

Beata Altkorn

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Określanie poddyscyplin, wymagających uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych, w laboratorium branży naftowej

Wprowadzenie

W listopadzie ubiegłego roku Polskie Centrum Akredytacji (PCA) opublikowało kolejne, już piąte, wydanie *Polityki dotyczącej uczestnictwa w badaniach biegłości* (17.11.2011 r.). *Polityka...* jest zgodna z dokumentem EA-4/18/2012 *Wytoczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości* oraz innymi dokumentami serii EA (*European Coordination for Accreditation*), określającymi sposób uwzględniania uczestnictwa akredytowanych laboratoriów w procesach: zarówno starania się o akredytację, jak i nadzoru nad laboratoriami już akredytowanymi. Norma ISO/IEC 17025:2005 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących* stwierdza, że „(...) laboratorium powinno mieć procedury sterowania jakością w celu monitorowania miarodajności wyników badań” oraz, że „(...) monitorowanie powinno być planowane”. Do zeszłego roku akredytowane laboratoria posiadały – do pewnego stopnia – dowolność w planowaniu udziału w badaniach biegłości [2]. Pożądany był udział w porównaniach międzylaboratoryjnych dla każdej z akredytowanych metod, przy czym nie kładziono specjalnego nacisku na udział w badaniach dla tej samej normy, ale różnych obiektów badań. Wydanie 5 *Polityki...* doprecyzowało zasady planowania udziału laboratorium

w porównaniach międzylaboratoryjnych, wprowadzając jednocześnie pojęcie „poddyscypliny”. Poddyscyplina w rozumieniu *Polityki...* to: „(...) obszar kompetencji technicznych zdefiniowany przez co najmniej jedną technikę pomiaru, właściwość, wyrób, które są ze sobą związane”, np.: **oznaczanie temperatury zablokowania zimnego filtra CFPP, w oleju napędowym, metodą pomiaru temperatury, według PN-EN 116:aktualna edycja**. Każde laboratorium jest zobowiązane do dokonania dogłębnej analizy swojego zakresu akredytacji w celu określenia poddyscyplin, dla których jest obowiązane uczestniczyć w porównaniach międzylaboratoryjnych, będących obiektywnym narzędziem służącym do wykazania kompetencji laboratorium oraz utrzymania jakości badań (sterowania jakością). Uczestnictwo w badaniach biegłości powinno być adekwatne do planów opracowanych w laboratorium, a te konstruuje się z użyciem trzech parametrów: ilości poddyscyplin, poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach. Identyfikowanie poddyscyplin w ramach zakresu akredytacji stanowi ciągle problem nowy, dlatego też niniejszy artykuł jest próbą przybliżenia, na przykładzie Laboratorium Zakładu Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu, zasad określania poddyscyplin.

Podstawy formalne

Na początek, niezbędne jest zacytowanie kilku definicji [1, 3]:

- **technika pomiaru** – proces badania/wzorcowania/identyfikowania właściwości, obejmujący również wszelkie

postępowanie z próbką otrzymaną w laboratorium w celu jej przygotowania do wykonania pomiarów przez urządzenie pomiarowe, np. pomiar wielkości fizycznej (temperatury, ciśnienia, objętości, tempera-

tury), technika analizy instrumentalnej (spektrofotometria w podczerwieni, spektrometria rentgenowska, chromatografia gazowa);

- właściwość – wielkość mierzona, np. zawartość benzenu, temperatura krzepnięcia. Należy wziąć pod uwagę, że wielkość mierzona, w dużej liczbie przypadków, nie jest wynikiem oznaczenia, np. wielkością mierzoną w określaniu prężności par jest ciśnienie, w określaniu punktu anilinowego jest to pomiar temperatury, w oznaczaniu lepkości kinematycznej – pomiar czasu itp.);
- wyrób – obiekt, w odniesieniu do którego stosuje się technikę pomiaru, np. benzyna silnikowa, olej opałowy ciężki, bioetanol, LPG;
- poddyscyplina – obszar kompetencji technicznych zdefiniowany przez co najmniej jedną technikę pomiaru, właściwość, wyrób, które są ze sobą związane, np.: oznaczanie siarki w oleju opałowym ciężkim techniką spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii XRF-ED, pomiar temperatury mętnienia olejów napędowych metodą bezpośredniego pomiaru temperatury;
- poziom uczestnictwa – liczba poddyscyplin, które laboratorium identyfikuje w ramach swojego zakresu, będąca jednocześnie liczbą określonych badań biegłości, w których uczestnictwo zaleca się uwzględnić;
- porównanie międzylaboratoryjne – zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio określonymi warunkami;
- badanie biegłości – ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium, za pomocą porównań międzylaboratoryjnych.

