

**COMMENTI AI RISULTATI DELLE
PROVE INTERLABORATORIO PIPP
2013
OLIO COMBUSTIBILE E
BUNKER FUEL**

*Maurizio Giuseppe Nicosia
ISAB s.r.l.*

Raffineria ENI Livorno, Via Aurelia 7, Stagno (Livorno)

OLIO COMBUSTIBILE

fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29)

Contenuto di Asfalteni (% m/m) – IP 143

- Elaborazione z-score non eseguita
- Laboratori partecipanti media 28 (nei due cicli)
- Riproducibilità RELATIVA (R_{prova}/R_{metodo}): Fluido = 3,6 ; Denso = 2,7
- Dispersione elevata : CV% = 25,9 Fluido ; 19,3 Denso
- Caratteristica della prova: manuale

COMMENTI

La prova è influenzata notevolmente dall'esecuzione pedissequa di tutti i passaggi operativi manuali, nonché dalla preparazione e pulizia dell'attrezzatura, filtro, estrattore ecc. Le pesate influenzano in modo rilevante il risultato finale. Si osserva, infatti, che per un alto contenuto in Asfalteni presente nel campione denso (ciclo 29, media 4,46 %m/m) la dispersione risulta minore (CV% = 19,3) rispetto al campione fluido (CV% = 25,9) in cui tale contenuto risulta notevolmente più basso (ciclo 28, media 0,764 % m/m).

Contenuto di Asfalteni (% m/m) – IP 143

Probabile cause

- a. Perdita di manualità ;
- b. Campione non perfettamente omogeneo
- c. Vetreria non perfettamente pulita. Spesso essa ha bisogno di parecchi passaggi di agenti pulenti fortemente ossidanti;
- d. Velocizzazione della prova. Alle volte si riducono i tempi di trattamento previsti nel metodo per ragioni operative;
- e. Cattiva conservazione della soluzione con Asfalteni (dopo reflusso con eptano);
- f. Mancata ripetizione delle pesate fino a peso costante

Azioni proposte

- Formazione del personale.

Durante l'esecuzione della prova fare attenzione ai seguenti passaggi:

1. Verifica omogeneità del campione, soprattutto se tipo denso (riscaldare a temperatura non superare gli 80 °C);
2. Assicurarsi della perfetta pulizia della vetreria;
3. Attenta osservanza dei tempi e delle temperature di trattamento con eptano prima, e toluene dopo, soprattutto nella parte finale del procedimento;
4. Eseguire la prova in giornata;
5. Conservare adeguatamente la soluzione di Asfalteni dopo trattamento con eptano (al buio per 90-150 minuti).
6. Rispettare i tempi di raffreddamento in essiccatore e portare sempre a peso costante.

OLIO COMBUSTIBILE
fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Contenuto di Ceneri (% m/m) – UNI EN ISO 6245

CICLO	PIPP-28	PIPP-29	PIPP-30
Laboratori partecipanti	17	14	11
Media	0,0238	0,0511	0,0459
Scarto tipo	0,0068	0,0115	0,0048
Coefficiente di variazione %	28,6	22,5	10,6
Riproducibilità del ciclo	0,0192	0,0325	0,0137
Riproducibilità del metodo	0,005	0,005	0,005
Riproducibilità relativa ($R_{\text{ciclo}}/R_{\text{metodo}}$)	3,84	6,5	2,74

OLIO COMBUSTIBILE

fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Contenuto di Ceneri (% m/m) – UNI EN ISO 6245

Probabile cause

- a. Perdita di manualità ;
- b. Campione non perfettamente omogeneo
- c. Errata scelta della quantità di campione da analizzare (essa dipende dalla presunta quantità di ceneri presente);
- d. Combustione irregolare ed eccessivamente veloce
- e. Tempo insufficiente di mantenimento in muffola
- f. Mancata ripetizione delle pesate fino a peso costante

Azioni proposte

- Formazione del personale.

