

Aggiornamento sull'accreditamento delle prove sui prodotti petroliferi

Davide Faedo

faedo@ssc.it



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA
Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI

Centro Ricerche FIAT
Orbassano – 18 aprile 2012

www.ssc.it

ISO/IEC 17043:2010

- La norma specifica i requisiti generali per la competenza di organizzatori di prove valutative interlaboratorio e per lo sviluppo e la gestione di tali prove.
- **Documento Accredia RT-08** “*Prescrizioni per l'accreditamento dei laboratori*”:

Il laboratorio deve, ove possibile, rivolgersi ad organizzazioni di confronti interlaboratorio che operino in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043 (per esempio rivolgendosi ad organizzazioni accreditate per tale attività oppure che dichiarino di operare in conformità alla suddetta norma).



Organizzazione prove interlaboratorio

- 3 prove interlaboratorio UNICHIM
 - PIPP: è stata avviata la procedura di accreditamento della prova (ad eccezione del bitume)
 - PGPL: per il momento non è stata avviata la procedura di accreditamento della prova
 - GRAF: il primo ciclo è previsto entro la fine dell'anno

Organizzazione PIPP-PGPL

- Composizione gruppo di esperti:
 - Davide Faedo, Coordinatore della prova, *ISSI –Divisione SSC* (*)
 - Fabio Beltrami, *Watson Gray Italia* (*)
 - Salvatore Catalano, *SGS*
 - Carlo Corno, *UNICHIM* (*)
 - Andrea Gallonzelli, *ISSI –Divisione SSC* (*)
 - Milena Mantarro, *Chimec*
 - Mauro Marchi, *IES*
 - Guido Peronetti, *Saras* (*)
 - Patrizia Ruggieri, *ENI Divisione R&M* (*)
- * = anche PGPL
- Novità importante: obbligo di riservatezza



Aggiornamento procedura accreditamento

- E' entrato in vigore a fine 2011 il regolamento tecnico n° 27 (RT-27) di Accredia: *“Prescrizioni per l'accreditamento degli organizzatori delle prove valutative interlaboratorio”*
- UNICHIM ha avviato la procedura per la richiesta formale di accreditamento



Principali novità introdotte

- Compilazione risultati via web (area riservata)
- Elaborazione dei risultati: in linea con le altre prove UNICHIM
- Rapporti di prova: aggiornati e ampliati, disponibili sul sito UNICHIM (area riservata)
- Prove di omogeneità e stabilità
- Aggiornata la procedura (MQ UNICHIM) che riguarda le modalità di preparazione dei materiali di prova, es: codifica campioni (BENZ-PIPP-25), verbale preparazione,...
- File INFO (inizio anno) e ISTRU (ad ogni ciclo)




Aggiornamento procedura accreditamento

L'accreditamento non è stato richiesto per il Bitume

- Risultati 2011
- Penetrazione (diversificare maggiormente i campioni ?)
- Necessario coinvolgere più laboratori



- Ciclo 7: i risultati del ciclo N°7 hanno evidenziato come il prodotto distribuito non fosse omogeneo → nessuna elaborazione statistica è stata effettuata
- Andamento dei cicli precedenti: 
- Per ovviare all'inconveniente SGS ha distribuito un ciclo di recupero
- Proposta (approvata) per il 2012: effettuare un ciclo di verifica con una miscela sintetica. Individuato il fornitore e definita una miscela sulla base delle indicazioni del gruppo di esperti
- Circuiti europei: IIS (Institute for Interlaboratory Studies) distribuisce miscele sintetiche

PGPL 2012 - tempistiche

PGPL	Ricezione campioni	Completamento analisi	Trattamento dati
7bis – ciclo di “recupero”	metà aprile	18/05	22/06
8 – ciclo sintetico	?	?	?



Incertezza sul valore assegnato

- Esplicitamente richiesto dalla ISO 17043
- IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.

Calcolo dell'incertezza:

x_a = valore assegnato al parametro di prova (media)

s = scarto tipo della prova

σ_R = scarto tipo di riproducibilità (del metodo)

$$u(x_a) = \text{incertezza tipo della prova} = \frac{s}{\sqrt{N}}$$



Assegnazione Z-score per il 2012

$$\frac{u^2(x_a)}{\sigma_R^2} \leq 0.2 \rightarrow Z\text{-score assegnati}$$

$$0.2 \leq \frac{u^2(x_a)}{\sigma_R^2} \leq 0.5 \rightarrow Z\text{-score "indicativi"}$$

$$\frac{u^2(x_a)}{\sigma_R^2} > 0.5 \rightarrow Z\text{-score non assegnati}$$

- Nota: nel 2011, Z-score non assegnati in caso di alta riproducibilità relativa (> 3).