Laboratorium powinno określić swój poziom i częstotliwość uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych po przeprowadzeniu dogłębnej analizy innych środków sterowania jakością. Pierwszym działaniem w analizie jest zidentyfikowanie poddyscyplin dotyczących akredytowanych metod badań. Należy uwzględnić poziom ryzyka, sektor – w którym działa laboratorium, lub metodyki – które stosuje, biorąc pod uwagę:

- liczbę wykonywanych badań,
- fluktuację, doświadczenie i wiedzę personelu,
- spójność pomiarową, czyli dostępność materiałów odniesienia i/lub wzorców państwowych,
- znaną stabilność lub niestabilność stosowanej techniki pomiaru,
- znaczenie oraz końcowe wykorzystanie wyników badań.

Ten ostatni punkt wymaga dodatkowego rozwinięcia. Akredytowane laboratoria świadczące usługi w krajowym systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw są

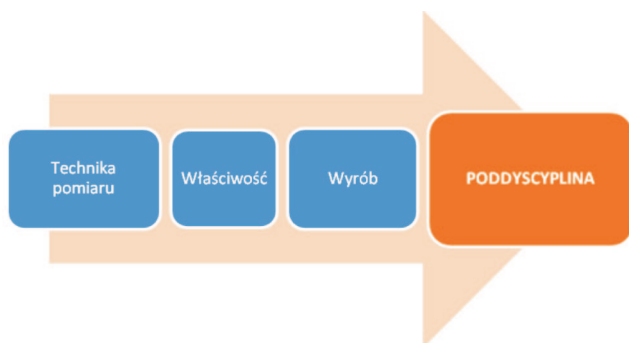
dodatkowo zobligowane tzw. normą FQMS [4] do regularnego udziału w krajowych, europejskich lub międzynarodowych badaniach międzylaboratoryjnych w zakresie wszystkich badań, jakie laboratorium wykonuje dla potrzeb systemu FQMS. Powodem tego jest fakt, że wyniki badań są podstawą do wymierzania odpowiedzialności karnej (wykorzystane w sądzie), co wymaga wysokiego poziomu pewności wyników. Z tego samego powodu, wyniki wszystkich badań wykonywanych w ramach ekspertyz sądowych systemu kontroli zawartości siarki w paliwach żeglugowych i olejach opałowych, prowadzonych przez Inspekcję Ochrony Środowiska, wyniki badań niezbędne do uzyskiwania wymaganych dopuszczeń, zezwoleń, certyfikatów, taryfikacji celnej towarów itp. – są wynikami, które muszą się odznaczać bardzo wysokim stopniem pewności.

Najlepiej byłoby, gdyby laboratorium uczestniczyło w określonych badaniach biegłości dla każdej techniki pomiaru – którą wykorzystuje – i wszystkich właściwości mierzonych w każdym wyrobie. Można powiedzieć, że jest to „plan maksimum”. Ponieważ jednak udział w badaniach, zwłaszcza dla niektórych technik badawczych lub produktów, jak również udział w badaniach międzynarodowych – są kosztowne, a w wielu dyscyplinach nie organizuje się badań porównawczych, ustalenie poddyscyplin, z których wynika liczba obligatoryjnych dla laboratorium porównań międzylaboratoryjnych jest „planem minimum”. Dostęp do organizowanych badań międzylaboratoryjnych i względny ekonomiczny wyznaczają rzeczywistą liczbę badań międzylaboratoryjnych, w których laboratorium bierze udział w cyklu akredytacji.

Poddyscyplina może zawierać więcej niż jedną technikę pomiarową, właściwość lub wyrób, jeżeli można wykazać ich równoważność i porównywalność. Na przykład, z punktu widzenia oznaczenia lepkości kinematycznej, oznaczenie dla takich wyrobów jak: oleje napędowe, lekkie oleje opałowe, biopaliwa B20 zawierające 20% estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME czy paliwo lotnicze – jest porównywalne (można je traktować jako równoważne), natomiast oznaczenie dla ciężkich olejów opałowych, FAME, olejów bazowych czy olejów smarowych – już nie.

Poddyscyplina nie powinna zawierać rozbieżnych kompetencji technicznych (potrzeba odmiennych kwalifikacji, wiedzy, doświadczenia, szkoleń oraz wykorzystywania odmiennego wyposażenia). Na przykład: działanie wody na paliwa lotnicze, korodujące działanie na miedź i korodujące działanie LPG na miedź – to metody wizualne, a jednak są całkowicie różne. Klasyfikacja poddyscyplin może być odmienna dla każdego laboratorium i nie będzie to błędem.

Przy określaniu poddyscypliny pomocne jest tzw. etapowe podejście [3], przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Podejście etapowe do analizy zakresu akredytacji laboratorium w celu określenia poddyscypliny

Technika pomiaru

Z jedną techniką pomiaru w ramach danej poddyscypliny może być związanych kilka wyrobów, np. parametr jakościowy: **zawartość azotu, metodą luminescencyjną, według ASTM D 4629** można przypisać do następujących wyrobów: lekkie oleje opałowe, ciężkie oleje opałowe, pozostałości naftowe, bioetanol. Są też przypadki odwrotne, kiedy jeden wyrób może być kojarzony z kilkoma technikami pomiaru, np.: gęstość ciekłych paliw i biopaliw można oznaczyć metodą oscylacyjną (z U-rurką) według PN-EN ISO 12185 lub metodą areometryczną według PN-EN ISO 3675.

