



A
G
E
N
Z
I
A

ADM

AGENZIA DELLE DOGANE E DEI MONOPOLI

**ACCUTRACE™ Plus il nuovo marcante europeo.
Presentazione del metodo di analisi GCxGC-MS:
ILIADe 606**

Antonio Di Miscio

antonio.dimiscio@adm.gov.it

Riunione dei partecipanti alle attività riguardanti i prodotti petroliferi,
promosse dalla Commissione UNICHIM “Prodotti Petroliferi e Lubrificanti”

ACCUTRACE™ Plus: il nuovo Euromarker per prodotti energetici.

Presentazione del metodo di analisi GCxGC-MS: ILIADe 606

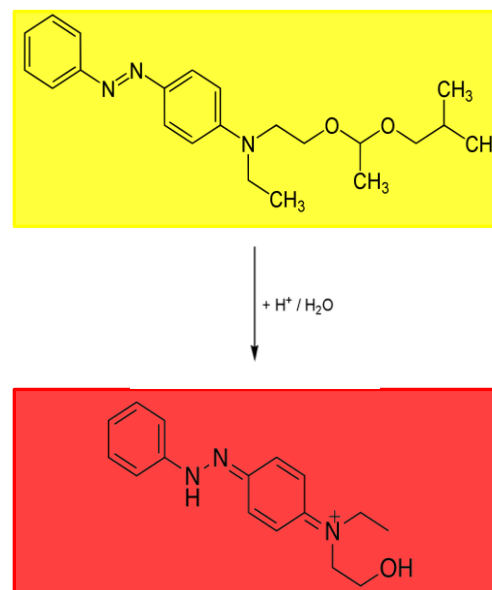
1. **Introduzione: da Solvent Yellow 124 ad ACCUTRACE™ Plus**
2. **Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023**
3. **Metodo ILIADE 606**
4. **Conclusioni**

Solvent Yellow 124

Adozione e rilevamento qualitativo mediante dibattimento con acido cloridrico

Decreto del Ministro delle Finanze 19/05/1992

Introduzione del denaturante "marcante A", che si identifica con il denaturante "Solvent Yellow 124" previsto nella decisione della Commissione europea del 13/11/2001 come marcatore europeo per i prodotti petroliferi destinati agli usi agevolati, in sostituzione del furfurolo.



Criticità riscontrate con Solvent Yellow 124 in Europa

Rimozione del marcante: fenomeni di "laundering"

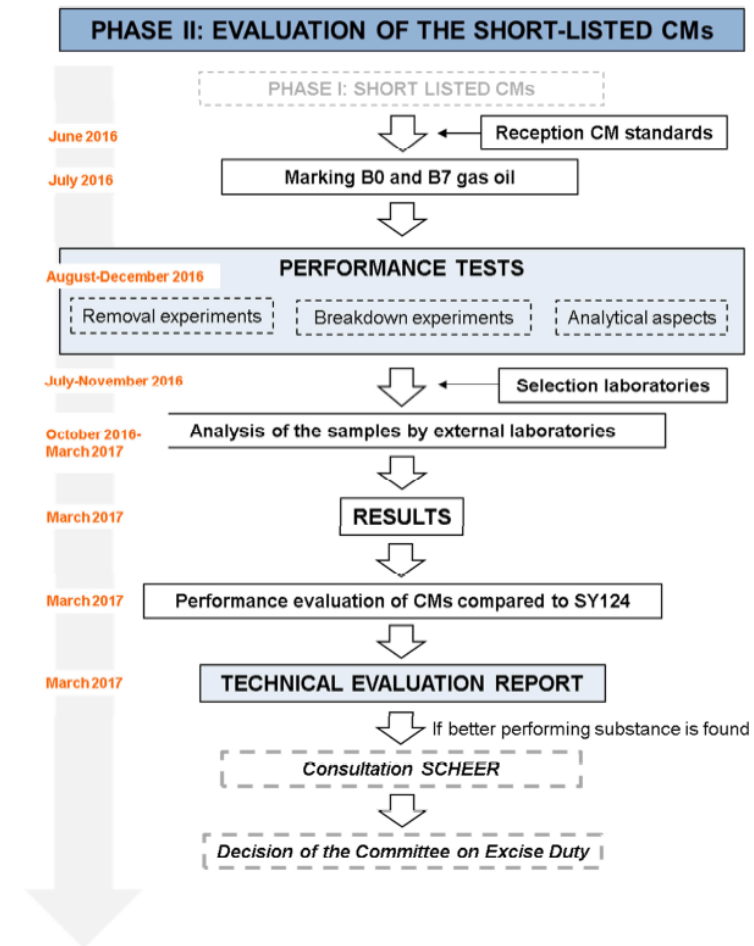


Ricerca del sostituto del SY124

Condotta da JRC con la collaborazione degli Stati Membri

- 03/2015: Ricerca di un nuovo marcante (Gazzetta ufficiale dell'Unione europea 2015/C 299/06, pag. 28)**
 Caratteristiche richieste:
 - 1) Impossibilità di mascheramento, distruzione e rimozione mediante: adsorbimento, distillazione, ossidazione, riduzione, variazioni di pH, fotolisi (UV/VIS).
 - 2) Rilevabilità mediante tecniche analitiche e road-side test poco sensibili ad interferenti;
 - 3) Disponibilità commerciale ed economicità;
 - 4) Conformità REACH;
 - 5) Compatibilità con i motori dei veicoli.
- 06/2016 - 03/2017: Selezione e test su 4 candidati e confronto con SY124**

Figure 1. Outline of the timeline and workflow of the tasks carried out by DG-JRC in Phase II of the CEI.