BITUME STRADALE: VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE DEI LABORATORI

ANALISI	METODI	PIPP-22	PIPP-23	PIPP-24
PENETRAZIONE A 25 °C	EN 1426	NO (B)	NO (B)	NO (B)
PUNTO DI RAMMOLLIMENTO	EN 1427	SI	SI	SI
PUNTO DI ROTTURA FRAASS	EN 12593	NO (A)	NO (A)	NO (A)
PUNTO DI INFIAMMABILITÀ	EN ISO 2592	NO (B)	NO (A)	NO (A)
SOLUBILITÀ	EN 12592	NO (A)	NO (A)	NO (A)
RESISTENZA ALL'INDURIMENTO - VARIAZIONE IN PESO - PENETRAZIONE RESIDUA - VARIAZIONE RAMMOLLIMENTO	EN 12607-1	NO (A)	NO (A)	NO (A)
VISCOSITÀ CINEMATICA A 135 °C	EN 12595	NO (A)	NO (A)	NO (A)
VISCOSITÀ DINAMICA A 135 °C	EN 13302	NO (A)	NO (A)	NO (A)
VISCOSITÀ DINAMICA A 60 °C	EN 13702	NO (A)	NO (A)	NO (A)

A: numero di laboratori inferiore a 8

B: alta riproducibilità relativa (> 3)

Penetrazione a 25 °C (0,1 mm) - EN 1426					
2011					
22		23		24	
Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato
373	71	414	76	491	115
414	72	346	79	346	135
379	75	428	82	414	135
737	76	843	84	567	140
428	77	851	86	462	142
346	80	387	87	205	145
491	80	205	90	851	148
205	81	491	92	373	150
843	82	333	94	379	150
387	83	373	97	737	150
552	83	462	98	387	151
851	85	567	109	428	152
333	98			843	155
462	101			333	161

Laboratori partecipanti	14	12	14
Media della prova	80,0	89,0	146,1
Valore minimo	71	76	115
Valore massimo	101	109	161
Scarto tipo della prova	6,8	9,2	9,3
Scarto tipo del metodo	1,7	1,9	3,2
Riproducibilità della prova	18,7	25,5	25,9
Riproducibilità del metodo	4,8	5,3	8,8

Propano (% m/m) - EN 27941													
2008		2009				2010				2011			
1		2		3		4		5		6		7	
Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato
777	67.4	745	74.3	491	61.4	777	93.3	877	94.9	373	95.5	582	51.5
462	70.7	659	74.8	552	61.8	373	93.6	777	96.8	462	97.3	659	52.7
500	72.1	301	74.9	737	61.8	379	93.6	737	97.2	745	97.4	373	53.7
346	72.3	309	75.1	462	62.0	737	94.0	745	97.2	659	97.5	602	58.7
737	72.6	379	75.9	396	62.8	294	94.0	396	97.4	877	97.5	346	59.2
309	72.7	737	76.6	745	63.5	396	94.0	602	97.4	294	97.7	851	61.1
626	72.9	552	76.8	777	63.5	745	94.1	851	97.6	379	97.7	379	64.9
659	73.9	205	76.9	626	64.3	642	94.1	379	97.6	737	97.7	642	65.2
552	74.4	777	77.0	582	64.7	309	94.4	309	97.6	777	97.7	737	65.9
582	75.1	396	77.0	659	64.8	659	94.4	205	97.7	626	97.7	552	66.8
205	75.2	602	77.3	877	65.0	205	94.5	294	97.7	205	97.8	491	68.3
851	75.4	626	77.5	205	65.1	552	94.5	582	97.7	396	97.8	396	68.7
396	76.4	582	77.5	379	65.4	877	94.5	642	97.7	491	97.8	462	73.1
877	77.3	851	77.7	602	65.4	851	94.6	346	97.8	309	97.8	745	76.9
602	84.0	877	78.0	309	67.0	462	94.6	552	97.8	851	97.9	294	78.9
379	92.8			346	67.0	582	94.6	659	97.8	582	97.9		
				851	68.1	346	94.7	373	97.9	602	97.9		
						602	94.7			552	98.0		
						626	94.8			642	98.0		
										346	98.0		

