

---

# Prova Interlaboratorio Prodotti Lubrificanti 2014

**Davide Faedo  
Andrea Gallonzelli**



Innovazione e ricerca

**INNOVHUB**  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE  
PER I COMBUSTIBILI

Riunione Plenaria UNICHIM  
SSOG - 11 febbraio 2015

# Iscritti e partecipanti

## Iscritti

<b>Materiale</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>Δ</b>
Olio motore	18	23	+5
Olio idraulico	23	27	+4
Grasso lubrificante	8	9	+1

## Partecipanti

<b>Materiale</b>	<b>PIPL-25</b>	<b>PIPL-26</b>
Olio motore	100 %	87 %
Olio idraulico	96 %	93 %
Grasso lubrificante	89 %	78 %



# Prove di omogeneità e stabilità

PIPL	Materiale	Parametro	Metodo
25	Olio motore	Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052
		Residuo carbonioso	ASTM D4530
	Olio idraulico	Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052
		Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445
26	Olio motore	Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052
		Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445
	Olio idraulico	Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052
		Residuo carbonioso	ASTM D4530



# Prove di omogeneità e stabilità

## Prova di omogeneità e stabilità

Materiale di prova	OMO-PIPL-26
Parametro di prova	Viscosità cinematica a 40°C
Unità di misura	mm <sup>2</sup> /s
Metodo di prova	ASTM D445
Elaborazione dati	ISO 13528

## Prova di omogeneità

Aliquota	Risultato 1	Risultato 2	Media	Differenza (modulo)
OMO-PIPL-26/1	60,72	60,73	60,725	0,010
OMO-PIPL-26/20	60,75	60,79	60,770	0,040
OMO-PIPL-26/40	60,72	60,75	60,735	0,030

Numero di aliquote	3
Media generale	60,743
Scarto tipo delle medie	0,024
Scarto tipo intracampione	0,021
Scarto tipo intercampione (A) [1]	0,018
Riproducibilità del metodo	0,462
Scarto tipo assegnato	0,163
0,3 * Scarto tipo assegnato (B)	0,049
Condizione di omogeneità	$A \leq B$
Risultato	OMOGENEO



# Prove di omogeneità e stabilità

## Prova di omogeneità e stabilità

Materiale di prova	OMO-PIPL-26
Parametro di prova	Viscosità cinematica a 40°C
Unità di misura	mm <sup>2</sup> /s
Metodo di prova	ASTM D445
Elaborazione dati	ISO 13528

## Prova di stabilità

Aliquota	Risultato 1	Risultato 2	Media
OMO-PIPL-26/1	60,72	60,71	60,72
OMO-PIPL-26/20	60,80	60,69	60,75
OMO-PIPL-26/40	60,68	60,77	60,73

Numero di aliquote	3
Media generale iniziale	60,743
Media generale finale	60,728
Differenza medie (modulo) (C)	0,015
Riproducibilità del metodo	0,462
Scarto tipo assegnato	0,163
0,3 * Scarto tipo assegnato (D)	0,049
Condizione di stabilità	$C \leq D$
Risultato	STABILE



# Elaborazione statistica dei risultati

---

## Determinazione del valore di consenso e dello scarto tipo dai dati di una prova interlaboratorio

### ISO 13528 - Analisi robusta - Algoritmo A

- Tutti i risultati sono presi in considerazione (nessun dato viene eliminato per anomalia)
- Media e scarto tipo sono calcolati mediante una elaborazione di tipo iterativo, che tende a minimizzare l'influenza di risultati molto lontani dal valore medio

### ISO 5725-2

- Elaborazione adottata nelle prove con oltre il 50% di risultati uguali
- I valori anomali sono individuati mediante test di Grubbs a 1 e 2 valori
- I risultati anomali sono eliminati ed il calcolo è ripetuto con i valori residui
- Media e scarto tipo sono calcolati dai valori residui



# Elaborazione statistica dei risultati

---

## Criterio di valutazione della prestazione del singolo laboratorio

$$z\text{-score} = (x_i - X_a) / s_a$$

$x_i$       valore ottenuto dal laboratorio i-esimo

$X_a$       valore assegnato (valore di consenso dei laboratori partecipanti)

$s_a$       scarto tipo assegnato (scarto tipo del metodo, se disponibile, oppure scarto tipo della prova)

$|z| \leq 2,0$               Risultato soddisfacente (nessun segnale)

$2,0 < |z| < 3,0$         Risultato discutibile (segnale di Warning - W)

$|z| \geq 3,0$               Risultato insoddisfacente (segnale di Action - A)



