

GPL e odorizzanti: il contributo SSC per migliorare la sicurezza dell'utente finale

Nuovo metodo UNICHIM per la determinazione gascromatografica del t-butilmercaptano nella fase gassosa del GPL

Paola COMOTTI
comotti@ssc.it

Argomento: Normazione Tecnica



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

1

Introduzione odorizzanti per gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PLOG2

Descrizione

Conclusioni



Introduzione odorizzanti per gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PIOG2

Descrizione

Conclusioni



La Norma UNI 7132/94
definisce l'odorizzante come "il prodotto che serve
per odorizzare un gas inodore o per aumentare
l'intensità di odore di un gas già odoroso"

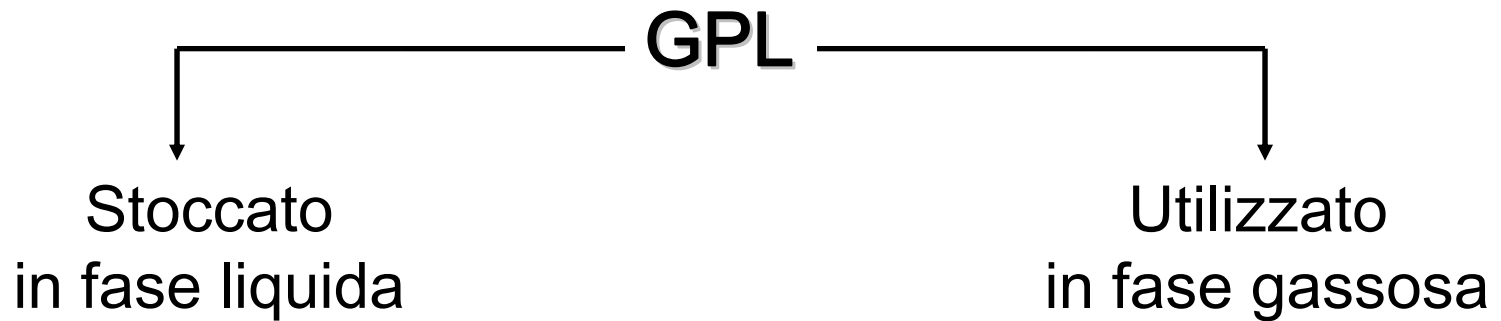
Nella Norma UNI 7133/06
vengono riportati gli odorizzanti attualmente
utilizzati in Italia per ciascuna tipologia di gas distribuito
e le concentrazioni che permettono all'utente finale
di percepire l'odore del gas
in caso di dispersione dello stesso



La sicurezza di utilizzo dei gas impiegati negli “usi domestici e similari” viene regolamentata dalla **Legge 1083/71** e dalle pertinenti norme tecniche UNI elaborate da CIG (Comitato Italiano Gas)

Il gas,
se non ha un odore proprio superiore a 2Δ ,
deve essere odorizzato
mediante l’aggiunta di un odorizzante



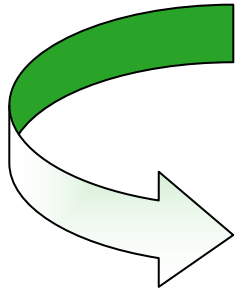


Per il GPL l'odorizzante riportato in UNI 7133 è costituito da una miscela ternaria di mercaptani composta per il

75% circa da t-butilmercaptano (TBM)
16% circa da iso-propilmercaptano (IPM)
8% circa da n-propilmercaptano (NPM)

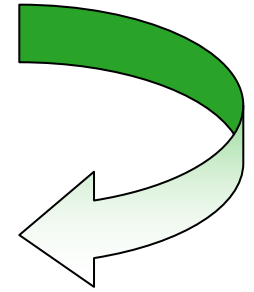


Le determinazioni di odorizzante nel gas
possono essere effettuate mediante



Rinoanalisi

Analisi Strumentali



Se nel gas viene rilevato per via strumentale un quantitativo di odorizzante almeno pari al valore tabulato in UNI 7133/06 per quella determinata tipologia di gas, il gas analizzato è da ritenersi tale da raggiungere l'intensità di odore di almeno 2Δ



Motivazioni che hanno portato alla “necessità” di sviluppare un metodo per la determinazione dell’odorizzante nel GPL

- ★ Assenza, sia nazionale che internazionale, di un metodo specifico e standardizzato per la determinazione gascromatografica dell’odorizzante o di almeno uno dei componenti della miscela odorizzante per la matrice GPL
- ★ Necessità di effettuare la determinazione dell’odorizzante sia nella fase liquida che nella fase gassosa nel GPL facendo riferimento ad uno stesso metodo analitico



Introduzione odorizzanti per gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PIOG2