Laboratori partecipanti	16	15	17	19	17	20	15
Segnali di intervento	12	6	10	0	1	1	???
Media della prova	74.0	76.6	64.4	94.3	97.6	97.7	64.3
Valore minimo	67.4	74.3	61.4	93.3	94.9	95.5	51.5
Valore massimo	92.8	78.0	68.1	94.8	97.9	98.0	78.9
Scarto tipo della prova	2.5	1.0	2.1	0.4	0.3	0.2	9.4
Scarto tipo del metodo	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Riproducibilità della prova	7.1	2.7	5.7	1.2	0.8	0.6	26.0
Riproducibilità del metodo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Propilene (% m/m) - EN 27941													
2008		2009				2010				2011			
1		2		3		4		5		6		7	
Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato
379	0.6	659	13.5	346	12.2	659	1.5	346	0.0	659	0.5	582	1.5
396	2.4	552	14.5	777	14.4	745	1.5	745	0.5	877	0.6	659	1.5
851	2.0	396	14.6	737	14.7	851	1.6	294	0.6	552	0.6	373	1.6
500	2.1	582	14.6	626	14.8	642	1.6	373	0.6	582	0.6	346	1.9
552	2.1	737	14.6	851	15.0	294	1.6	379	0.6	737	0.6	602	1.9
626	2.1	379	14.8	396	15.1	373	1.6	552	0.6	642	0.7	851	2.0
737	2.2	626	14.8	491	15.3	379	1.6	582	0.6	851	0.7	379	2.3
582	2.2	602	14.9	552	15.3	737	1.7	642	0.6	294	0.7	552	2.3
659	2.3	777	15.1	582	15.5	626	1.7	659	0.6	346	0.7	642	2.4
877	2.3	877	15.4	659	16.0	309	1.7	737	0.6	373	0.7	737	2.4
309	2.4	851	15.5	745	16.3	582	1.7	851	0.6	379	0.7	491	2.5
205	2.5	205	16.3	379	16.4	877	1.7	309	0.7	491	0.7	396	2.6
462	2.8	309	16.8	877	16.4	346	1.8	877	0.7	602	0.7	462	2.6
777	3.0	745	17.4	602	16.9	462	1.8	602	0.7	309	0.7	745	2.8
346	3.1	301	18.8	205	17.4	602	1.8	205	0.8	777	0.7	294	3.2
602	3.1			309	20.0	205	1.9	777	0.8	626	0.8		
				462	25.4	396	1.9	396	0.9	205	0.8		
						777	2.2			396	0.8		
						552	2.2			745	1.2		
										462	1.3		

Laboratori partecipanti	16	15	17	19	17	20	15
Segnali di intervento	1	2	1	0	1	2	5
Media della prova	2.3	15.0	15.8	1.7	0.6	0.7	64.3
Valore minimo	0.6	13.5	12.2	1.5	0.0	0.5	51.5
Valore massimo	3.1	18.8	25.4	2.2	0.9	1.3	78.9
Scarto tipo della prova	0.3	0.6	1.4	0.2	0.1	0.1	9.4
Scarto tipo del metodo	0.2	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.4
Riproducibilità della prova	1.0	1.8	3.8	0.5	0.3	0.3	26.0
Riproducibilità del metodo	0.5	1.0	1.0	0.5	0.2	0.2	1.0