# Elaborazione statistica dei risultati

---

## Criterio di accettabilità della valutazione della prestazione

Prima di procedere alla valutazione della prestazione viene calcolato il rapporto:

$$u_{Xa}^2 / s_a^2$$

$u_{Xa}$       incertezza del valore assegnato

$s_a$       scarto tipo assegnato

$$u_{Xa}^2 / s_a^2 \leq 0,2$$

lo z-score è da accettare senza riserve

$$0,2 < u_{Xa}^2 / s_a^2 \leq 0,5$$

lo z-score ha carattere puramente informativo

$$u_{Xa}^2 / s_a^2 > 0,5$$

il calcolo dello z-score non viene eseguito





# Elaborazione statistica dei risultati

---

## Criterio di accettabilità della valutazione della prestazione

Il calcolo dello z-score non viene eseguito anche quando:

- il numero di laboratori partecipanti è inferiore a 8 (\*)
- in assenza di dati di riproducibilità del metodo, lo scarto tipo della prova è maggiore del 30% della media della prova
- i risultati non possono essere elaborati per le caratteristiche della prova stessa (es. prove di schiumeggiamento dove tutti i risultati sono uguali a 0)

(\*) la valutazione della prestazione del laboratorio può essere eseguita se è disponibile un valore assegnato ricavato con un altro metodo (es. PIPL-25, olio idraulico, massa volumica a 15 °C, metodo ASTM D1298)



# Elaborazione statistica dei risultati

Materiale di prova	OMO-PIPL-26
Parametro di prova	Punto di infiammabilità Cleveland
Unità di misura	°C
Metodo di prova	ASTM D92
Elaborazione dati	Analisi robusta - ISO 13528:2005

Laboratori iscritti	29
Laboratori partecipanti	16
Media	230,6
Valore minimo	210
Valore massimo	246
Scarto tipo	10,3
Coefficiente di variazione %	4,5
Incertezza della media	2,6
Riproducibilità della prova	29,0
Scarto tipo del metodo	6,4
Riproducibilità del metodo	18

Valore assegnato ( $X_a$ )	230,6
Incertezza del valore assegnato ( $u_{X_a}$ )	2,6
Scarto tipo assegnato ( $s_a$ )	6,4
Rapporto $u_{X_a}^2/s_a^2$	0,16