Jest możliwe włączenie różnych technik pomiaru do tej samej poddyscypliny, choć w branży naftowej nie jest to powszechnie stosowane i w Laboratorium Zakładu Analiz Naftowych przypadek taki nie miał miejsca.

Właściwość, która ma być zmierzona, oznaczona lub zidentyfikowana

Dopuszcza się włączenie różnych właściwości do tej samej poddyscypliny. Przypadek taki w branży naftowej wymaga głębokich przemyśleń. Przykładem mogą być metody badań będące w gruncie rzeczy bezpośrednim pomiarem ciśnienia, temperatury lub objętości. Wymienione poniżej parametry jakościowe wykonywane są metodą pomiaru temperatury, niemniej termometr, którym posługuje się wykonawca metody, jest umieszczony w zupełnie innej aparaturze badawczej:

- punkt anilinowy – metoda pomiaru temperatury,

- CFPP – metoda pomiaru temperatury,
- temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym (Pensky-Martens) – metoda pomiaru temperatury,
- temperatura krystalizacji paliw lotniczych – metoda pomiaru temperatury.

Zatem, włączenie wymienionych właściwości do tej samej poddyscypliny nie będzie właściwe, podobnie jak dla metod, których wynik jest *de facto* wynikiem bezpośredniego ważenia (metod wagowych). Tak bardzo różnią się one techniką uzyskania próbki, która jest finalnie ważona, że nie mogą być zaliczane do jednej poddyscypliny, na przykład:

- żywice obecne i żywice nieprzemysłowe – metoda wagowa,
- części nietłoczne w bioetanolu – metoda wagowa,
- pozostałość po koksowaniu – metoda wagowa,
- temperatura krystalizacji – metoda wagowa,
- gęstość metodą piknometryczną – metoda wagowa.

Wyrób, który ma być badany

Dopuszcza się włączenie różnych wyrobów do tej samej poddyscypliny, ale matryce, obiekty lub materiały zawarte w poddyscyplinie muszą mieć charakter równoważny. Przykładem może być porównywalność oznaczania właściwości paliw skomponowanych na średnich destylatach naftowych. Dla niektórych metod badań nie ma żadnego znaczenia, czy badanym wyrobem jest olej napędowy, lekki olej opałowy, czy paliwo lotnicze, podobnie jak w kilku przypadkach nie ma znaczenia, czy wyrobem jest bioetanol, czy paliwo etanolowe E85. Można zatem do tej samej poddyscypliny zakwalifikować obydwie wymienione wyroby.

Innym przykładem może być miareczkowanie potencjometryczne. Na tym samym aparacie, tą samą metodą można badać wiele różnych wyrobów i kilka różnych właściwości, na przykład liczbę kwasową i liczbę zasadową. Z uwagi na charakter metodyki, nie ma znaczenia, czy oznacza się liczbę kwasową, czy zasadową (i dla jakiego wyrobu), skoro istota pomiaru potencjometrycznego pozostaje identyczna. Jeżeli jednak laboratorium postanawia do tej samej poddyscypliny zaklasyfikować więcej niż jedną technikę pomiarową, właściwość lub wyrób, powinno ono uzasadnić tę klasyfikację, czyli udowodnić w sposób obiektywny ich równoważność.

Ustalenie poddyscyplin w Laboratorium Analiz Naftowych Instytut Nafty i Gazu

Zakład Analiz Naftowych łączy funkcje zakładu badawczego w Instytucie Badawczym oraz komercyjnego akredytowanego laboratorium. Wykonuje badania dla

potrzeb własnych projektów badawczych, projektów realizowanych w innych zakładach badawczych Instytutu Nafty i Gazu oraz dla klientów zewnętrznych. Powoduje to, że

zakres akredytacji jest dość rozbudowany (obejmuje sto osiemnaście parametrów jakościowych, określanych z użyciem stu trzydziestu trzech znormalizowanych procedur badawczych oraz dziewięć procedur pobierania próbek). Zakład składa się z trzech akredytowanych laboratoriów (rysunek 2).



Rys. 2. Struktura Zakładu Analiz Naftowych

W ramach zakresu akredytacji według PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Biuro Kontroli pobiera próbki wyrobów do badań.

Pierwszym krokiem było określenie badanych wyrobów (przedstawiono je w tabelicy 1 wraz z nadanymi im, w celu łatwiejszego posługiwania się w dalszej treści niniejszej publikacji, kodami literowymi). Dlatego też, laboratorium posłużyło się terminologią PCA, stosowaną w zakresie akredytacji dla określenia kategorii wyrobu.

