

## PROVE VALUTATIVE SU PRODOTTI PETROLIFERI

### Informazioni di carattere generale su organizzazione e gestione

Organizzatore	UNICHIM Piazzale Rodolfo Morandi, 2 20121 MILANO
Accreditamento	Rilasciato da ACCREDIA (N. 0003)
Attività subappaltate	Preparazione e distribuzione dei materiali di prova  Controlli analitici per verifiche dei requisiti di omogeneità del materiale di prova
Principali documenti di riferimento	UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – General requirements for proficiency testing"  ISO 13528:2015 "Statistical methods for use in proficiency testing for interlaboratory comparisons"  UNI ISO 5725-2:2004, Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione - Parte 2: Metodo base per determinare la ripetibilità e la riproducibilità di un metodo di misurazione normalizzato  UNI ISO 5725-5:2004, Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione - Parte 5: Metodi alternativi per la determinazione della precisione di un metodo di misurazione normalizzato

## Indice

1. Elenco delle Prove.....	3
2. Finalità delle Prove .....	3
3. Organizzazione e gestione delle Prove .....	3
4. Programmazione delle Prove.....	3
5. Adesione alle Prove .....	3
6. Iscrizione alle Prove .....	4
7. Materiali di prova.....	4
8. Distribuzioni dei materiali di prova .....	4
9. Parametri di prova.....	4
10. Determinazioni analitiche.....	5
11. Trasmissione dei risultati .....	5
12. Valutazione della prestazioni dei laboratori .....	5
13. Documentazione fornita ai partecipanti .....	7
14. Riservatezza.....	7

## 1. Elenco delle Prove

- Prodotti petroliferi (FUEL-PIPP)
- Prodotti lubrificanti (LUBE-PIPL)
- Gas di petrolio liquefatto (FUEL-PGPL)
- Gas di raffineria (GAS-GRAF)
- Gas naturale: composizione e odorizzanti (GAS-GASQ)

## 2. Finalità delle Prove

Offrire a ciascuno dei laboratori partecipanti l'opportunità di valutare la propria prestazione analitica (Prova valutativa) e dimostrare in maniera oggettiva le proprie capacità a clienti, Ente di accreditamento ed eventuale Ente di controllo.

UNICHIM si riserva di utilizzare i dati statistici relativi alle serie storiche delle Prove, per valutazioni riguardanti le prestazioni di tecniche, metodi, ed aspetti particolari della procedura analitica.

## 3. Organizzazione e gestione delle Prove

La responsabilità per quanto riguarda l'organizzazione e la gestione di ciascuna Prova è affidata ad un Coordinatore espressamente incaricato dalla Sezione Prove Interlaboratorio di UNICHIM, cui viene affiancato un Gruppo di Esperti, secondo quanto previsto dalla norma di riferimento UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010. I loro nominativi sono riportati nel documento ISTRU redatto per ogni singolo ciclo di Prova, reso disponibile prima della spedizione dei materiali di prova ai partecipanti.

## 4. Programmazione delle Prove

Il calendario annuale delle prove, corredato di tempistica, elenco dei parametri di prova, documentazione messa a disposizione dei partecipanti, è liberamente consultabile sul sito web a partire dal mese di novembre dell'anno precedente quello di riferimento.

## 5. Adesione alle Prove

Riservata ai soli Soci UNICHIM.

A differenza delle altre Prove, l'adesione viene richiesta per l'intero programma annuale (composto da 2 o 3 cicli a seconda del tipo di prova) e comporta il pagamento delle spese inerenti preparazione e spedizione dei materiali di prova, affidata da UNICHIM ad un soggetto terzo. Il pagamento va effettuato direttamente a quest'ultimo, secondo le condizioni riportate nel documento allegato al programma annuale di cui al p.to 4.

L'adesione formale ad una Prova coincide con l'invio alla segreteria di UNICHIM della Scheda di adesione, debitamente compilata e firmata, che impegna i partecipanti al rispetto delle regole e delle modalità di partecipazione stabilite dall'Organizzatore.

In una eventuale Prova organizzata su committenza esterna, la partecipazione è ristretta alla rosa stabilita dal Committente della Prova stessa.

## 6. Iscrizione alle Prove

Effettuata accedendo all'area riservata del sito web di UNICHIM mediante User ID e password assegnati all'atto dell'associazione (o successivamente).