A = segnale di intervento	1
W = segnale di avvertimento	2

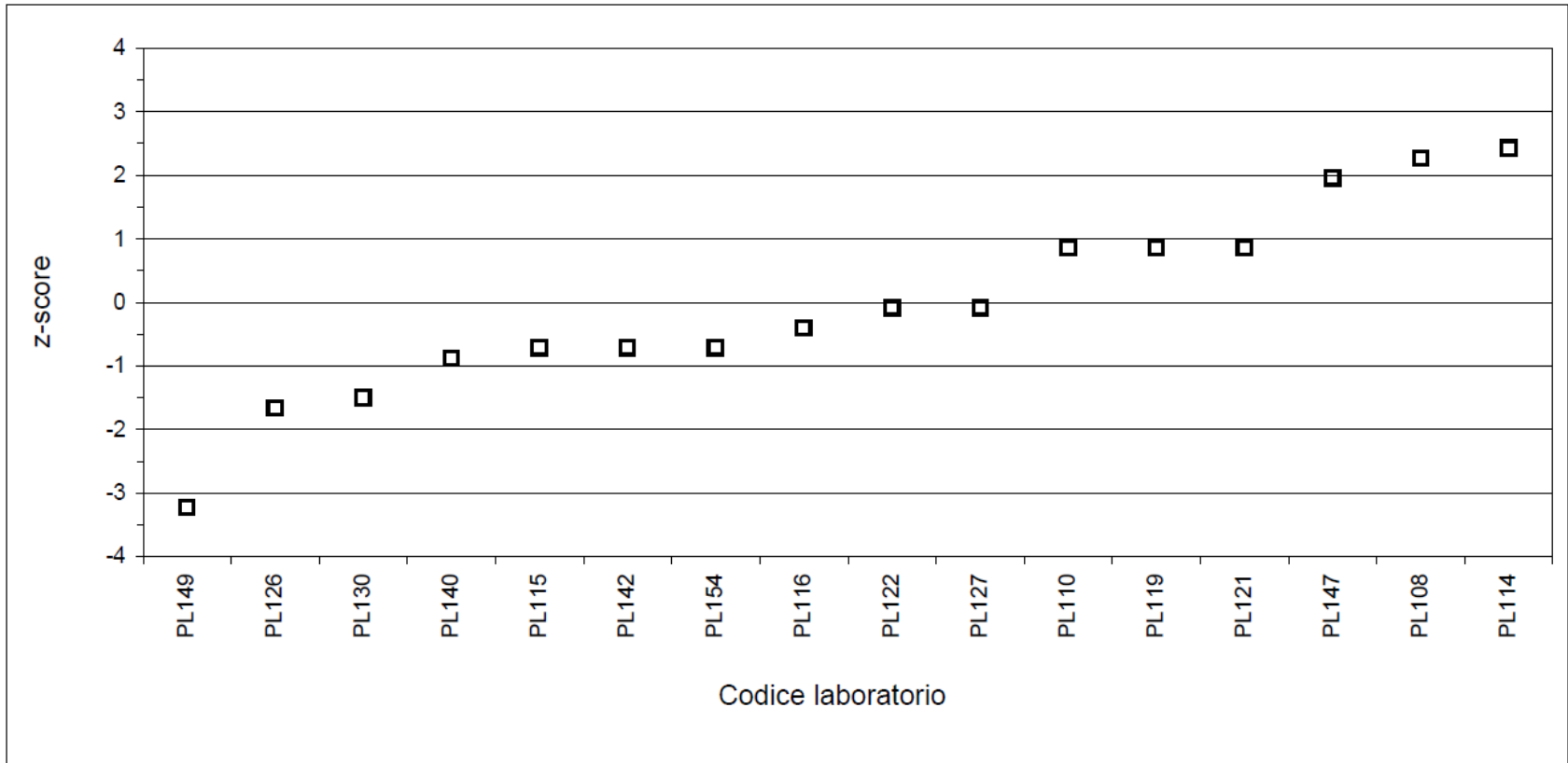
z-score accettato senza riserva

Risultati in ordine progressivo					
Codice	Risultato	Scostamento	z-score		
PL149	210	-20,6	-3,23	A	
PL126	220	-10,6	-1,66	-	
PL130	221	-9,6	-1,50	-	
PL140	225	-5,6	-0,88	-	
PL115	226	-4,6	-0,72	-	
PL142	226	-4,6	-0,72	-	
PL154	226	-4,6	-0,72	-	
PL116	228	-2,6	-0,40	-	
PL122	230	-0,6	-0,09	-	
PL127	230	-0,6	-0,09	-	
PL110	236	5,4	0,85	-	
PL119	236	5,4	0,85	-	
PL121	236	5,4	0,85	-	
PL147	243	12,4	1,95	-	
PL108	245	14,4	2,27	W	
PL114	246	15,4	2,42	W	

Codici in ordine progressivo			
Codice	Risultato	z-score	
PL108	245	2,27	W
PL110	236	0,85	-
PL114	246	2,42	W
PL115	226	-0,72	-
PL116	228	-0,40	-
PL119	236	0,85	-
PL121	236	0,85	-
PL122	230	-0,09	-
PL126	220	-1,66	-
PL127	230	-0,09	-
PL130	221	-1,50	-
PL140	225	-0,88	-
PL142	226	-0,72	-
PL147	243	1,95	-
PL149	210	-3,23	A
PL154	226	-0,72	-



# Elaborazione statistica dei risultati



# Esempio di risultati

Materiale di prova	OMO-PIPL-25
Parametro di prova	Viscosità apparente (CCS) (-30 °C)
Unità di misura	mPa s
Metodo di prova	ASTM D5293
Elaborazione dati	Analisi robusta - ISO 13528:2005

Laboratori iscritti	23
Laboratori partecipanti	14
Media	6332,9
Valore minimo	6030
Valore massimo	6521
Scarto tipo	137,0
Coefficiente di variazione %	2,16
Incertezza della media	36,6
Riproducibilità della prova	387,5
Scarto tipo del metodo	163,4
Riproducibilità del metodo	462,3

Valore assegnato ( $X_a$ )	6332,9
Incertezza del valore assegnato ( $u_{X_a}$ )	36,6
Scarto tipo assegnato ( $s_a$ )	163,4
Rapporto $u_{X_a}^2/s_a^2$	0,05

A = segnale di intervento	0
W = segnale di avvertimento	0

z-score accettato senza riserva

Risultati in ordine progressivo				
Codice	Risultato	Scostamento	z-score	
PL122	6030	-302,9	-1,85	-
PL147	6194	-138,9	-0,85	-
PL120	6204	-128,9	-0,79	-
PL121	6211	-121,9	-0,75	-
PL116	6289	-43,9	-0,27	-
PL103	6320	-12,9	-0,08	-
PL151	6332	-0,9	-0,01	-
PL115	6334	1,1	0,01	-
PL127	6350	17,1	0,10	-
PL149	6385	52,1	0,32	-
PL126	6410	77,1	0,47	-
PL108	6490	157,1	0,96	-
PL154	6493	160,1	0,98	-
PL141	6521	188,1	1,15	-

Codici in ordine progressivo			
Codice	Risultato	z-score	
PL103	6320	-0,08	-
PL108	6490	0,96	-
PL115	6334	0,01	-
PL116	6289	-0,27	-
PL120	6204	-0,79	-
PL121	6211	-0,75	-
PL122	6030	-1,85	-
PL126	6410	0,47	-
PL127	6350	0,10	-
PL141	6521	1,15	-
PL147	6194	-0,85	-
PL149	6385	0,32	-
PL151	6332	-0,01	-
PL154	6493	0,98	-



# Esempio di risultati

Materiale di prova	OMO-PIPL-25
Parametro di prova	Elementi: Calcio
Unità di misura	% (m/m)
Metodo di prova	ASTM D4951
Elaborazione dati	Analisi robusta - ISO 13528:2005