Biopaliwo do silników o zapłonie samoczynnym, zawierające 20% (V/V) FAME, zakwalifikowano do grupy paliw pochodzenia naftowego. W sumie zidentyfikowano dwadzieścia pięć kategorii badanych wyrobów. Biuro Kontroli pobiera próbki dla dziesięciu rodzajów wyrobów.

Kolejnym etapem jest określenie techniki badawczej lub metody pomiarowej dla każdej z akredytowanych metod badań. Na tym etapie widać było pewne różnice pomiędzy nomenklaturą PCA (widniejącą na zakresie akredytacji i narzuconą laboratorium) a wewnętrzną interpretacją laboratorium. Na przykład: według PCA oznaczenie temperatury zapłonu metodą tygła zamkniętego TAG to metoda tygła zamkniętego TAG, a laboratorium zaliczyło ten pomiar do grupy metod bezpośredniego pomiaru temperatury. Wprowadzona nazwa techniki badawczej lub metody pomiaru nie ma najmniejszego znaczenia, ważne jest natomiast zachowanie logiki i konsekwencji w ramach określania poddyscyplin. W końcu, już Szekspir mówił słowami Julii – bohaterki dramatu: *To, co my nazywamy różą, pod każdą inną nazwą pachniałoby równie słodko.*

Kolejnym etapem jest przypisanie technik badawczych do poszczególnych badanych w laboratorium wyrobów. W tabelicy 2 przedstawiono przykładowe techniki i metody pomiaru określone dla badania ciężkiego oleju opałowego.

Do badania jednego wyrobu obejmującego szesnaście parametrów jakościowych określono w sumie trzynaście różnych technik lub metod pomiarowych.

Niejako w drugą stronę, ocenia się – dla poszczególnych technik i metod badawczych – do jakich wyrobów mają one zastosowanie. W tabelicy 3 pokazano przykładową identyfikację wyrobów badanych w laboratorium metodą wagową.

W tabelicy 4 zestawiono zidentyfikowane poddyscypliny w układzie: **Metoda – Norma – Wyrób**. Kolorem żółtym zaznaczono pola tabelicy zawierające wyroby, które dla danej metody pomiaru lub oznaczenia laboratorium

Tabela 1. Zestawienie wyrobów badanych w laboratoriach Zakładu Analiz Naftowych

Ropa naftowa i produkty jej rozdestylowania		Paliwa		Środki smarowe		Produkty nienaftowe	
RN	ropa naftowa	BB	benzyna bezołowiowa	OS	oleje silnikowe	T	tłuszcze
FN	frakcje naftowe	BL	benzyna lotnicza	POS	przemysłowe oleje smarowe	DD	dodatki do paliw i środków smarowych
OB	oleje bazowe	ON	olej napędowy z FAME do 7% lub bez			G	gliceryna
PN	pozostałości naftowe	PL	paliwa (nafty) lotnicze			Plast	plastyfikatory
LPG	gazy skroplone C ₃ -C ₅	B20	biopaliwo – olej napędowy z FAME			Biokomponenty i biopaliwa	
P	parafiny	LOO	oleje opałowe lekkie			FAME	FAME
M	mikrowoski	COO	oleje opałowe ciężkie			BIO	bioetanol
		OŻ	oleje żeglugowe			E85	paliwo etanolowe
						BBio	biopaliwo benzyna z etanolem

Tablica 2. Identyfikacja technik pomiarowych w badaniu ciężkiego oleju opałowego COO

Badana cecha/parametr jakościowy	Norma	Technika/metoda pomiaru
Skład frakcyjny	PN-EN-ISO 340 oraz ASTM D 86	destylacyjna/metoda pomiaru objętości
Woda, zawartość	PN-C-04523	destylacyjna/metoda pomiaru objętości
Azot całkowity, zawartość	ASTM D 4629	chemiluminescencyjna
Ciepło spalania	PN-C-04062	kalorymetryczna
Obliczanie wartości opałowej		obliczeniowa
Lepkość kinematyczna	PN-EN ISO 3104 oraz ASTM D 445	kapilarna/metoda pomiaru czasu
Lepkość dynamiczna		obliczeniowa
Gęstość z użyciem piknometru	PN-EN ISO 3838	wagowa
Pozostałość po koksowaniu, metoda mikro	PN-EN-ISO 10370	wagowa
Gęstość i gęstość względna	PN-EN ISO 12185 oraz ASTM D 4052	oscylacyjna
Korodujące działanie na miedź	PN-EN ISO 2160 oraz ASTM D 130	wizualna
Temperatura płynięcia	PN ISO 3016	pomiaru temperatury
Temperatura zapłonu tygiel zamknięty – Pensky-Martens	PN-EN 2719	pomiaru temperatury
Siarka, zawartość	PN-EN ISO 8754	fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (XRF-ED)
Siarka, zawartość	PN-EN ISO 20847	fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali (XRF-WD)
Wanad, zawartość	PN-C-04029	kolorymetryczna

Tablica 3. Identyfikacja wyrobów badanych w laboratoriach Zakładu Analiz Naftowych metodą ważenia bezpośredniego (metodą wagową)