L'operazione è guidata dal sistema, scegliendo la Prova a cui è stata data l'adesione all'interno del menù disponibile. Una volta confermata l'iscrizione, il sistema attribuisce automaticamente un codice (mediante una funzione di generazione di numeri casuali), che viene riportato nella ricevuta attestante l'avvenuta iscrizione (scaricabile e/o stampabile); tale codice costituirà l'unico elemento di identificazione del partecipante nel Rapporto di Prova valutativa emesso a conclusione della Prova. L'operazione può essere replicata per eventuali altre Prove, ottenendo per ciascuna di esse una ricevuta contenente il codice attribuito dal sistema (che sarà diverso per ogni prova scelta). Il sistema prevede la possibilità di cancellazione dell'iscrizione, anch'essa comprovata da un medesimo tipo di ricevuta.

L'iscrizione va effettuata all'interno dell'intervallo temporale comunicato via e-mail dalla Segreteria a tutti coloro che hanno sottoscritto l'adesione alla Prova.

La stessa modalità viene utilizzata nel caso di eventuali Prove organizzate su committenza esterna.

## 7. Materiali di prova

Matrici: benzina, petrolio avio, gasolio autotrazione e riscaldamento, olio combustibile fluido e denso BTZ, biodiesel, olio motore, olio idraulico, grasso, gas di petrolio liquefatto (GPL), gas di raffineria, gas naturale.

I materiali di prova sono preparati a partire da matrici reali o a partire da miscele sintetiche che simulano matrici reali, e confezionati in opportuni contenitori.

Prima della distribuzione ai partecipanti, vengono effettuate le opportune verifiche di laboratorio riguardo i requisiti di omogeneità e stabilità richiesti in funzione degli obiettivi fissati per la Prova stessa, eseguite su un numero di aliquote statisticamente significativo e tenendo conto delle indicazioni contenute nella norma di riferimento ISO 13528: 2015. Nel caso dei materiali gassosi la verifica di stabilità non viene effettuata in quanto dichiarata dal produttore del materiale. Nelle prove relative ai materiali gassosi nelle quali si utilizza (per la maggior parte dei parametri) lo scarto tipo della prova come scarto tipo assegnato, la verifica dell'omogeneità viene eseguita a posteriori.

In caso di esito negativo della verifica di omogeneità, non si procede alla distribuzione del materiale, modificando la programmazione della Prova e dandone tempestiva comunicazione agli iscritti alla Prova stessa.

## 8. Distribuzione dei materiali di prova

I materiali di prova vengono spediti a mezzo corriere presso la sede di ciascun laboratorio iscritto, alla data fissata nel programma, disponibile sul sito web di UNICHIM e liberamente consultabile.

**Viene garantita la disponibilità di aliquote residue del materiale distribuito, limitatamente ai casi di mancata consegna da parte del vettore incaricato o di danneggiamento accidentale durante il trasporto, comunque non oltre i termini di tempo fissati per l'esecuzione delle determinazioni.**

## 9. Parametri di prova

Per ciascuna Prova, la rosa dei parametri per i quali viene richiesta la determinazione è fissata tenendo conto della normativa in vigore.

L'elenco dei parametri è precisato per ciascuna Prova all'interno del programma annuale di cui al p.to 4.

## 10. Determinazioni analitiche

Le istruzioni operative sono riportate in un documento contraddistinto dall'acronimo ISTRU, specifico per ogni ciclo di ciascuna Prova (vedi p.to 13). Per ciascun parametro viene indicato il metodo di prova di riferimento. In ottemperanza a quanto raccomandato dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 (p.to 4.6.1.2), i campioni di prova vanno trattati con le stesse modalità utilizzate per i campioni analizzati nella routine. Per ciascun parametro di prova viene normalmente richiesta una sola determinazione.

## 11. Trasmissione dei risultati

I risultati vanno trasmessi, entro la scadenza stabilita (vedi p.to 6), attraverso l'area riservata del sito [www.unichim.it](http://www.unichim.it), selezionando la Prova in questione; per l'accesso si utilizzano sempre User ID e Password di cui al p.to 6.

Per facilitare l'operazione è predisposta una griglia che definisce unità di misura e numero di decimali (o di cifre significative) con le quali esprimere il risultato e richiede informazioni riguardo tecnica, metodo ed eventuali altre condizioni operative, attraverso menu a tendina.