Laboratori iscritti	23
Laboratori partecipanti	16
Media	0,1327
Valore minimo	0,000
Valore massimo	0,147
Scarto tipo	0,0083
Coefficiente di variazione %	6,22
Incertezza della media	0,0021
Riproducibilità della prova	0,0233
Scarto tipo del metodo	0,0032
Riproducibilità del metodo	0,0090

Valore assegnato ( $X_a$ )	0,1327
Incertezza del valore assegnato ( $u_{X_a}$ )	0,0021
Scarto tipo assegnato ( $s_a$ )	0,0032
Rapporto $u_{X_a}^2/s_a^2$	0,45

A = segnale di intervento	5
W = segnale di avvertimento	1

Z-score riportato a titolo informativo

Risultato del laboratorio PL102 escluso per inconsistenza

Risultati in ordine progressivo					
Codice	Risultato	Scostamento	z-score		
PL102	0,000	-0,1327	-41,87	A	
PL121	0,115	-0,0177	-5,58	A	
PL130	0,125	-0,0077	-2,43	W	
PL115	0,127	-0,0057	-1,80	-	
PL142	0,127	-0,0057	-1,80	-	
PL108	0,130	-0,0027	-0,85	-	
PL116	0,130	-0,0027	-0,85	-	
PL103	0,131	-0,0017	-0,53	-	
PL127	0,132	-0,0007	-0,22	-	
PL140	0,132	-0,0007	-0,22	-	
PL154	0,132	-0,0007	-0,22	-	
PL147	0,134	0,0013	0,41	-	
PL126	0,136	0,0033	1,04	-	
PL120	0,144	0,0113	3,57	A	
PL122	0,145	0,0123	3,88	A	
PL151	0,147	0,0143	4,51	A	

Codici in ordine progressivo			
Codice	Risultato	z-score	
PL102	0,000	-41,87	A
PL103	0,131	-0,53	-
PL108	0,130	-0,85	-
PL115	0,127	-1,80	-
PL116	0,130	-0,85	-
PL120	0,144	3,57	A
PL121	0,115	-5,58	A
PL122	0,145	3,88	A
PL126	0,136	1,04	-
PL127	0,132	-0,22	-
PL130	0,125	-2,43	W
PL140	0,132	-0,22	-
PL142	0,127	-1,80	-
PL147	0,134	0,41	-
PL151	0,147	4,51	A
PL154	0,132	-0,22	-



# Prove critiche

Materiale: OMO-PIPL-25					
Parametro	Metodo	Risultati	Segnali A	Segnali W	R prova / R metodo
Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052	19	5	2	2,5
Massa volumica a 15 °C	ASTM D1298	8	3	0	2,9
Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445	23	6	0	2,1
Viscosità cinematica a 100 °C	ASTM D445	23	3	0	1,0

Materiale: OMO-PIPL-26					
Parametro	Metodo	Risultati	Segnali A	Segnali W	R prova / R metodo
Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052	14	2	2	1,4
Massa volumica a 15 °C	ASTM D1298	9	1	0	1,3
Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445	20	0	1	1,0
Viscosità cinematica a 100 °C	ASTM D445	20	1	2	1,3



# Prove critiche

Materiale: OID-PIPL-25					
Parametro	Metodo	Risultati	Segnali A	Segnali W	R prova / R metodo
Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052	23	5	2	1,9
Massa volumica a 15 °C	ASTM D1298	7	2	1	2,8
Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445	24	5	2	1,9
Viscosità cinematica a 100 °C	ASTM D445	24	3	2	1,6

Materiale: OID-PIPL-26					
Parametro	Metodo	Risultati	Segnali A	Segnali W	R prova / R metodo
Massa volumica a 15 °C	ASTM D4052	20	4	2	1,8
Massa volumica a 15 °C	ASTM D1298	8	2	0	2,1
Viscosità cinematica a 40 °C	ASTM D445	22	3	1	1,0
Viscosità cinematica a 100 °C	ASTM D445	22	4	1	1,8



# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26

Nel ciclo 26 è stato distribuito un olio **multifunzionale**, impiegato sia come olio motore che come olio idraulico.

