

# Commenti alle risultanze 2013 prove interlaboratorio

A. Bonini

# Contaminazione totale biodiesel EN 12662:2008

Materiale di prova	BIOD-PIPP-28
Parametro di prova	Contaminazione totale (*)
Unità di misura	mg/kg
Metodo di prova	EN 12662
Elaborazione dati	Analisi robusta - ISO 13528:2005

		Risultati in ordine progressivo				Codici in ordine progressivo		
		Codice	Risultato	Scostamento	z-score	Codice	Risultato	z-score
Laboratori iscritti	29	PP616	7,2	-	-	PP301	29,2	-
Laboratori partecipanti	11	PP414	9,0	-	-	PP379	35,0	-
Media	20,13	PP722	9,0	-	-	PP396	27,0	-
Valore minimo	7,2	PP591	9,5	-	-	PP414	9,0	-
Valore massimo	35,0	PP509	11,2	-	-	PP500	30,8	-
Scarto tipo	12,36	PP607	23,0	-	-	PP509	11,2	-
Coefficiente di variazione %	61,4	PP396	27,0	-	-	PP591	9,5	-
Incertezza della media	3,73	PP301	29,2	-	-	PP607	23,0	-
Riproducibilità della prova	34,96	PP626	30,5	-	-	PP616	7,2	-
Scarto tipo del metodo	2,13	PP500	30,8	-	-	PP626	30,5	-
Riproducibilità del metodo	6,04	PP379	35,0	-	-	PP722	9,0	-
Valore assegnato ( $X_N$ )	20,13							
Incertezza del valore assegnato ( $u_{VN}$ )	3,73							
Scarto tipo assegnato ( $s_N$ )	2,13							
Rapporto $u_{VN}/s_N$	3,05							
A = segnale di intervento	-							
W = segnale di avvertimento	-							
z-score non assegnato								

- I risultati, oltre a non consentire l'assegnazione dello z-score, non permettono una discriminazione dei prodotti a specifica da quelli non a specifica
- Metodo EN 12662:2014?
- Proposta 2015 di correlazione con metodi ASTM D 2709 e Cold Soak FBT

Table A.1 — Precision data from interlaboratory test programme

Property	Unit	Test method	Precision equation (R)	Reproducibility at specification limit
FAME content	% (m/m)	EN 14103:2011	4,16	4,16
Density at 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675:1998	1,2	1,2
		EN ISO 12185:1996	0,5	0,5
Viscosity at 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104:1996	0,008 2 (X + 1)	
Flash point	°C	EN ISO 3679:2004	15	15
		EN ISO 2719:2002	11,4 ( <i>r</i> = 2,4)	11,4
Cetane number		EN ISO 5165:1998	5,0 ( <i>r</i> = 2,4)	5,0
Oxidation stability (at 110 °C)	h	prEN 15751:2012	0,190 38 X + 0,372 69	1,9
		EN 14112:2003	0,26 X + 0,23	2,3
Acid value	mg KOH/g	EN 14104:2003	0,06	0,06
Iodine value	g iodine/100g	EN 14111:2003	5	5
		EN 16300:2012	0,053 X + 1,121 6	7,5
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)	EN 14103:2011	0,028 5 X + 0,387 2	0,7
Polyunsaturated methyl ester	% (m/m)	EN 15779:2009	0,27	0,27
Methanol content	% (m/m)	EN 14110:2003	0,221 X + 0,003	0,05
Monoglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,186 7 X + 0,065 4	0,20
Diglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,188 5 X + 0,028 9	0,07
Triglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,318 X + 0,052	0,12
Free glycerol	% (m/m)	EN 14105:2011	0,183 3 X + 0,006 1	0,010
		EN 14106:2003	0,781 2 X + 0,003 2	0,019
Total glycerol	% (m/m)	EN 14105:2011	0,190 2 X + 0,011 5	0,059
Water content	mg/kg	EN ISO 12937:2000	6,877 X <sup>0,5</sup>	154
Total contamination	mg/kg	EN 12662:2013	0,164 4 X + 4,111 0	8,1
Sulfated ash content	% (m/m)	ISO 3987:2010	0,189 X <sup>0,85</sup>	0,007
Sulfur content	mg/kg	EN ISO 20846:2011	0,112 0 X + 1,12	2,2
		EN ISO 20884:2011	0,120 1 X + 1,9	3,1
		EN ISO 13032:2012	0,016 X + 3,70	3,9
Group I metals (Na + K)	mg/kg	EN 14108:2003	0,305 X + 1,980 ( <i>r</i> = -0,017 X + 0,512)	3,5
		EN 14109:2003	0,305 X + 1,980 ( <i>r</i> = -0,017 X + 0,512)	3,5
		EN 14538:2006	0,191 X + 0,941	1,9
Group II metals (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538:2006	0,149 X + 1,186	1,9
Phosphorus content	mg/kg	EN 14107:2003	0,192 X + 0,025	0,8
		EN 16294:2012	0,130 5 X + 0,931 6	1,5
Cloud point	°C	EN 23015:1994	4	
CFPP	°C	EN 116:1997	0,0485 X + 3,9735 ( <i>r</i> = 1,227 5 - 0,011 4 X)	
		EN 16329:2013	1,7 - 0,052 X	