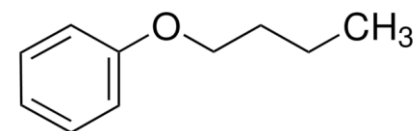
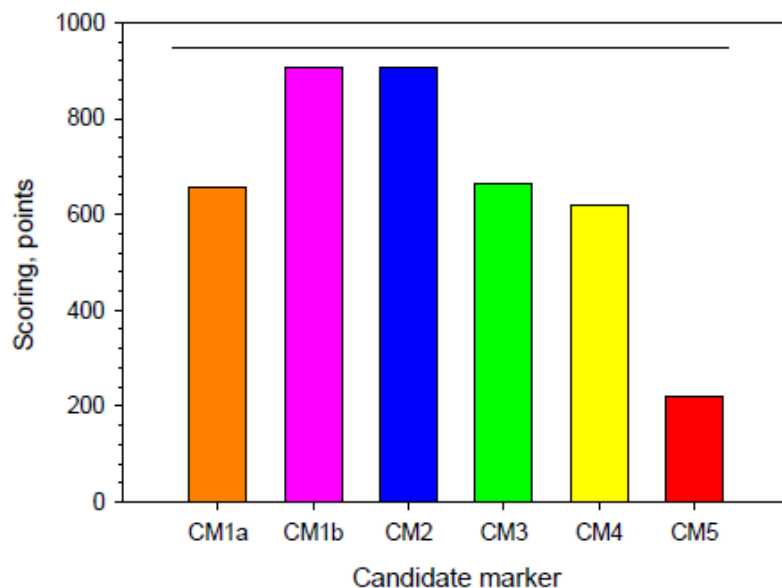


Candidato selezionato: ACCUTRACE™ Plus

Report Tecnico di JRC Ares(2017)3405827 - 06/07/2017



Figure 22: Graphical representation of scoring. The horizontal line depicts the maximum score of 950 points per marking system for both fuel qualities.



CM1b e CM2: BPE
CM5: SY124



N-Butylphenylether (BPE)

CAS RN. 1126-79-0

BP 210,3°C

MP -19°C

Densità 9350 g/cm³

MF C₁₀H₁₄O

MW 150,22 g/mol

ACCUTRACE™ Plus

From DOW

(contenuto di BPE: 76%)

Denaturazione dei prodotti energetici per usi a tassazione agevolata in Italia

Da Solvent Yellow 124 ad ACCUTRACE™ Plus

- **Decisione di Esecuzione (UE) 2022/197 della Commissione del 17/01/2022**
Sostituzione del Solvent Yellow 124 con ACCUTRACE™ Plus, costituito al 76% da butossibenzene (BPE), nelle formule di denaturazione per i prodotti petroliferi destinati agli usi agevolati. Durante il periodo transitorio, che terminerà il 18 gennaio 2024, gli Stati membri possono utilizzare a scelta come marcatore fiscale comune ai sensi della direttiva 95/60/CE il prodotto Solvent Yellow 124 oppure ACCUTRACE™ Plus.
- **Determinazione direttoriale dell’Agenzia delle Dogane e dei Monopoli prot. n. 390490/RU del 30/06/2023**
Recepimento delle Decisione di Esecuzione (UE) 2022/197 della Commissione del 17/01/2022 e definizione delle nuove formule di denaturazione per i prodotti petroliferi destinati agli usi agevolati.

ACCUTRACE™ Plus: il nuovo Euromarker per prodotti energetici

Presentazione del metodo di analisi GCxGC-MS: ILIADe 606

1. **Introduzione: da Solvent Yellow 124 ad ACCUTRACE™ Plus**
2. **Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023**
3. **Metodo ILIADE 606**
4. **Conclusioni**

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 2. Formulazioni tipiche di denaturazione a decorrere dal 18/01/2024

1. Per ogni 100 kg di benzina come combustibile per impieghi in agricoltura e motopesca
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 3 g di «tracciante RS»;
 - c) 3 g di «violetto alizarina A base» e grammi 13 di toluolo o xilolo, tecnicamente puri.

2. Per ogni 100 kg di gasolio come combustibile per impieghi in agricoltura e motopesca
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 3 g di «tracciante RS»;
 - c) 5 g di «verde alizarina G base» e grammi 13 di toluolo o xilolo, tecnicamente puri.

4. Per ogni 100 kg di gasolio usato come combustibile per riscaldamento
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 4 g di «solvent red 161».

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 2. Formulazioni tipiche di denaturazione a decorrere dal 18/01/2024

5. Per ogni 100 kg di benzina per motori (impieghi diversi da carburante) o da combustibile per riscaldamento
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 3 g di «tracciante RS».

6. Per ogni 100 kg di petrolio lampante per motori (impieghi diversi da carburante) o da combustibile per riscaldamento
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 3 g di «tracciante RS».

7. Per ogni 100 kg di gasolio per motori (impieghi diversi da carburante) o da combustibile per riscaldamento
 - a) 2,00 g di «ACCUTRACE™ Plus», corrispondenti a 1,52 g di butossibenzene;
 - b) 3 g di «tracciante RS».