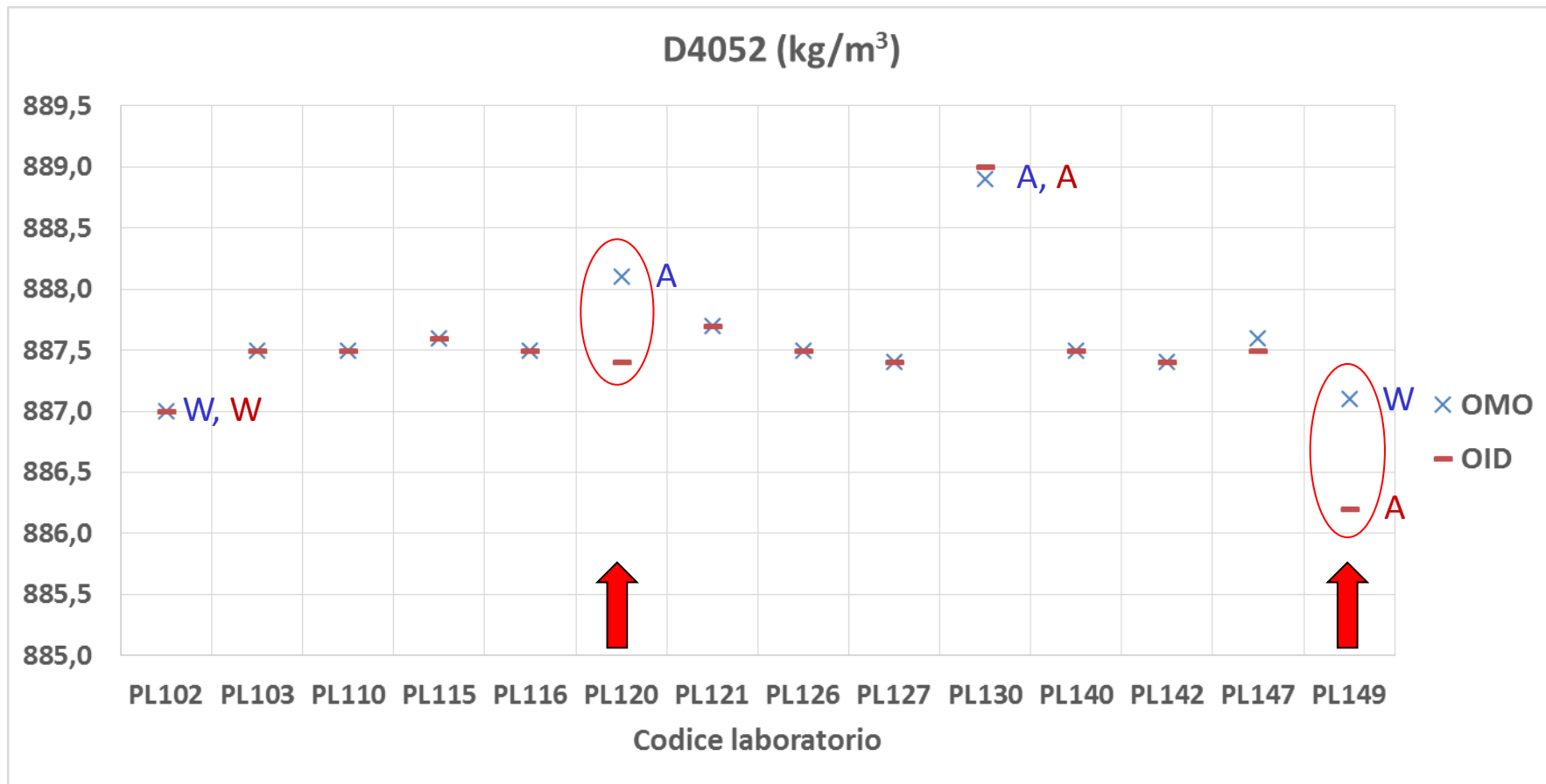
I materiali denominati “olio motore” (OMO-PIPL-26) e “olio idraulico” (OID-PIPL-26) erano quindi identici.

Parametro	Metodo	Unità di misura	OMO-PIPL-26			OID-PIPL-26		
			Risultati totali	Valore assegnato	R relativa	Risultati totali	Valore assegnato	R relativa
M. volumica a 15 °C	ASTM D4052	kg/m3	14	<b>887,52</b>	1,4	20	<b>887,46</b>	1,8
M. volumica a 15 °C	ASTM D1298	kg/m3	9	<b>887,39</b>	1,3	8	<b>887,46</b>	2,1
Visc. cinematica a 40 °C	ASTM D445	mm2/s	20	<b>60,715</b>	1,0	22	<b>60,742</b>	1,0
Visc. cinematica a 100 °C	ASTM D445	mm2/s	20	<b>9,9745</b>	1,3	22	<b>9,9804</b>	1,8
P.to di infiamm. Cleveland	ASTM D92	°C	16	<b>230,6</b>	1,6	15	<b>226,8</b>	1,2





