

Aggiornamenti sui metodi per la determinazione dello zolfo

Paolo Tittarelli – Stazione sperimentale per i Combustibili

Prove interlaboratorio Prodotti Petroliferi e Qualità Combustibili

UNI 12 novembre 2008



Aggiornamenti sui metodi per la determinazione dello zolfo

Decisioni prese durante il Meeting plenario del CEN/TC19
(maggio 2007)

- Revisione del metodo EN ISO 20846
- Revisione del metodo EN ISO 20884
- Sviluppo di un metodo basato sulla spettrometria di fluorescenza X a dispersione di energia in grado di misurare 10 mg/kg di zolfo con precisione soddisfacente

EN ISO 20846 Spettrometria di fluorescenza UV

Metodo “nuovo”, verifica richiesta da ISO dopo tre anni (di regola cinque anni).

Revisione richiesta per sfruttare le seguenti opportunità:

- Estensione del metodo a combustibili con 10 % biocomp. (comunque il metodo non presenta particolari problemi)
- Verifica dell'eventuale interferenza dell'EHN (cetane improver) sulla misura della fluorescenza molecolare dell' SO_2 (interferenza di NO_x sulla misura della fluorescenza di SO_2)

NB I problemi nella misura dello zolfo da solfati non sono rilevanti. Questi problemi sono più rilevanti nell'etanolo puro o nell'E85.



EN ISO 20884 XRF a dispersione di lunghezza d'onda

Metodo “nuovo”, verifica richiesta da ISO dopo tre anni (di regola cinque anni).

Revisione richiesta per sfruttare le seguenti opportunità:

- Estensione del metodo a combustibili con 10 % biocomp.
- Verifica degli eventuali problemi derivanti dalla presenza di ossigeno (effetto matrice), soprattutto nel caso di etanolo in benzina
- Estensione a strumenti WDXRF basati sulla tecnologia WDXRF con eccitazione monocromatica

EN ISO 20884 XRF monocromatica a dispersione di lunghezza d'onda

Cos'è la WDXRF monocromatica (MWDXRF) ?

Nella WDXRF classica si impiega un ampio spettro di radiazioni X per eccitare la fluorescenza X del campione (sistema disperdente solo per le radiazioni di fluorescenza).

Nella MWDXRF viene impiegata una radiazione monocromatica (sistema disperdente anche per la radiazione di eccitazione).

Risultato: rumore di fondo molto basso anche con tubi a raggi X di bassissima potenza (tipo lampadina).

Rimangono comunque validi tutti i problemi derivanti dalla composizione della matrice.

Nuovo metodo basato sulla XRF a dispersione di energia

Perché un nuovo metodo e non revisione dell'EN ISO 20847 ?

Il nuovo metodo è basato su criteri di performance strumentale estremamente rigidi.

Sono alcuni sistemi “passano” questi criteri.

Le due tecnologie “adeguate” si basano sull'impiego di rivelatori estremamente sensibili o sull'impiego di radiazioni polarizzate.

Nel Meeting plenario dell'ISO/TC28 (maggio 2008) si è deciso di sviluppare un metodo indipendente per evitare confusioni con l'ISO 20847 che ha prestazioni più limitate.



Attività in corso presso il WG27
(incaricato di gestire i metodi sotto l'egida ISO/TC28)

Attività editoriale:

- Revisione editoriale dell'ISO 20846 per avvisare l'utilizzatore della possibile interferenza dell'EHN (da verificare con RRT).
- Revisione editoriale dell'ISO 20884 per includere strumenti MWDXRF.
- Stesura del nuovo metodo EDXRF con "tight performance criteria".

Attività in corso presso il WG27

Attività sperimentale:

- Verifica dell'ISO 20846 con campioni senza e con 10 % biocomponente (benzina e gasolio) e con EHN.
- Verifica dell'ISO 20884 con gli stessi campioni.

Entrambi i RRT condotti con limitato numero di campioni e laboratori.

NB Lo scopo della revisione NON è quello di ridefinire la precisione dei due metodi, che viene considerata adeguata (in particolare a 10 mg/kg)



Attività in corso presso il WG27

Attività sperimentale:

- Definizione della precisione della MWDXRF per verificare se la precisione ottenuta è compatibile con quella dell'ISO 20884 e quindi se è possibile estendere l'ISO 20884 a questi sistemi.
- Definizione della precisione del nuovo metodo EDXRF per la possibile inclusione del nuovo metodo nelle specifiche EN 288 e 590 per il limite di zolfo pari a 10 mg/kg.

Entrambi i RRT condotti con elevato numero di campioni e laboratori.



Attività in corso presso il WG27

Attività sperimentale in cifre:

- Circa 65 laboratori contattati (UE, USA, Canada, India, Russia, Brasile)
- 17 campioni tra benzine e gasoli
- 4 RRT contemporanei

Scadenze temporali:

- Campioni in preparazione
- Spedizione entro metà dicembre
- Risultati entro gennaio/febbraio
- Valutazione dei RRT

Eventuale presentazione delle conclusioni ...
alla prossima plenaria.