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 2. Formulazioni tipiche di denaturazione a decorrere dal 18/01/2024

8. Per motivate esigenze tecniche, i prodotti di cui ai commi 5, 6 e 7, destinati agli impieghi di cui ai medesimi commi, possono essere denaturati con formule di denaturazione atipiche riconosciute idonee dall’Agenzia delle Dogane e dei Monopoli. Restano efficaci le autorizzazioni all’utilizzo di formule di denaturazione atipiche rilasciate agli operatori ai sensi dell’articolo 2, comma 2, del regolamento adottato con decreto del Ministro delle Finanze 17/05/1995, n. 322.
9. A decorrere dalla data di entrata in vigore della presente determinazione, i soggetti che intendono produrre, commercializzare o impiegare i pacchetti denaturanti per le denaturazioni di cui ai commi precedenti presentano istanza per il rilascio dell’autorizzazione prevista dall’articolo 2 della determinazione del Direttore dell’Agenzia delle Dogane n. 2228/UD del 28/12/2007.

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 2. Formulazioni tipiche di denaturazione a decorrere dal 18/01/2024

2,00 g di ACCUTRACE™ Plus per 100 kg di prodotto energetico equivalgono a

- Gasolio (d= 0,835 kg/L) ACCUTRACE™ Plus: $(2,00 \cdot 1000 \cdot 0,835) / 100 = \mathbf{16,7 \text{ mg/L}}$
- Petrolio lampante (d=0,791 kg/L) ACCUTRACE™ Plus: $(2,00 \cdot 1000 \cdot 0,791) / 100 = \mathbf{15,8 \text{ mg/L}}$
- Benzina Super S.P. (d=0,746 kg/L) ACCUTRACE™ Plus: $(2,00 \cdot 1000 \cdot 0,746) / 100 = \mathbf{14,9 \text{ mg/L}}$

La Decisione di Esecuzione (UE) 2022/197 prevede per gasolio e petrolio lampante una quantità di marcante compresa tra 12,5 e 18,75 mg/L. Per la benzina non sono previsti limiti.

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 3. Periodo transitorio 01/07/2023 – 17/01/2024

1. A decorrere dalla data di entrata in vigore della presente determinazione, è consentita la denaturazione dei prodotti indicati nell'articolo 2 con le formulazioni tipiche di denaturazione stabilite nel medesimo articolo.
2. I soggetti abilitati ai sensi dell'articolo 3 della determinazione del Direttore dell'Agenzia delle Dogane n. 2228/UD del 28/12/2007, che intendono avvalersi della facoltà di cui al comma 1, comunicano al competente Ufficio delle dogane la data di inizio delle operazioni di denaturazione almeno cinque giorni prima. Decorsi dieci giorni dalla predetta data, non è più consentito ai medesimi soggetti effettuare operazioni di denaturazione con l'impiego delle formulazioni previste dalle legislazioni precedenti.
3. Nei casi in cui, effettuata la comunicazione di cui al comma 2, si renda necessario, in prima applicazione, procedere all'aggiornamento delle autorizzazioni già rilasciate ai sensi dell'articolo 3 della Determinazione del Direttore dell'Agenzia delle Dogane n. 2228/UD del 28/12/2007, al fine di garantire la continuità di esercizio degli opifici di denaturazione, le medesime autorizzazioni continuano ad essere efficaci nelle more del relativo aggiornamento.
4. A fini di produzione, i pacchetti denaturanti conformi alle formulazioni di cui al comma 2, secondo periodo, permangono nell'elenco di cui all'articolo 2, comma 4, della determinazione del Direttore dell'Agenzia delle Dogane n. 2228/UD del 28/12/2007 fino alla data del 31/10/2023. I pacchetti denaturanti di cui al periodo precedente possono essere commercializzati ed utilizzati, al fine di permettere l'esaurimento delle giacenze, fino al 17/01/2024.

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Articolo 3. Periodo transitorio 01/07/2023 – 17/01/2024

5. La benzina, il petrolio lampante e il gasolio denaturati con le formulazioni di cui al comma 2, secondo periodo, possono essere commercializzati ed utilizzati fino al totale esaurimento delle giacenze.
6. La determinazione del Direttore dell’Agenzia delle Dogane 08/08/2002, come modificata dalla determinazione del medesimo Direttore 16/02/2004, la direttiva dell’Agenzia delle Dogane prot. n. 1548 del 13/05/2005, l’articolo 2, commi 2 e 3, del regolamento adottato con decreto del Ministro dell’economia e delle finanze 15/12/2015, n. 225, nonché l’articolo 2, comma 1, lettere a), b) e c), del regolamento adottato con decreto del Ministro delle finanze 17/05/1995, n. 322, cessano di avere efficacia il 17/01/2024.

Ciò comporta un periodo di coesistenza tra prodotti denaturati con formule diverse.

Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023

Pacchetti denaturanti autorizzati al 28/11/2023 in conformità alla determina

N°	Prodotto da denaturare	Impiego	Denominazione pacchetto denaturante	Produttore	Estremi autorizzazione
96	Gasolio	Agricoltura – Motopesca	COLOROIL VERDE NEW MIX 33	ITAM S.r.l.	Nota n. 53134 del 26/09/2023 U.D. Milano 2
97	Gasolio	Riscaldamento	COLOROIL ROSSO NEW HO	ITAM S.r.l.	Nota n. 53134 del 26/09/2023 U.D. Milano 2
98	Gasolio	Riscaldamento	MISCELA RED NL/ACT	Nymco S.p.A.	Nota n. 54981 del 04/10/2023 U.D. Milano 2
99	Gasolio	Agricoltura – Motopesca	MISCELA TRV PA/ACT	Nymco S.p.A.	Nota n. 54981 del 04/10/2023 U.D. Milano 2
100	Gasolio	Riscaldamento	CHEMADYE RED GR Plus	Chamatek Spa	Nota n. 62231 del 09/11/2023 U.D. Milano 2
101	Gasolio	Agricoltura – Motopesca	PACCHETTO GREEN MARKER GAP	Chemplane Italia S.r.l.	Nota n. 54300 del 16/11/2023 U.D. Genova 2
102	Gasolio	Riscaldamento	PACCHETTO RED MARKER GR	Chemplane Italia S.r.l.	Nota n. 54300 del 16/11/2023 U.D. Genova 2
103	Benzina	Agricoltura – Motopesca	MIX. VIOLET LIQ. 12/25/ACT	Nymco S.p.A.	Nota n. 64632 del 21/11/2023 U.D. Milano 2
104	Gasolio	Riscaldamento	CHEMADYE RED GR Plus	Chematek S.p.A.	Nota n. 64634 del 21/11/2023 U.D. Milano 2
105	Gasolio	Agricoltura – Motopesca	CHEMADYE GREEN IG Plus	Chematek S.p.A.	Nota n. 64646 del 21/11/2023 U.D. Milano 2
106	Benzina	Agricoltura – Motopesca	COLOROIL VIOLETTO NEW MIX 25	Itam Srl	Nota n. 64818 del 22/11/2023 U.D. Milano 2

<https://www.adm.gov.it/portale/dogane/operatore/accise/pacchetti-denaturanti-autorizzati>

Sito web in aggiornamento

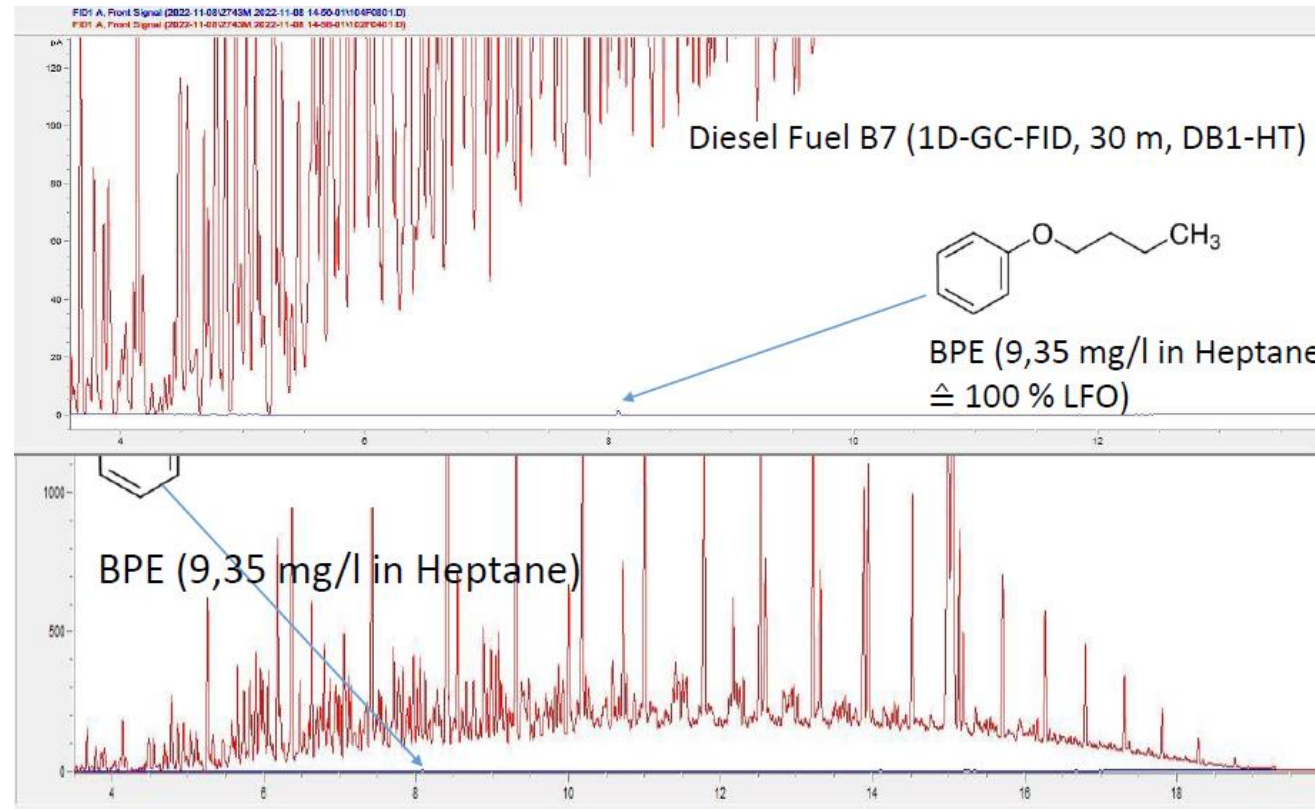
ACCUTRACE™ Plus: il nuovo Euromarker per prodotti energetici

Presentazione del metodo di analisi GCxGC-MS: ILIADe 606

1. Introduzione: da Solvent Yellow 124 ad ACCUTRACE™ Plus
2. Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023
3. Metodo ILIADE 606
4. Conclusioni