Badana cecha lub parametr	Norma	Badany wyrób ^{a)}
Żywiec obecne i żywice nieprzemylane, zawartość w paliwach silnikowych	PN-EN ISO 6246	BB
		BL
		PL
Składniki nierozpuszczalne w n-heptanie, zawartość w produktach naftowych	ASTM D 3279	FN \geq 343°C PN
Części nielotne, zawartość w bioetanolu	PN-EN 15691	BIO
Odporność na utlenianie paliw lotniczych – metoda żywic potencjalnych	ASTM D 873	BL
Pozostałość po koksowaniu, metoda mikro	PN-EN-ISO 10370	ON
		LOO
		FAME
		B20
		POS
		OS
		PN
Popiół siarczanowy	PN ISO 3987	OS
		FAME

cd. Tablica 3

Badana cecha lub parametr	Norma	Badany wyrób ^{*)}
Pozostałość po spopieleniu	PN-EN ISO 6245	ON
		PN
		B30
		COO
		LOO
Wielopierścieniowe związki aromatyczne (WZA)	IP 346	FN
		OB
		POS
		PLAST

^{*)} – kody literowe wyrobów, zgodnie z tablicą 1

Tablica 4. Określenie poddyscyplin w zakresie:
metoda/technika pomiaru/identyfikacji/oznaczenia – norma wykonawcza – badany wyrób

Metody pomiaru temperatury	Norma	Wyrób
Punkt anilinowy i punkt anilinowy mieszany (z n-heptanem)	PN-C-04028	PL
Temperatura krystalizacji paliw lotniczych	PN-C-04026 lub ASTM D 2386	PL
Temperatura zablokowania zimnego filtru (CFPP)	PN-EN 116	ON, B20,
		FAME
		E85
Temperatura mętnienia	PN-ISO 3015	LOO lub ON
Temperatura płynięcia	PN ISO 3016	R
		LOO
		COO
		PN
		OS
Temperatura zapłonu, tygiel zamknięty – Pensky – Martens	PN-EN 2719	ON lub B20, lub LOO
		FAME
		COO
Temperatura zapłonu, tygiel zamknięty – TAG.	ASTM D 56	PL
Temperatura zapłonu, tygiel zamknięty, metoda równowagowa	PN-EN 3679	FAME

Liczba poddyscyplin: 16

Metody pomiaru ciśnienia	Norma	Wyrób
Prężność par nasyconych – metoda mini REID	PN-EN 13016-1 lub ASTM D 5191	BB
Odporność na utlenianie w wysokich temperaturach paliw lotniczych, metoda JFTOT	PN-C-04186PL	PL

Liczba poddyscyplin: 2

Metody konduktometryczne	Norma	Wyrób
pHe biopaliw do silników z zapłonem iskrowym	PN-EN 15490	BIO, E85
Przewodność elektryczna paliw lotniczych i destylatów zawierających dodatek antystatyczny	PN-C-0419 lub ISO 6297	BB
		ON, PL

Liczba poddyscyplin: 2

Metody pomiaru czasu	Norma	Wyrób
Lepkość kinematyczna, metoda kapilarna	PN-EN ISO 3104 lub ASTM D 445	PN
		LOO, ON, B20, PL
		COO
		FAME
		OB, OS

Liczba poddyscyplin: 5

Metody destylacyjne	Norma	Wyrób
Skład frakcyjny, metoda destylacji normalnej	PN-EN ISO 3405 lub ASTM D 86	BB
	PN-EN ISO 3405	ON, LOO, B20
	PN-EN ISO 3405	FN (25÷400)°C,
	PN-EN ISO 3405	COO
Woda, zawartość, metoda destylacyjna	PN-C-04523	COO

Liczba poddyscyplin: 5

Metody pomiaru objętości, długości i organoleptyczne	Norma	Wyrób
Wydzielanie wody z paliw lotniczych, metoda z przenośnym separometrem	ASTM D 3948	PL
Wysokość niekopiącego płomienia paliw lotniczych	PN-C-04121 lub ASTM D 1322	PL
Zapach LPG	PN-EN 589 zał. A	LPG

Liczba poddyscyplin: 3

Metody różne	Norma	Wyrób
Ciepło spalania paliw, metoda kalorymetryczna	PN-C-04062	BL, LOO, COO
	PN-C-04062	G, FAME
Gęstość i gęstość względna, metoda oscylacyjna	PN-EN ISO 12185	OS, POS, OB
		B20, ON, LOO
		FAME
		BB

Liczba poddyscyplin: 6

Metody wizualne	Norma	Wyrób
Działanie wody na paliwa lotnicze	PN-C-04057 lub ASTM D 1094	PL
Merkaptany (tiole), test Doctora	PN-C-0413	PL
Korodujące działanie na miedź	PN-EN ISO 2160 lub ASTM D 130	BB, BL
		ON, B20, LOO, FAME
		FAME
		E85
Korodujące działanie LPG na miedź	PN-EN ISO 6251	LPG
Wygląd bioetanolu	PN-EN 15769	BIO
Siarkowodór w LPG, wykrywanie, metoda z octanem ołowiu (II)	PN-EN ISO 8819	LPG
Woda, obecność w LPG	PN-EN 15469	LPG