n-Butano (% m/m) - EN 27941													
2008		2009				2010				2011			
1		2		3		4		5		6		7	
Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato
379	3.7	301	1.2	462	5.8	552	1.5	205	0.4	582	0.5	294	7.2
602	5.1	851	1.5	309	6.1	346	1.5	346	0.4	745	0.5	745	8.8
396	11.9	877	1.6	851	9.1	462	1.5	552	0.5	642	0.6	462	10.9
877	11.2	205	1.6	205	9.4	602	1.5	851	0.5	552	0.6	396	13.4
205	12.3	602	1.7	602	9.6	626	1.5	877	0.5	205	0.6	642	13.4
851	12.7	626	1.9	379	10.0	205	1.6	396	0.6	346	0.6	491	14.4
552	13.1	552	1.9	877	10.3	877	1.6	642	0.6	462	0.6	552	14.4
582	13.1	582	1.9	659	10.6	582	1.7	373	0.7	602	0.6	737	14.9
309	13.1	777	1.9	346	10.7	851	1.7	309	0.7	626	0.6	379	15.6
659	13.6	396	2.0	745	10.7	309	1.8	294	0.7	294	0.7	851	18.1
500	14.1	309	2.1	582	10.9	777	1.9	582	0.7	379	0.7	602	19.2
346	14.2	745	2.1	626	11.6	642	2.0	379	0.8	396	0.7	346	19.3
626	14.5	737	2.1	777	12.2	294	2.0	602	0.8	777	0.7	373	22.3
737	14.6	379	2.7	396	12.4	396	2.0	659	0.8	309	0.7	659	23.1
462	15.8	659	3.2	491	12.8	745	2.0	745	1.0	491	0.8	582	23.2
777	16.6			552	13.1	737	2.0	737	1.1	851	0.8		
				737	13.1	659	2.1	777	1.2	737	0.8		
						379	2.4			659	1.1		
						373	2.6			877	1.2		
										373	2.7		

Laboratori partecipanti	16	15	17	19	17	20	15
Segnali di intervento	2	1	0	0	0	3	???
Media della prova	13.1	1.8	10.7	1.8	0.7	0.7	15.9
Valore minimo	3.7	1.2	5.8	1.5	0.4	0.5	7.2
Valore massimo	16.6	3.2	13.1	2.6	1.2	2.7	23.2
Scarto tipo della prova	2.0	0.3	1.9	0.3	0.2	0.2	5.6
Scarto tipo del metodo	0.4	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.4
Riproducibilità della prova	5.5	0.9	5.3	0.8	0.6	0.4	15.4
Riproducibilità del metodo	1	0.5	1.0	0.5	0.2	0.2	1

n-Butano (% m/m) - EN 27941													
2008		2009				2010				2011			
1		2		3		4		5		6		7	
Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato	Codice	Risultato
379	3.7	301	1.2	462	5.8	552	1.5	205	0.4	582	0.5	294	7.2
602	5.1	851	1.5	309	6.1	346	1.5	346	0.4	745	0.5	745	8.8
396	11.9	877	1.6	851	9.1	462	1.5	552	0.5	642	0.6	462	10.9
877	11.2	205	1.6	205	9.4	602	1.5	851	0.5	552	0.6	396	13.4
205	12.3	602	1.7	602	9.6	626	1.5	877	0.5	205	0.6	642	13.4
851	12.7	626	1.9	379	10.0	205	1.6	396	0.6	346	0.6	491	14.4
552	13.1	552	1.9	877	10.3	877	1.6	642	0.6	462	0.6	552	14.4
582	13.1	582	1.9	659	10.6	582	1.7	373	0.7	602	0.6	737	14.9
309	13.1	777	1.9	346	10.7	851	1.7	309	0.7	626	0.6	379	15.6
659	13.6	396	2.0	745	10.7	309	1.8	294	0.7	294	0.7	851	18.1
500	14.1	309	2.1	582	10.9	777	1.9	582	0.7	379	0.7	602	19.2
346	14.2	745	2.1	626	11.6	642	2.0	379	0.8	396	0.7	346	19.3
626	14.5	737	2.1	777	12.2	294	2.0	602	0.8	777	0.7	373	22.3
737	14.6	379	2.7	396	12.4	396	2.0	659	0.8	309	0.7	659	23.1
462	15.8	659	3.2	491	12.8	745	2.0	745	1.0	491	0.8	582	23.2
777	16.6			552	13.1	737	2.0	737	1.1	851	0.8		
				737	13.1	659	2.1	777	1.2	737	0.8		
						379	2.4			659	1.1		
						373	2.6			877	1.2		
										373	2.7		

Laboratori partecipanti	16	15	17	19	17	20	15
Segnali di intervento	8	3	10	0	5	3	???
Media della prova	13.1	1.8	10.7	1.8	0.7	0.7	15.9
Valore minimo	3.7	1.2	5.8	1.5	0.4	0.5	7.2
Valore massimo	16.6	3.2	13.1	2.6	1.2	2.7	23.2
Scarto tipo della prova	2.0	0.3	1.9	0.3	0.2	0.2	5.6
Scarto tipo del metodo	0.4	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.4
Riproducibilità della prova	5.5	0.9	5.3	0.8	0.6	0.4	15.4
Riproducibilità del metodo	1	0.5	1.0	0.5	0.2	0.2	1