Determinazione del BPE

GC-FID o GC-MS non praticabile

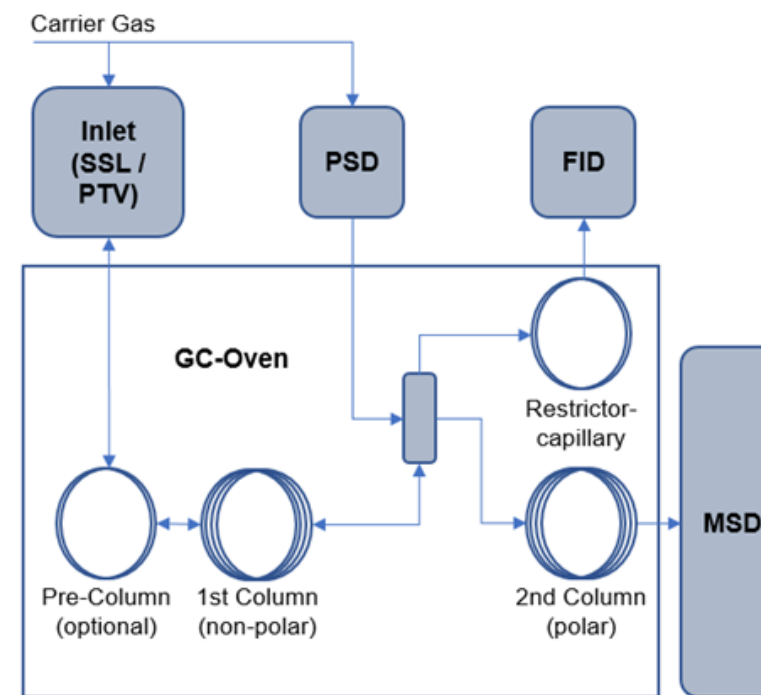


Metodo ILIADe 606

Strumentazione per analisi GCxGC-MS



Customs Laboratories
European Network

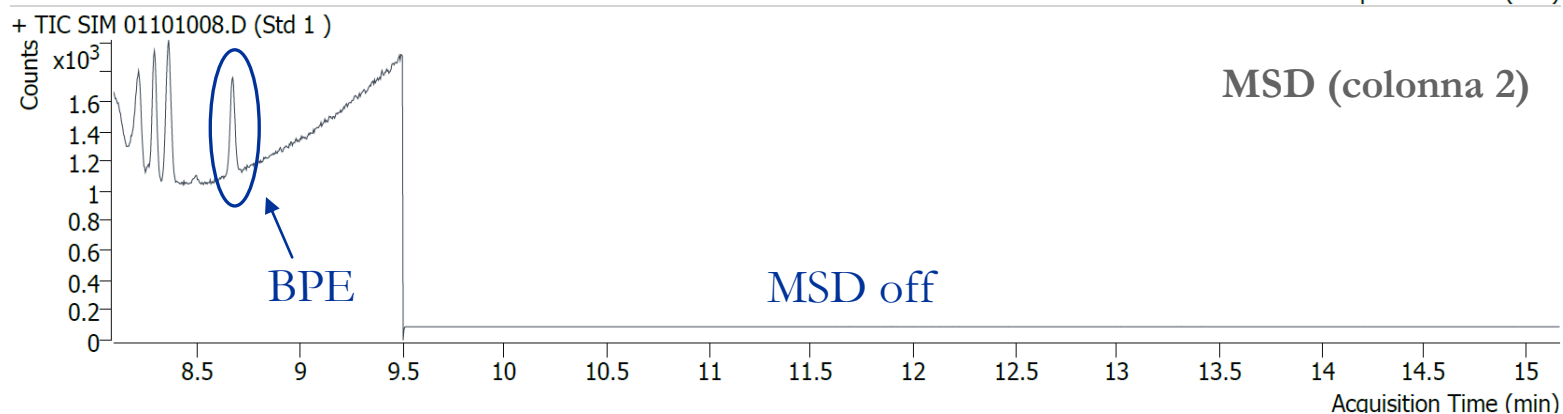
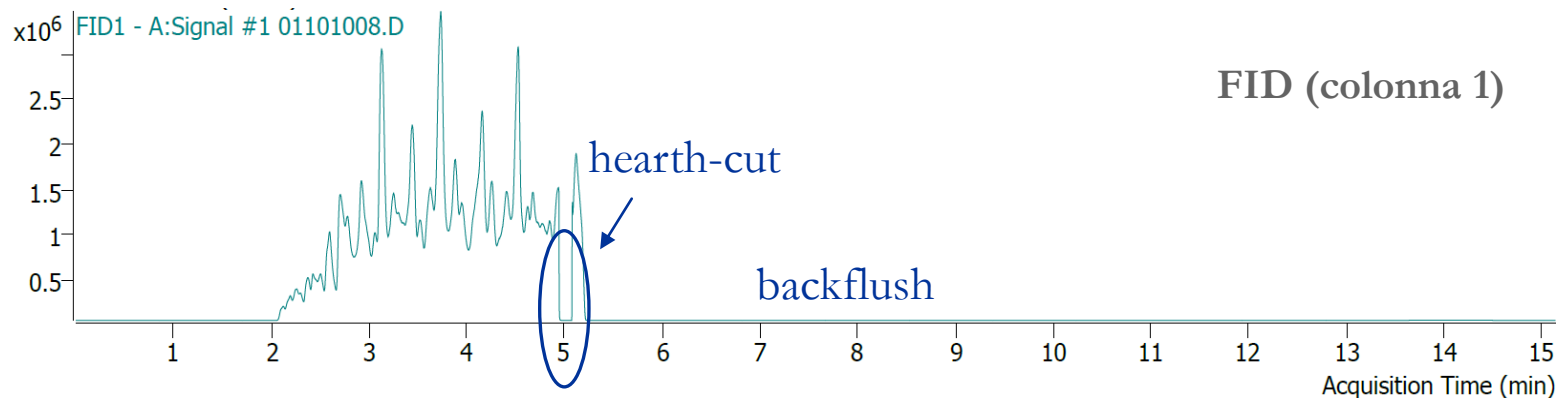


