popiołu.
9. PN-ISO 334:1997 Paliwa stałe. Oznaczenie siarki całkowitej. Metoda Eschki.
10. Przewodnik ISO/IEC 35 (1989): Certyfikacja materiałów odniesienia. Zasady ogólne i analiza statystyczna.

11. Przewodnik ISO/IEC 43-1 (1997): Badania biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część I: Projektowanie i realizacja programów badania biegłości.
12. Rozporządzenie (2008): Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 r. w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji. Dz. U. 2008 nr 183, poz. 1142.
13. Róg L., Wawrzyńkiewicz W., Hamala K., Rompalski P., Solik M. (2008): Wyznaczanie dokładności pobierania i przygotowania próbek analitycznych biopaliwa i stałych paliw wtórnych. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.
14. Volk W. (1973): Statystyka stosowana dla inżynierów. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.

Recenzent: mgr inż. Elżbieta Gruszka