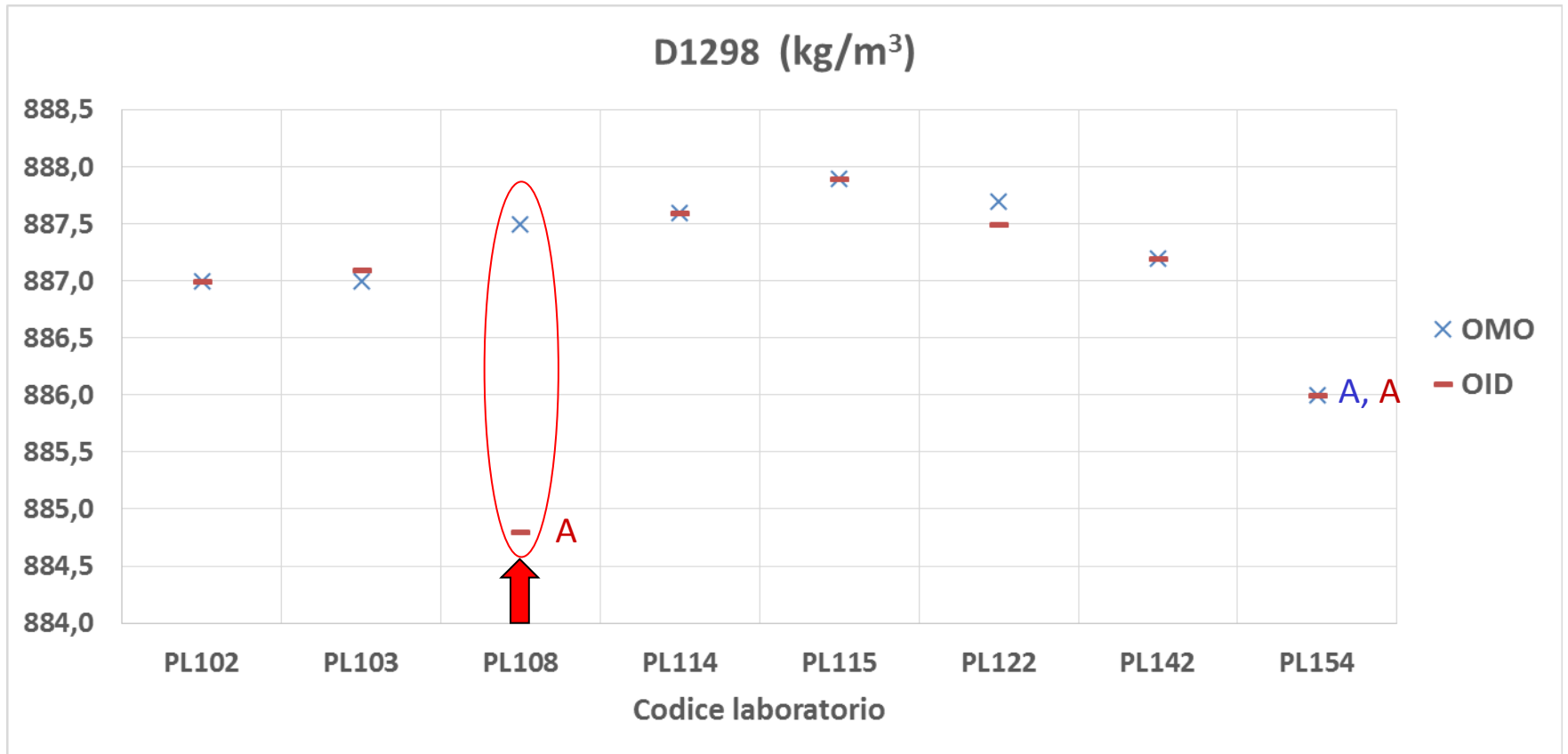
# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26



$$r = 0,16 \text{ kg/m}^3$$



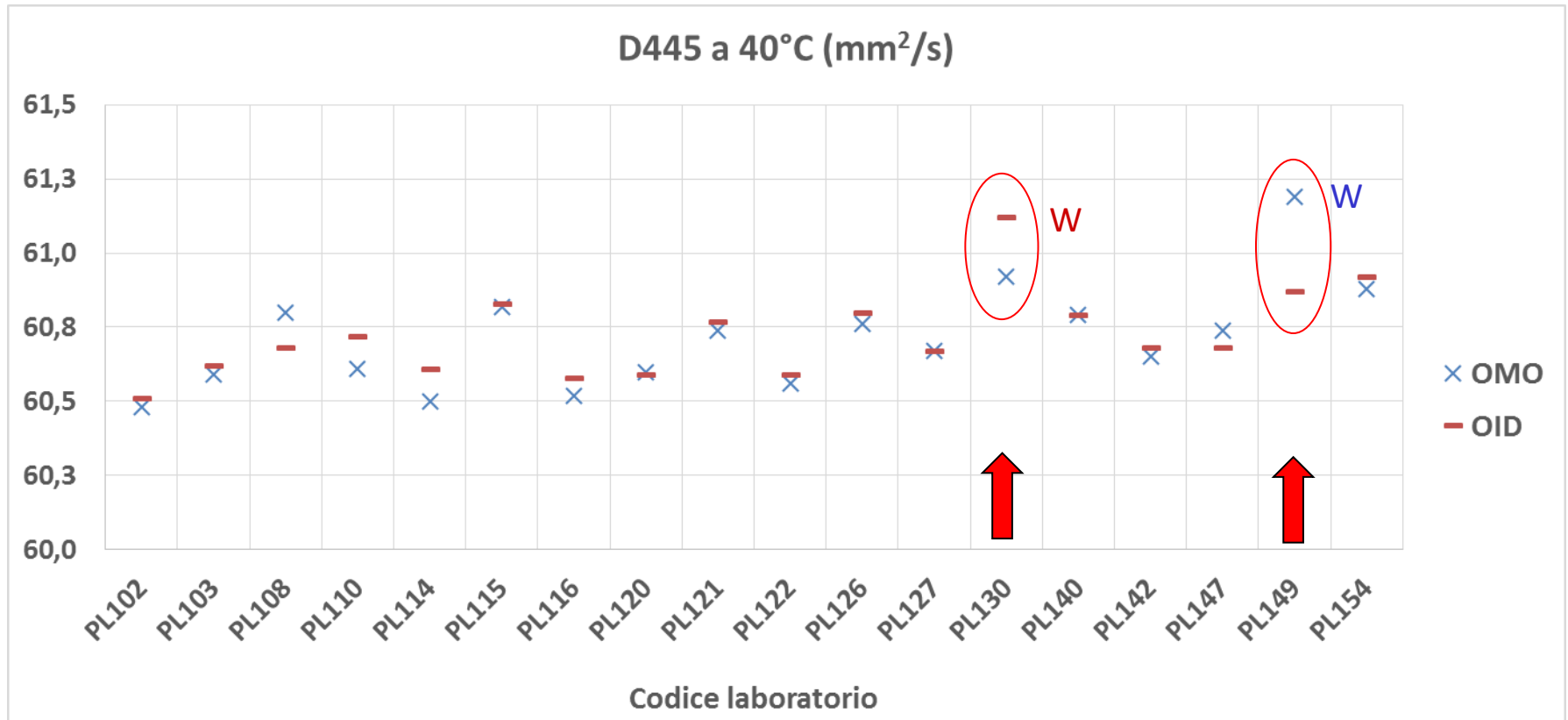
# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26