Where: *r* is the repeatability (EN ISO 4259); *R* is the reproducibility (EN ISO 4259) and X is the mean of two results being compared.

Biodiesel –  
Adottare questi valori di  
riproducibilità per  
il circuito 2014?

Prova di stabilità	
Materiale di prova	OCOM-PIPP-29
Parametro di prova	Ceneri
Unità di misura	% (m/m)
Metodo di prova	EN ISO 6245
Elaborazione dati	ISO 13528:2005 - Allegato B - Prove di stabilità

Prova di stabilità	
Materiale di prova	BENZ-PIPP-30
Parametro di prova	Massa volumica a 15 °C
Unità di misura	kg/m3
Metodo di prova	EN ISO 12185
Elaborazione dati	ISO 13528:2005 - Allegato B - Prove di stabilità

Aliquota	$y_{t,1}$	$y_{t,2}$	$y_t = (y_{t,1} + y_{t,2})/2$
OCOM-PIPP-29/2	0,048	0,050	0,0490
OCOM-PIPP-29/19	0,048	0,049	0,0485
OCOM-PIPP-29/35	0,048	0,049	0,0485

Aliquota	$y_{t,1}$	$y_{t,2}$	$y_t = (y_{t,1} + y_{t,2})/2$
BENZ-PIPP-30/1	755,4	755,4	755,40
BENZ-PIPP-30/40	755,4	755,4	755,40
BENZ-PIPP-30/80	755,5	755,4	755,45

Numero di aliquote	$g$	3
Media generale (t = 0)	$\bar{x} = \sum x_i / g$	0,0475
Media generale (t = 60)	$\bar{y} = \sum y_i / g$	0,0487
Differenza medie (modulo)	$ \bar{x} - \bar{y} $	0,0012
Riproducibilità del metodo	$R$	0,005
Scarto tipo assegnato	$\hat{\sigma} = R/(2\sqrt{2})$	0,0018
0,3 * Scarto tipo assegnato	$0,3 \hat{\sigma}$	0,0005
Condizione di stabilità	$ \bar{x} - \bar{y}  \leq 0,3 \hat{\sigma}$	NON STABILE

Numero di aliquote	$g$	3
Media generale (t = 0)	$\bar{x} = \sum x_i / g$	755,60
Media generale (t = 88)	$\bar{y} = \sum y_i / g$	755,42
Differenza medie (modulo)	$ \bar{x} - \bar{y} $	0,18
Riproducibilità del metodo	$R$	1,5
Scarto tipo assegnato	$\hat{\sigma} = R/(2\sqrt{2})$	0,53
0,3 * Scarto tipo assegnato	$0,3 \hat{\sigma}$	0,16
Condizione di stabilità	$ \bar{x} - \bar{y}  \leq 0,3 \hat{\sigma}$	NON STABILE

No prove omogeneità e stabilità su biodiesel?