Liczba poddyscyplin: 10

Metody wagowe	Norma	Wyrób
Żywice obecne i żywice nieprzemylane, zawartość w paliwach silnikowych	PN-EN ISO 624	BB ,BL
	PN-EN ISO 624	PL
Składniki nierozpuszczalne w n-heptanie, zawartość w produktach naftowych	ASTM D 3279	FN \geq 343OC, PN
Części nielotne w bioetanolu	PN-EN 15691	BIO
Gęstość, metoda piknometryczna	PN-EN ISO 3838	COO, PN, POS
Odporność na utlenianie paliw lotniczych, metoda żywic potencjalnych	ASTM D 873	PL
Pozostałość po koksowaniu, metoda mikro	PN-EN-ISO 10370	ON, LOO,ME, B20
	PN-EN-ISO 10370	FAME,
	PN-EN-ISO 10370	POS, OS
	PN-EN-ISO 10370	PN

Liczba poddyscyplin: 10

Metody miareczkowe	Norma	Wyrób
Siarka, zawartość, metoda Wickbolda	PN-EN 24260	LPG
Chlor, zawartość	PN-C-04071	COO
Kwasowość paliw do turbinowych silników lotniczych	ASTM D 3242	PL
Kwasowość bioetanolu	PN-EN 15491	BIO
Liczba kwasowa i liczba zasadowa	PN-C-04066	POS, OS
Liczba zasadowa całkowita	PN-C-04163	OS
Liczba bromowa	PN-C-04520/03	BB, LOO
Liczba bromowa	PN-C-04520/03	LOO
Liczba jodowa lekkich produktów naftowych	PN-C-04068	ON, PL
Liczba jodowa estrów etylowych kwasów tłuszczowych FAME	PN-EN 14111	FAME
Liczba kwasowa estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME	PN-EN 14104	FAME
Odczyn wyciągu wodnego, Metoda B	PN-C-04064	OS
Odczyn wyciągu wodnego, Metoda B	PN-C-04064	ON
Ołów, zawartość	PN-EN ISO 3830	BL
Związki karbonylowe (aldehydy), zawartość	PN-A-79528-4, pkt 3.5.	BIO

Liczba poddyscyplin: 15

Miareczkowanie potencjometryczne i kulometryczne	Norma	Wyrób
Chlorki nieorganiczne w bioetanolu, zawartość, miareczkowanie – potencjometryczne	PN-EN 15484	BIO
Liczba kwasowa i liczba zasadowa, miareczkowanie potencjometryczne	PN-C-04049	POS, OS
Odczyn wyciągu wodnego Metoda A, miareczkowanie potencjometryczne	PN-C-04064	OS
Woda, zawartość, metoda Karla Fischera, miareczkowanie kulometryczne	PN-EN ISO 12937	ON
Woda w bioetanolu, zawartość, metoda Karla Fishera, miareczkowanie kulometryczne	PN-EN 15489	BIO

Liczba poddyscyplin: 5

Fluorescencja w nadfiolecie i chemiluminescencja	Norma	Wyrób
Siarka, zawartość	PN-EN ISO 20846	ON
		BB
		FAME
Siarka, zawartość	PN-EN 15486	BIO, E85
Siarka, zawartość	ASTM D 6667	LPG,
Azot całkowity, zawartość	ASTM D 4629	BIO
		LOO
		COO, PN

Liczba poddyscyplin: 8

Chromatografia żelowa	Norma	Wyrób
Grupy węglowodorów, zawartość, metoda adsorpcji ze wskaźnikiem fluorescencyjnym (FIA)	PN-EN 15553 lub ASTM D 1319	FN o temp. końca wrzenia $\leq 315^{\circ}\text{C}$
		BB
		PL
Węglowodory parafinowe, aromatyczne, związki polarne i asfaltyny, zawartość w olejach (skład grupowy)	ASTM D 2007	FN $\geq 343^{\circ}\text{C}$
		POS,
Węglowodory aromatyczne WWA, zawartość	PN-EN 12916	B20, ON
		FN (150÷400) $^{\circ}\text{C}$

Liczba poddyscyplin: 7

Chromatografia gazowa	Norma	Wyrób
Związki tlenowe, zawartość	PN-EN 1601	BB, BBIO
Rozkład prawdziwych temperatur wrzenia (PTW) frakcji naftowych	ASTM D 6352 + Instr. Wyk.	FN (174÷750) $^{\circ}\text{C}$
Węglowodory C ₁ -C ₅ , zawartość w gazach płynnych	PN-ISO 7941	LPG
Pozostałość LPG po odparowaniu	PN-EN 15470	LPG
Polinienasycone estry metylowe kwasów tłuszczowych PUFA, zawartość	PN-EN 15779	FAME
Metanol, zawartość w estrach metylowych kwasów tłuszczowych FAME	PN-EN 14110	FAME
Glicerol wolny i związany oraz mono-, di- i triacyloglicerydy, zawartość w estrach metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych FAME	PN-EN 14105	FAME
Estry i estry metylowe kwasu linolenowego, zawartość w FAME	PN-EN 14103	FAME
Etanol i wyższe nasycone monoalkohole, zawartość	PN-EN 15721	BIO