Durante l'esecuzione della prova , fare attenzione ai seguenti passaggi:

1. Verifica omogeneità del campione, soprattutto se tipo denso (riscaldare a 5° C sopra il loro pour point);
2. Commisurata scelta della quantità di campione da trattare in funzione alla presunta quantità di ceneri. Fare attenzione alla tipologia di campione;
3. Fare attenzione a mantenere una temperatura tale che la porzione di campione bruci in modo uniforme e moderato;
4. Assicurarsi che il tempo di permanenza in muffola sia sufficientemente affinché non rimanga del residuo carbonioso;
5. Rispettare i tempi di raffreddamento in essiccatore (senza essiccante) e portare sempre a peso costante (differenze non superiori a 0,5 mg).

OLIO COMBUSTIBILE

fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Pour Point – ISO 3016

Procedimento Manuale

Ciclo	PIPP-28	PIPP-29	PIPP-30
Laboratori partecipanti	9	11	7
Media	-12	-1,2	-2,2
Scarto tipo	6,8	6	7,1
Coefficiente di variazione %	56,7	499,1	316,6
Riproducibilità del ciclo	19,2	16,8	20,0
Riproducibilità del metodo	6	6	6
Riproducibilità relativa (Rciclo/Rmetodo)	3,3	2,8	3,4

Procedimento automatico

Ciclo	PIPP-28	PIPP-29	PIPP-30
Laboratori partecipanti	11	11	11
Media	-15,1	-7,4	-5,4
Scarto tipo	5,7	2,5	3,0
Coefficiente di variazione %	37,4	33,4	55,8
Riproducibilità del ciclo	16,0	7,0	8,6
Riproducibilità del metodo	6	6	6
Riproducibilità relativa (Rciclo/Rmetodo)	2,7	1,1	1,4

OLIO COMBUSTIBILE
fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Pour Point – ISO 3016

- Commenti.

E' facile notare come la determinazione manuale presenta difficoltà considerevoli, anche in questo caso. L'alta dispersione dei valori indica una rilevante variabilità operativa. La ragione può risiedere sul fatto che la spinta nell'automazione analitica porta a ridurre l'attenzione in quei procedimenti manuali che indubbiamente contraddistinguono alcuni peculiari determinazioni. Pertanto, si ritiene che il problema sia più di tipo gestionale che tecnico.

Possibile soluzione è quella di programmare sessioni di formazione specifica con maggiore frequenza, utilizzando dei riferimenti sufficientemente robusti come i campioni PIPP.

OLIO COMBUSTIBILE

fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Punto di infiammabilità – EN ISO 2719 (procedimento automatico)

CICLO	PIPP-28	PIPP-29	PIPP-30
Laboratori partecipanti	21	16	15
Media	72,66	105,82	72,67
Scarto tipo	3,54	6,42	4,99
Coefficiente di variazione %	4,9	6,1	6,9
Riproducibilità del ciclo	10,01	18,16	14,11
Riproducibilità del metodo	6,0	6,0	6,0
Riproducibilità relativa (R_{ciclo}/R_{metodo})	1,7	3	2,3
Segnali di intervento/avvertimento (A/W)	3	n.a	4

OLIO COMBUSTIBILE
fluido (c.lo 28), denso (c.lo 29) e uso marina (c.lo 30)

Punto di infiammabilità – EN ISO 2719 (procedimento automatico)

- Commenti.

La prova, storicamente, presenta delle criticità che quasi puntualmente si annotano durante l'analisi dei dati dei circuiti. Già nel 2012, lo studio presentato per il periodo 2007/2011, metteva in luce che la Riproducibilità relativa di tale prova per O.C. denso era peggiore di tutti gli altri casi.

Possibile soluzione è quella di assicurare la giusta selezione del procedimento da adottare che in questo caso è il B. Un errore in tal senso, magari indotto da una precedente analisi di diesel (procedimento A), provoca un valore completamente errone. Questo è ancora più vero se trattasi di campioni densi, più suscettibili al gradiente di riscaldamento ed alla velocità di agitazione. Infine, è sempre consigliabile usare un campione di riferimento di controllo della stessa matrice.