In base a quanto riportato nel paragrafo 5.5.3 della norma ISO 13528:2015, i risultati devono essere espressi sempre in forma numerica. Pertanto non sono ammessi risultati del tipo "< ...", "inferiore al limite di rilevabilità" ecc., se non inserendoli nella casella "osservazioni parametro"; in tal caso, tuttavia, la casella dati deve rimanere vuota. Come indicato nello stesso paragrafo della norma sopra citata, un risultato così espresso sarà escluso dall'elaborazione fatta dall'organizzatore. Il laboratorio, attraverso le informazioni contenute nel Rapporto di Prova, avrà comunque a disposizione tutti gli elementi per valutare, al suo interno, la propria prestazione

Nel caso di parametri di natura composizionale, non è ammesso il valore "0".

## 12. Valutazione della prestazione dei laboratori

### 12.1 Prove FUEL-PIPP, LUBE-PIPL, FUEL-PGPL, GAS-GRAF

- Modello di distribuzione: normale.
- Elaborazione dei dati: mediante "analisi robusta" (Algoritmo A), ISO 13528:2015, Allegato C.3.
- Dati statistici utilizzati: "media robusta",  $x^*$ , e relativo "scarto tipo robusto",  $s^*$ .
- Calcolo dello z score:  $z = (x_i - x_{pt}) / \sigma_{pt}$

$x_i$ : risultato fornito dal laboratorio  $i$ -esimo;

$x_{pt}$  (valore assegnato): valore di consenso dai laboratori partecipanti o da un loro sottoinsieme (subset), determinato sulla base dei risultati forniti (ISO 13528:2015, § 7.7.1.1);

$\sigma_{pt}$  (scarto tipo assegnato): scarto tipo del metodo, se disponibile, oppure scarto tipo della prova;

$u(x_{pt})$  (incertezza del valore assegnato) =  $1,25 \times s^* / \sqrt{p}$  ( $s^*$  rappresenta lo scarto tipo robusto dei risultati utilizzati per la determinazione del valore di  $x_{pt}$  e  $p$  il numero di tali risultati).

Qualora non fosse soddisfatta la condizione:

$$u(x_{pt}) \leq 0,3 \sigma_{pt}$$

invece dello z score viene calcolato lo z' score:

$$z' = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + [u(x_{pt})]^2}}$$

*N.B. I simboli utilizzati in questo paragrafo sono quelli riportati in ISO 13528:2015, Allegato A.*

In accordo con quanto indicato dalla norma ISO 13528, la prestazione del laboratorio è "adeguata" solo quando il valore di  $z$  (o  $z'$ ) si colloca nell'intervallo  $[-2, +2]$ .

Valori al di fuori di tale intervallo sono segnalati nel Rapporto di Prova con l'annotazione:

- **W** (Warning), se il valore è compreso tra (+2, +3) o (-3, -2);
- **A** (Action), se il valore è minore o uguale a -3 oppure maggiore o uguale a +3. In tal caso, il laboratorio è tenuto a mettere in atto un'azione correttiva.

La valutazione della prestazione non viene eseguita quando:

1. il numero di laboratori utilizzati per la determinazione del valore assegnato è inferiore a 8 e non è disponibile un valore assegnato risultante dall'elaborazione di un altro metodo per il medesimo parametro.
2. in assenza di dati di riproducibilità del metodo, lo scarto tipo della prova è maggiore del 30% della media della prova.

La condizione 1 è indicata nella norma UNI ISO 5725-1:2004.

La condizione 2 nasce dalla necessità di porre un limite superiore di accettabilità alla riproducibilità della prova.

## 12.2 Prova GAS-GASQ

- Modello di distribuzione: normale.
- Calcolo dello  $z'$  score:

$$z' = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + [u(x_{pt})]^2}}$$

$x_i$ : risultato fornito dal laboratorio  $i$ -esimo;

$x_{pt}$  (valore assegnato): valore di riferimento certificato assegnato singolarmente per ciascun laboratorio;

$u(x_{pt})$  (incertezza del valore assegnato): incertezza tipo del valore di riferimento certificato, ottenuta dividendo l'incertezza estesa,  $U(x_{pt})$ , per il fattore di copertura ( $k$ ) dichiarato nei certificati di analisi.