Liczba poddyscyplin: 9

ICP OES	Norma	Wyrób
Fosfor, zawartość w FAME	PN-EN 14107	FAME
Pierwiastki, zawartość w produktach naftowych i biopaliwach	ASTM D 5185	OS, POS
		B20
		DD

Liczba poddyscyplin: 4

Spektrofotometria UV, UV/VIS, IR	Norma	Wyrób
Benzen, zawartość w benzynie silnikowej	PN-EN 238	BB
Estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego FAME, zawartość w oleju napędowym	PN-EN 14078	ON, B20
Węglowodory naftalenowe, zawartość w paliwach do turbinowych silników lotniczych	PN-C-04067 lub ASTM D 1840	PL
Ocena zgodności wartości absorbancji w nadfiolecie w określonym zakresie długości fal dla koncentratu WWA uzyskanego z próbki (potencjalna kancerogenność produktów naftowych testem FDA)	FDA 21 CFR Rozdział 172.886 oraz 172.880 (4-1-03)	M
Ocena zgodności wartości absorbancji w nadfiolecie w określonym zakresie długości fal dla koncentratu WWA uzyskanego z próbki (potencjalna kancerogenność produktów naftowych testem FDA)	FDA 21 CFR Rozdział 172.886 oraz 172.880 (4-1-03)	P
Barwnik Solvent Red 164, zawartość	Procedura INiG nr INiG -3-2012	ON, LOO
Barwnik Solvent Blue 35, zawartość	Procedura INiG nr INiG -3-2012	OŻ

Liczba poddyscyplin: 7

Spektrofotometria w zakresie widzialnym i kolorymetria	Norma	Wyrób
Znacznik Solvent Yellow 124 i barwnik czerwony, zawartość w lekkich olejach opałowych i olejach napędowych zawierających domieszkę znakowanego oleju opałowego	DIN 51426 + Instrukcja Wykonawcza	ON, LOO
Barwnik Solvent RED 164 i Solvent BLUE 35, zawartość	Procedura INIG nr 3-INIG/12	OŻ
Związki karbonylowe (aldehydy), zawartość	PN-A—79528-4, pkt 3.3.	BIO
Fosfor, zawartość w bioetanolu	PN-EN 15487	BIO
Wanad, zawartość	PN-C-04029	COO

Liczba poddyscyplin: 5

Spektrofotometria rentgenowska	Norma	Wyrób
Siarka, zawartość w produktach naftowych	PN-EN ISO 8754	R, FN, PN
		BB, BL
		ON, PL, LOO
		POS, OS
Siarka, zawartość w bioetanolu i biopaliwach	PN-EN 15485	BIO, E85
Siarka, zawartość	PN-EN ISO 20884	BB, BBio
		ON, B20
		FAME, B20

Liczba poddyscyplin: 8

FAAS	Norma	Wyrób
Mangan, zawartość w benzynie silnikowej	PN-EN 16135	BB
Miedź, zawartość w etanolu	PN-A-79521, pkt 4.14.2.	BIO
Ołów, zawartość w benzynie	PN-EN 237	BB
Potas, zawartość w FAME	PN-EN 14109	FAME
Sód, zawartość w estrach metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych FAME	PN-EN 14108	FAME

Liczba poddyscyplin: 5

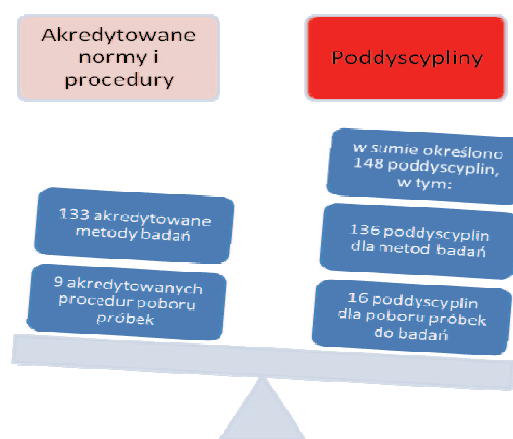
Pobieranie próbek	Norma	Wyrób
Pobieranie próbek LPG	PN-EN ISO 4257, <i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 3 stycznia 2001 r. w sprawie sposobu pobierania próbek gazu skroplonego</i>	LPG
Pobieranie próbek spirytusu / bioetanolu	PN-A-79527	BIO
Pobieranie próbek olejów i tłuszczów roślinnych	PN-EN 5555	FAME
Pobieranie próbek produktów naftowych	PN-EN ISO 3170	RN
		FN
		ON, B20, LOO, PL
		BB
		OB
		PN, COO
Pobieranie próbek produktów naftowych	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 lutego 2007 r. w sprawie metod badania jakości lekkiego oleju opałowego, ciężkiego oleju opałowego oraz oleju do silni- ków statków żeglugi śródlądowej</i>	LOO
		COO
		OŻ
Pobieranie próbek olejów i tłuszczów roślinnych	PN-EN 5555	T
Pobieranie próbek paliw z dystrybutorów	PN-EN 14275, <i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 1 września 2009 r. w sprawie sposobu pobierania próbek paliw ciekłych i biopaliw ciekłych</i>	BB, BBio
		LOO, ON, B20, FAME
		OŻ