Metodo ILIADe 606

Separazione del BPE mediante hearth-cut

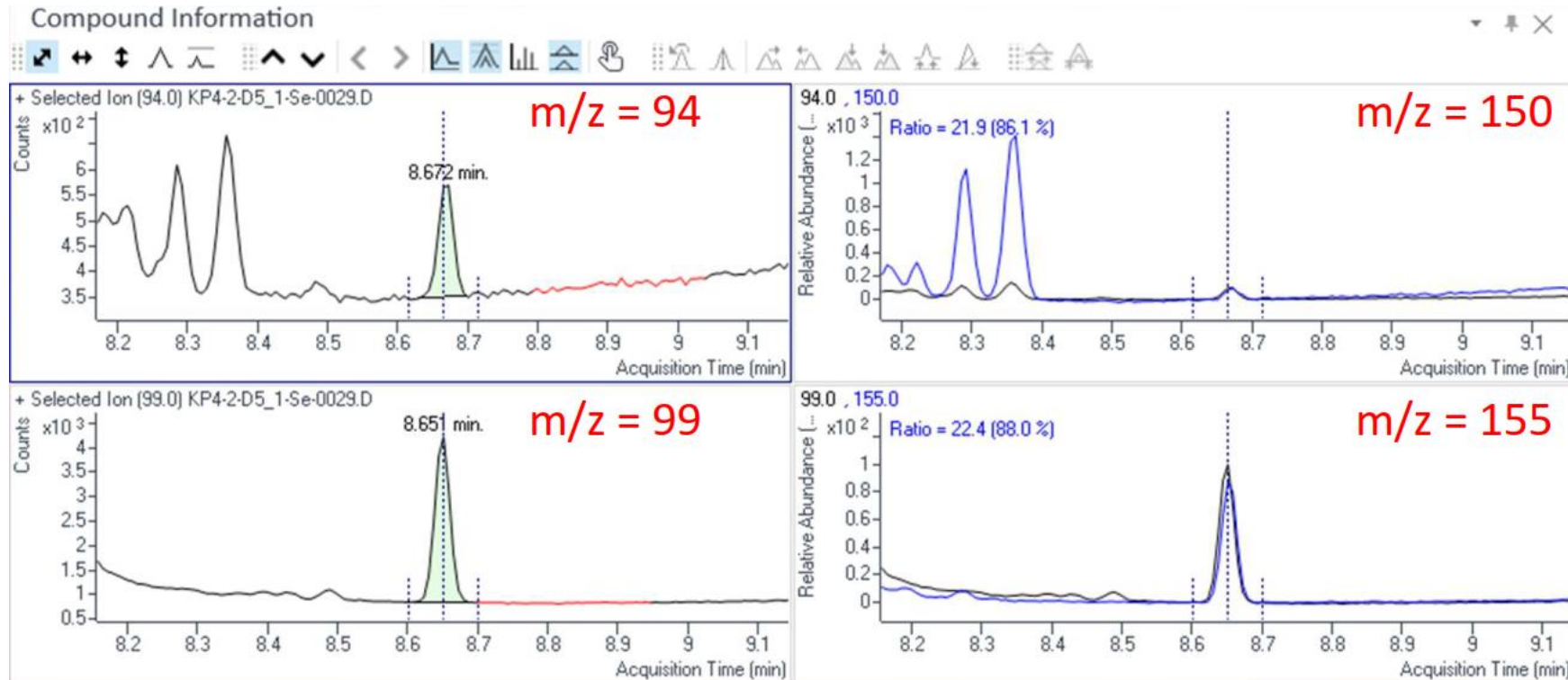


Customs Laboratories
European Network



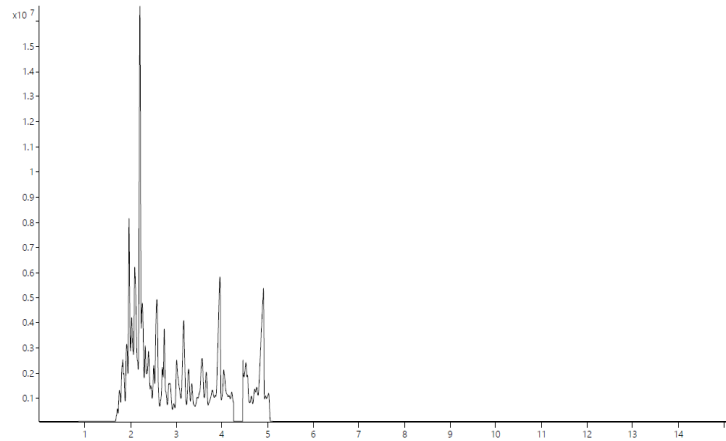
Metodo ILIADe 606

Determinazione del BPE senza e con l'uso di uno standard interno deuterato

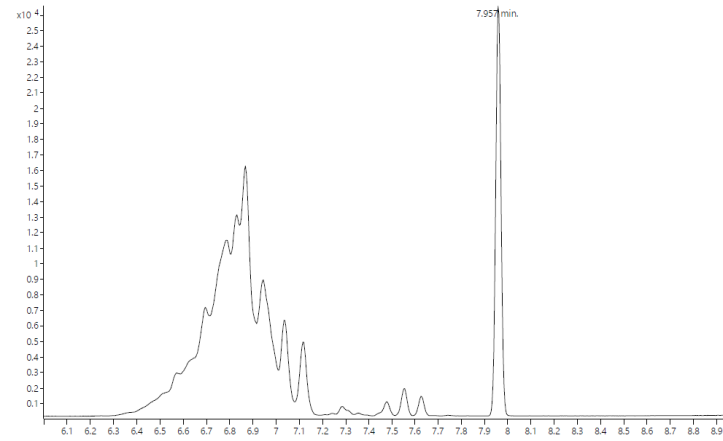


BPE

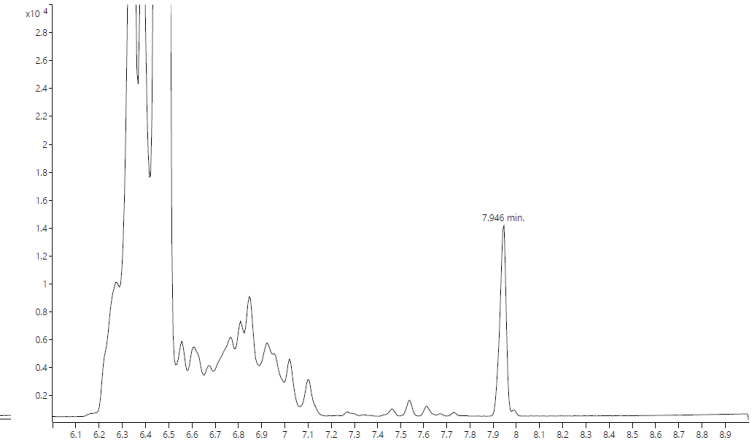
d5-BPE
(ISTD)



FID



MSD w/o ISTD



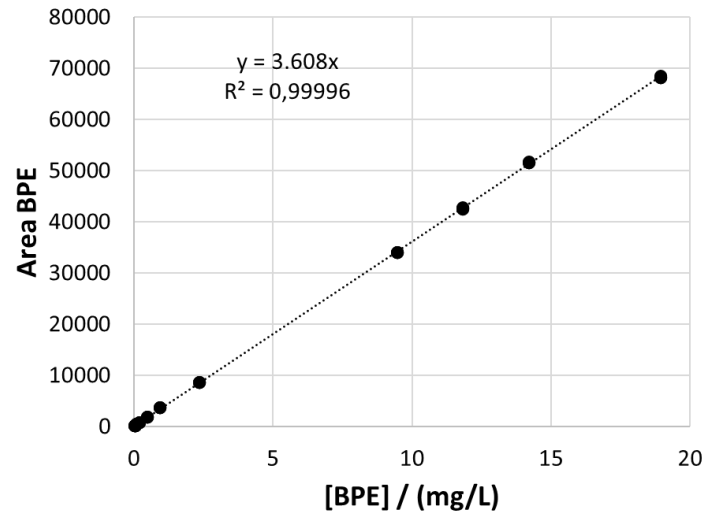
MSD w ISTD

Metodo ILIADe 606

Curva di calibrazione, LOD e LOQ

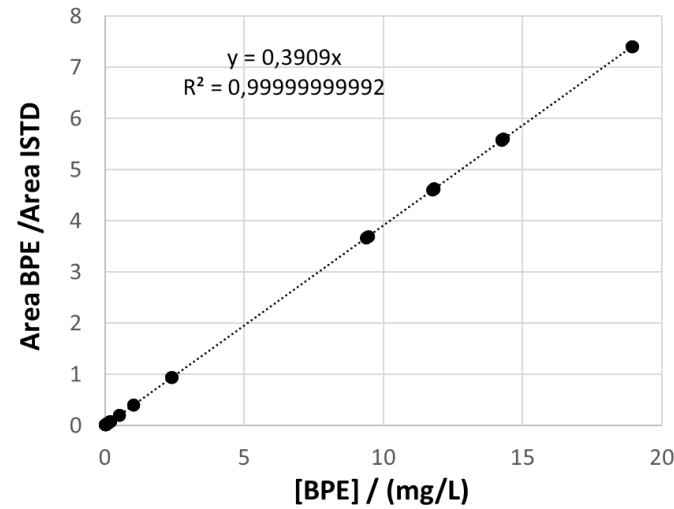


Senza ISTD



LOD (mg/L)	0.0064
LOQ (mg/L)	0.0214

Con ISTD



LOD (mg/L)	0.0157
LOQ (mg/L)	0.0522

Richiesto $R^2 \geq 0.998$
Linearità testata fin oltre 20 mg/L

In attesa di valori di precisione
risultanti da test interlaboratorio

Metodo ILIADe 606

Test inter-laboratorio



- Coordinato dalla Grecia (Laboratorio delle Dogane) con il supporto di Belgio, Germania, Italia e Polonia e DG Taxud (Unità B5)
- Metodo ILIADe 606: con e/o senza ISTD, e con idrogeno e/o elio come gas di trasporto
- 55 partecipanti:
 - 41 laboratori delle Dogane di Stati membri e Paesi d'allargamento
 - 2 laboratori di Dogane estere
 - 12 laboratori industriali
- 11 campioni in matrici diverse, con concentrazioni tra l'1% ed il 150% dei livelli di marcatura
- Dati in elaborazione, report finale a gennaio 2024