$\sigma_{pt}$  (scarto tipo assegnato):

- Per la composizione del gas naturale:
  - per i laboratori che utilizzano il metodo ASTM D1945: scarto tipo ricavato dalla riproducibilità del metodo;
  - per i laboratori che utilizzano i metodi della serie EN ISO 6974 o un metodo interno: scarto tipo ricavato dalla riproducibilità del metodo EN ISO 6974-3.
- Per Terbutilmercaptano (TBM) e Tetraidrotiofene (THT): scarto tipo ricavato dalle equazioni di riproducibilità riportate nella norma UNI 7133-2.
- Per Potere calorifico inferiore, Potere calorifico superiore, Densità, Densità relativa, Indice di Wobbe inferiore e Indice di Wobbe superiore: stimato per percezione e posto pari a 0,2%.

In accordo con quanto indicato dalla norma ISO 13528, la prestazione del laboratorio è "adeguata" solo quando il valore di  $z'$  si colloca nell'intervallo  $[-2, +2]$ .

Valori al di fuori di tale intervallo sono segnalati nel Rapporto di Prova con l'annotazione:

- W (Warning), se il valore è compreso tra (+2, +3) o (-3, -2);
- A (Action), se il valore è minore o uguale a -3 oppure maggiore o uguale a +3. In tal caso, il laboratorio è

tenuto a mettere in atto un'azione correttiva.

- Calcolo dell'En number:

$$E_n = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{[U(x_i)]^2 + [U(x_{pt})]^2}}$$

$x_i$ : risultato fornito dal laboratorio  $i$ -esimo;

$x_{pt}$  (valore assegnato): valore di riferimento certificato assegnato singolarmente per ciascun laboratorio;

$U(x_i)$ : incertezza estesa fornita dal laboratorio  $i$ -esimo;

$U(x_{pt})$  (incertezza estesa del valore assegnato): incertezza estesa del valore di riferimento certificato.

In accordo con quanto indicato dalla norma ISO 13528, la prestazione del laboratorio è "adeguata" solo quando il valore di  $E_n$  si colloca nell'intervallo  $[-1, +1]$ .

Valori al di fuori di tale intervallo sono segnalati nel Rapporto di Prova con l'annotazione **A** (Action), se il valore è minore a -1 oppure maggiore a +1. In tal caso, il laboratorio è tenuto a mettere in atto un'azione correttiva.

### 13. Documentazione fornita ai partecipanti

Le istruzioni riguardanti l'esecuzione della prova sono scaricabili dall'area riservata del sito web di UNICHIM e rese disponibili prima della distribuzione dei materiali di prova. Il file, in formato pdf, ha una denominazione composta dall'acronimo identificativo della Prova, dal numero del ciclo, e dall'acronimo ISTRU.

I risultati forniti dai partecipanti, l'elaborazione statistica degli stessi e la valutazione delle singole prestazioni vengono riportate in un Rapporto di Prova valutativa (RdP), scaricabile dall'area riservata del sito web di UNICHIM il giorno stesso della sua emissione.

Nel caso di variazioni nella programmazione della Prova o nel caso dell'emissione di un Supplemento al Rapporto di Prova, i partecipanti vengono tempestivamente informati via e-mail.

Nel caso di Prove organizzate su committenza esterna, i documenti vengono inviati ai partecipanti via e-mail e non vengono caricati sul sito web.

### 14. Riservatezza

Nel Rapporto di Prova UNICHIM utilizzerà il codice assegnato in fase di iscrizione alla Prova stessa quale unico elemento identificativo dell'origine dei dati. Il codice è noto solo a UNICHIM ed al Laboratorio in questione.

Il partecipante dovrà curare che User ID e codice assegnato in fase di iscrizione alla Prova non vengano divulgati a terzi; contestualmente, UNICHIM assume l'obbligo di riservatezza a questo riguardo.

Il Rapporto di Prova è scaricabile dall'area riservata del sito web [www.unichim.it](http://www.unichim.it), alla quale possono accedere solo coloro che sono in possesso di uno User ID. In pratica, quindi, il Rapporto di Prova è accessibile a tutti i Soci UNICHIM e solo ad essi.

Il partecipante si impegna a non scambiare informazioni con altri partecipanti, in merito ai risultati delle determinazioni effettuate nell'ambito della Prova.

In presenza di evidenze oggettive di collusione fra partecipanti o di falsificazione di risultati, UNICHIM si riserva di escludere dalla Prova i soggetti che si siano resi responsabili di tali comportamenti.