Liczba poddyscyplin: 16

uznało za równoważne. W przemyśle naftowym te same normy wykonawcze i techniki badawcze są przeznaczone do stosowania w badaniu różnych rodzajów produktów naftowych, zarówno produktów gotowych, jak i półproduktów, produktów bazowych czy destylatów naftowych lub rop naftowych. Jednak – ze względu na różny charakter badanych wyrobów – proces walidacji konkretnej metodyki powinien być przeprowadzony w odniesieniu do wszystkich wyrobów, które laboratorium bada tą metodą i które deklaruje w zakresie akredytacji, gdyż często niepewność pomiaru różni się znacząco dla innych rodzajów wyrobów, co jest ujęte w normie czynnościowej. Adekwatnie do tego faktu, laboratorium powinno brać udział w porównaniach międzylaboratoryjnych dla tej samej metodyki badawczej, ale organizowanych dla różniących się od siebie znacznie wyrobów. Kolorem różowym zaznaczono te obszary, w których laboratorium uznało normy wykonawcze za równoważne.

Wyniki określenia liczby poddyscyplin przedstawiono na rysunku 3.

- Po uwzględnieniu faktu badania różnych matryc tymi



Rys. 3. Wynik określenia liczby poddyscyplin

samymi metodami liczba poddyscyplin przekracza ilość akredytowanych metod badań i poboru próbek. Zatem, przeprowadzona analiza nie pozwoliła na zmniejszenie liczby badań biegłości. Wynika to z następujących faktów: laboratorium bada dużą liczbę matryc tymi samymi znormalizowanymi metodami,

- znaczenie oraz końcowe wykorzystanie wyników ba-

dań paliw dla czynności kontrolno-karnych oraz dla potrzeb ekspertyz sądowych i dla organów ścigania znacząco zwiększa ilość poddyscyplin. Z tego względu laboratorium przeprowadziło analizę ostrożnie, wysoko szacując ryzyko włączenia różnych grup wyrobów do tej samej poddyscypliny.

Niniejsza analiza została wykonana po raz pierwszy. Za rok zostanie przeprowadzona ponowna, uwzględniająca uzyskane w tym czasie dodatkowe dane z rewalidacji metod badań, a także w większym stopniu wykorzystująca spójność pomiarową i wiedzę personelu, co powinno wpłynąć na zmniejszenie liczby poddyscyplin.

Podsumowanie

Pojęcie „poddyscypliny” zostało wprowadzone w celu umożliwienia akredytowanym laboratoriom zmniejszenia liczby porównań międzylaboratoryjnych, w których są one zobligowane brać udział. Laboratorium określa poddyscypliny na podstawie analizy swojego zakresu akredytacji. Jak widać z przedstawionych powyżej materiałów, proces identyfikacji poddyscyplin nie jest kwestią prostą. Nie

zawsze liczba poddyscyplin istotnie zmniejsza liczbę porównań międzylaboratoryjnych.

W przypadku laboratoriów, które tymi samymi akredytowanymi metodami badają dużą liczbę bardzo różniących się od siebie wyrobów, oraz tych, które muszą szczególną uwagę zwracać na znaczenie i końcowe wykorzystanie wyników badań, liczba ta może nawet ulec zwiększeniu.

Literatura

- [1] Dokument Doradczy EA-4/18:2010 *Wtyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości.*
- [2] Dokument ILAC-P9:11/2010 *Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości.*
- [3] Kowalczyk J., Mazurowska M.: *Praktyczne wdrożenie nowych wymagań polityki PCA dotyczącej uczestnictwa w badaniach biegłości, na przykładzie badań przetworów naftowych.* POLLAB-PETROL, 23-24.04.2012, Warszawa.
- [4] PN-EN 14274:2005 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Ocena jakości benzyn i olejów napędowych – System monitoringu jakości paliw (FQMS).*
- [5] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 *Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości.*



Dr inż. Beata ALTKORN – adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, autor wielu norm z zakresu badania produktów naftowych i biopaliw. Autor projektów badawczych, specjalista w zakresie uregulowań prawnych związanych z produktami naftowymi oraz autor ekspertyz z zakresu metod badań paliw silnikowych.