S1 to S6: B0 Diesel with different BPE concentrations:

S1: ~0.11 mg/L

S2: ~1.5 mg/L with SY 124 at ~7.3 mg/L

S3: ~5 mg/L

S4: ~10 mg/L

S5: ~15 mg/L (slightly above 150% of the 9.5 mg/L)

S6: ~0.17 mg/L

S7: B10 Diesel with BPE at ~7 mg/L

S8: gasoil with HVO (without FAME) with BPE at ~12 mg/L

S9: kerosene (lamp petroleum for heating containing 7.3 mg/l SY 124) with BPE at ~10 mg/L

S10: designer fuel with BPE at ~8 mg/L

S11: B7 Diesel with BPE matching the marking interval, provided by JRC-Geel

Metodo ILIADe 606

Specifiche del metodo adottato nel laboratorio centrale di ADM di Roma



GC:	Agilent 8890 GC System
Columns:	<u>First dimension:</u> Agilent DB-17HT, 15 m x 0.25 mm, 0.15 µm film; <u>Second dimension:</u> Agilent VF-WAXms, 30 m x 0.25 mm, 1.0 µm film; <u>Restrictor:</u> Agilent 0.64 m x 0.1 mm fused silica
Injection Volume:	1 µL
Inlet:	Liner: Agilent Ultra-inert Split liner; Temperature: 250 °C; Split ratio: 100:1; Carrier gas: He
Flow Programming:	<u>First dimension:</u> <ul style="list-style-type: none"> 1.0 mL/min for 5.0 min, ramp to -1.0 mL/min at 99 mL/min, hold at -1.0 mL/min for 10.1 min (back flush step); <u>Second dimension:</u> <ul style="list-style-type: none"> 2.5 mL/min constant flow.
Oven Temperature Programming:	<ul style="list-style-type: none"> 100 °C (0.5 min), 10 °C/min to 180 °C, then 30 °C/min to 260 °C (4 min). Total run time: 15.167 min.

FID Parameters:	Temperature: 260 °C; Air flow: 400 mL/min; H ₂ flow: 40 mL/min; Makeup (N ₂) flow: 25 mL/min.
Heart-cutting event:	<u>Valve on</u> at 4.25 min; <u>Valve off</u> at 4.45 min
MSD:	Agilent 5975C Inert XL EI/CI MSD
MSD Parameters:	Transfer line temperature: 250 °C; EI source temperature: 230 °C; Quad temperature: 150 °C; Gain factor: 1.0; SIM ions: <ul style="list-style-type: none"> <u>without</u> ISTD: BPE: 94.0 m/z (quantifier) and 150.1 m/z (qualifier); <u>with</u> ISTD: BPE: 94.0 m/z (quantifier) and 150.1 (qualifier); d5-BPE: 99.0 m/z (quantifier) and 155.1 m/z (qualifier).

Metodo ILIADe 606

Suggerimenti per garantire il corretto funzionamento dello strumento



Customs Laboratories
European Network

Abrasioni dei setti e occlusione degli aghi

Sostituire le vial, valutare aghi di differenti forme e dimensioni, aggiungere manualmente lo standard interno, sostituire (non rabboccare) solvente di lavaggio e lo standard interno.

Condensazione del gasolio nel liner

Preferire iniettori SSL ad MMI

Condensazione del gasolio nella linea di scarico

Ridurre il volume di iniezione (adeguando il rapporto di splittaggio), adottare colonne che tollerino temperature maggiori (DB-1HT + SLB-IL60 invece che DB-17HT + VF-Wax), non effettuare il backflush

Errori nella finestra di taglio

Effettuare il controllo almeno prima di ciascuna calibrazione, evitare miscela isomerica di xileni perché contiene interferenti, effettuare prova per verificare di non risentire del minimo effetto matrice, sostituire (non rabboccare) solvente di lavaggio.

ACCUTRACE™ Plus: il nuovo Euromarker per prodotti energetici

Presentazione del metodo di analisi GCxGC-MS: ILIADe 606

1. Introduzione: da Solvent Yellow 124 ad ACCUTRACE™ Plus
2. Determinazione direttoriale di ADM prot. n. 390490/RU del 30/06/2023
3. Metodo ILIADE 606
4. **Conclusioni**

ACCUTRACE™ Plus: il nuovo Euromarker per prodotti energetici

Conclusioni

- Solvent Yellow 124 è stato sostituito da ACCUTRACE™ Plus come marcante europeo per i prodotti energetici a tassazione agevolata. Il periodo transitorio si concluderà il 18/01/2024.
- ADM ha modificato le formule di denaturazione e, su richiesta dei produttori, sta rilasciando autorizzazioni a produrre nuovi pacchetti denaturanti.
- È stato redatto il metodo ILIADe 606 per la determinazione del BPE, componente attivo del nuovo marcante. L'Italia è stata parte attiva nella redazione del metodo ed ha partecipato all'organizzazione del primo test inter-laboratorio che fornirà i dati di precisione (report previsto per gennaio 2024)

**GRAZIE PER
L'ATTENZIONE**



AGENZIA

ADM

AGENZIA DELLE DOGANE E DEI MONOPOLI

antonio.dimiscio@adm.gov.it

**Direzione Antifrode - Ufficio Laboratori
Sezione I – Analisi dei Prodotti
Via M. Carucci 71, 00143 Roma**