$$r = 0,5 \text{ kg/m}^3$$



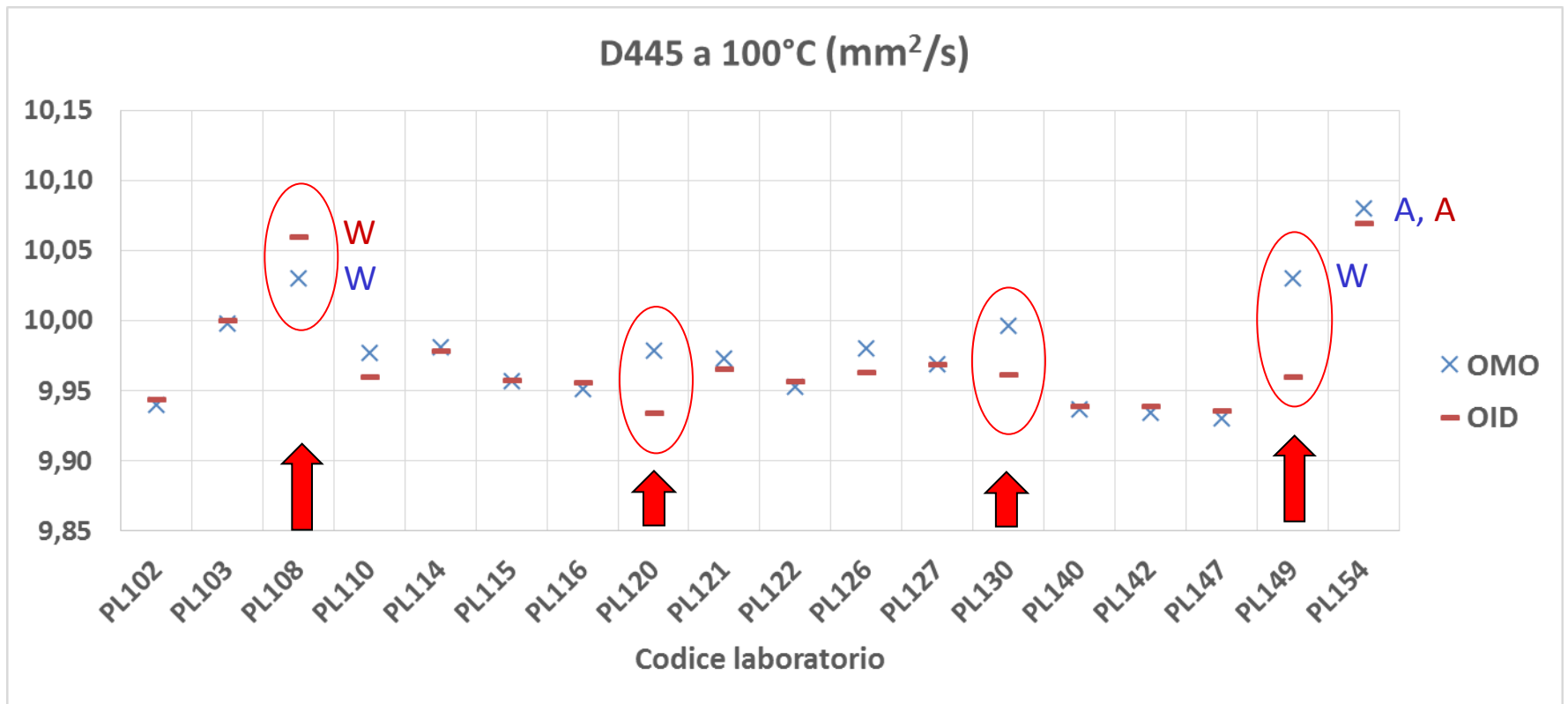
# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26