Materiale di prova	BENZ-PIPP-30
Parametro di prova	Distillazione: Punto finale
Unità di misura	°C
Metodo di prova	EN ISO 3405
Elaborazione dati	Analisi robusta - ISO 13528:2005

Laboratori iscritti	35
Laboratori partecipanti	29
Media	209,98
Valore minimo	163,1
Valore massimo	214,7
Scarto tipo	3,84
Coefficiente di variazione %	1,8
Incertezza della media	0,71
Riproducibilità della prova	10,86
Scarto tipo del metodo	2,40
Riproducibilità del metodo	6,78

Valore assegnato ( $X_n$ )	209,98
Incertezza del valore assegnato ( $U_{X_n}$ )	0,71
Scarto tipo assegnato ( $s_n$ )	2,40
Rapporto $u_{X_n}$ "s <sub>n</sub> "	0,09

A = segnale di intervento	4
W = segnale di avvertimento	1

z-score accettato senza riserva

Risultati in ordine progressivo				
Codice	Risultato	Scostamento	z-score	
PP215	163,1	-46,88	-19,56	A
PP567	185,5	-24,48	-10,21	A
PP722	198,5	-11,48	-4,79	A
PP379	202,5	-7,48	-3,12	A
PP384	205,1	-4,88	-2,04	W
PP561	206,4	-3,58	-1,49	-
PP704	207,4	-2,58	-1,08	-
PP696	208,2	-1,78	-0,74	-
PP396	208,3	-1,68	-0,70	-
PP616	208,5	-1,48	-0,62	-
PP851	209,3	-0,68	-0,28	-
PP333	209,6	-0,38	-0,16	-
PP602	210,0	0,02	0,01	-
PP582	210,2	0,22	0,09	-
PP346	210,4	0,42	0,17	-
PP877	210,4	0,42	0,17	-
PP205	211,1	1,12	0,47	-
PP462	211,5	1,52	0,63	-
PP491	211,8	1,82	0,76	-
PP335	212,0	2,02	0,84	-
PP373	212,0	2,02	0,84	-
PP745	213,0	3,02	1,26	-
PP301	213,1	3,12	1,30	-
PP642	213,1	3,12	1,30	-
PP737	213,2	3,22	1,34	-
PP235	214,3	4,32	1,80	-
PP525	214,4	4,42	1,84	-
PP777	214,6	4,62	1,93	-
PP414	214,7	4,72	1,97	-

Codici in ordine progressivo			
Codice	Risultato	z-score	
PP205	211,1	0,47	-
PP215	163,1	-19,56	A
PP235	214,3	1,80	-
PP301	213,1	1,30	-
PP333	209,6	-0,16	-
PP335	212,0	0,84	-
PP346	210,4	0,17	-
PP373	212,0	0,84	-
PP379	202,5	-3,12	A
PP384	205,1	-2,04	W
PP396	208,3	-0,70	-
PP414	214,7	1,97	-
PP462	211,5	0,63	-
PP491	211,8	0,76	-
PP525	214,4	1,84	-
PP561	206,4	-1,49	-
PP567	185,5	-10,21	A
PP582	210,2	0,09	-
PP602	210,0	0,01	-
PP616	208,5	-0,62	-
PP642	213,1	1,30	-
PP696	208,2	-0,74	-
PP704	207,4	-1,08	-
PP722	198,5	-4,79	A
PP737	213,2	1,34	-
PP745	213,0	1,26	-
PP777	214,6	1,93	-
PP851	209,3	-0,28	-
PP877	210,4	0,17	-

# Benzina

- Metodi operativi differenti da adottare nel caso la benzina contenga etanolo
- Media etanolo EN 13132 diversa da ISO 22854
- D86 punto maggiormente critico 50% evap.  
(parametro non in specifica EN 228)

## ***Densità***

- Buon andamento del circuito e buona correlazione tra metodi manuale ed automatico
- Benzina, oli combustibili maggiori problemi in manuale
- Petrolio avio, gasolio, maggiori problemi in automatico

## ***Viscosità***

- Andamento critico in tutti i quei prodotti dove il valore è lontano dalla specifica (gasolio, petrolio avio, biodiesel)

## ***Conducibilità***

- Permangono le stesse problematiche riscontrate gli anni passati

## ***Alluminio + silicio***

- Z-score non assegnati anche quest'anno



# Olio combustibile uso marina

Il numero di partecipanti non permette spesso le elaborazioni statistiche

# Esame critico dei risultati

Alcuni laboratori con numerosi risultati in zone di attenzione/intervento.

Vengono poste in essere azioni correttive da parte dei laboratori a seguito delle segnalazioni di intervento o di attenzione?