$$r = 0,16 \text{ mm}^2/\text{s}$$



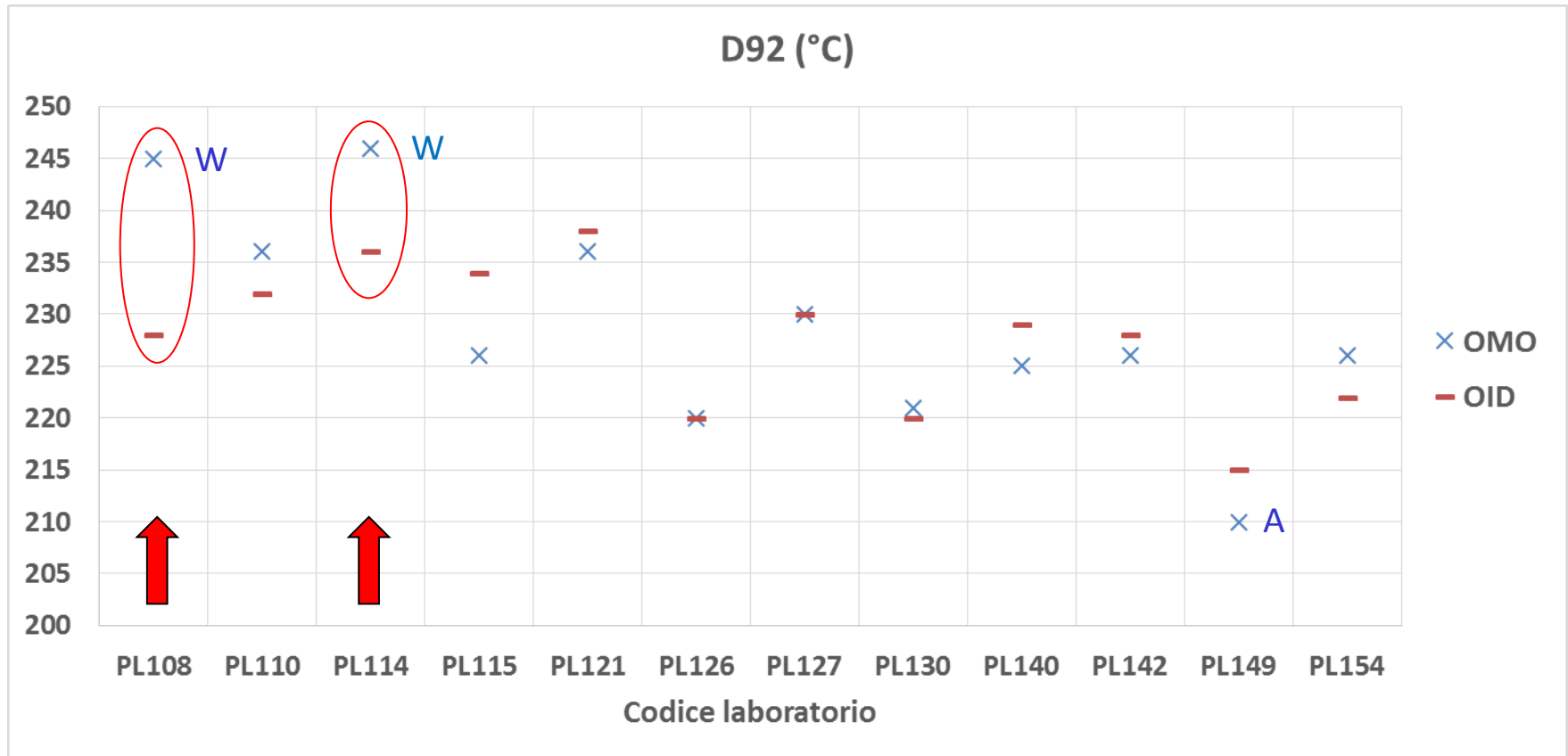
# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26



$$r = 0,026 \text{ mm}^2/\text{s}$$



# Confronto OMO/OID ciclo PIPL-26



$r = 8 \text{ } ^\circ\text{C}$



# Metodi di prova

---

## Metodi aggiornati nel 2014

- ASTM D445-14a, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
- ASTM D3427-14, Standard Test Method for Air Release Properties of Petroleum Oils
- ASTM D4951-14, Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
- ASTM D5293-14, Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils and Base Stocks Between -5 °C and -35 °C Using Cold-Cranking Simulator
- ASTM D6892-03(2014), Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Robotic Tilt Method)