Descrizione

Conclusioni



Percorso cronologico

2004

CIG inizia la revisione della norma UNI 7133 relativa agli odorizzanti utilizzati per i gas distribuiti per gli “usi domestici e simili” demandando il compito operativo di revisione alla Commissione D1 “*Odorizzanti*” che a sua volta ha costituito il GdL D1/GL1 “*Revisione Norma UNI 7133*”

SSC è presente in Commissione D1 e in GdL D1/GL1; ha inoltre supportato i lavori del GdL D1/GL1 mediante prove sperimentali di approfondimento



2005

Il Gruppo di Lavoro CIG GdL D1/GL1 “Revisione Norma UNI 7133” ritiene necessaria l’effettuazione di una Prova Interlaboratorio (PI) a livello nazionale per la determinazione degli odorizzanti nel Gas Naturale e nel GPL

MOTIVAZIONI



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

11

Nelle Norme Internazionali riguardanti la misura dei solforati nel Gas Naturale mancano i dati relativi a ripetibilità (r) e riproducibilità (R) per i componenti di due delle tre tipologie di odorizzanti utilizzate in Italia:

- miscela binaria (TBM/MES)
- miscela ternaria (TBM/IPM/NPM)

La miscela (TBM/IPM/NPM) viene utilizzata anche per il GPL

Scopo:

inserire i risultati della PI nel corpo della bozza di norma UNI 7133 in corso di revisione



2006

UNICHIM, su richiesta e in collaborazione con CIG,
organizza la Prova Interlaboratorio PLOG1 “Determinazione
dell’odorizzante nel Gas Naturale e nel GPL”

**SSC ha partecipato all’organizzazione
e alla valutazione dei risultati scaturiti dalla PLOG1**



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

13

2007

I risultati relativi alla concentrazione di odorizzante nel GPL pervenuti dalla PIOG1 risultano troppo dispersi e non permettono di definire una precisione globale Sulla base dei risultati della PIOG1 il GdL CIG D1/GL1 ravvisa la necessità di avere un metodo ad hoc per la determinazione dell'odorizzante nel GPL

UNICHIM costituisce il Gruppo di Lavoro "GPL"
SSC fa parte del GdL "GPL" ed ha fornito il proprio metodo operativo interno come base per la discussione



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

14

2008

Il GdL “GPL” UNICHIM elabora la bozza del metodo per l’analisi gascromatografica dell’odorizzante nella fase gassosa del GPL; successivamente stende il protocollo di esecuzione della Prova Interlaboratorio PLOG2 ”Determinazione dell’odorizzante nel GPL”

UNICHIM nomina un gruppo ristretto “Gruppo Esperti” che operativamente organizza e segue lo svolgimento della PLOG2

SSC coordina il “Gruppo Esperti”



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

15

2009

Da marzo a novembre 2009 i Laboratori di Prova
eseguono operativamente le analisi per la
Prova Interlaboratorio PIOG2

2009-2010

Catalogazione valutazione ed elaborazione dei dati
pervenuti
a cura di SSC per conto di UNICHIM

CONCLUSIONE PERCORSO



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

16

Febbraio 2010

Presentazione (a cura di SSC) dei dati elaborati della
PIOG2 al GdL UNICHIM “GPL”

Marzo 2010

Presentazione (a cura di SSC) dei dati elaborati
della PIOG2 a:

- Plenaria UNICHIM di Primavera [1]
- GdL CIG “D1/GL1 Revisione Norma 7133”

[1] *Presentazioni al LINK:*

www.ssc.it/it/documentazione/documentazione_tecnica/combustibili_energia_ambiente_sicurezza_SSC.shtml
(RIUNIONE PLENARIA_18 marzo 2010 Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi Unichim)



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

17

Aprile 2010

Approvazione del metodo da parte di:

GdL UNICHIM “GPL”

Accettazione del metodo da parte di:

GdL CIG “D1/GL1 Revisione Norma UNI 7133”

7 giugno 2010

Approvazione del metodo da parte della

“COMMISSIONE TECNICA PRODOTTI PETROLIFERI”



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

18

Luglio 2010

UNICHIM assegna il numero 2397 al Metodo
”Determinazione della concentrazione di t-butilmercaptano
nel gas di petrolio liquefatto in fase gassosa
mediante gascromatografia”

UNICHIM pubblica il Metodo 2397



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

19

Introduzione odorizzanti per gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PIOG2

Descrizione

Conclusioni



2007

I risultati relativi alla concentrazione di odorizzante nel GPL pervenuti dalla PIOG1 risultano troppo dispersi e non permettono di definire una precisione globale

Sulla base dei risultati della PIOG1 il GdL CIG D1/GL1 ravvisa la necessità di avere un metodo ad hoc per la determinazione dell'odorizzante nel GPL



UNICHIM
costituisce il Gruppo di Lavoro "GPL"



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

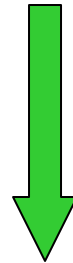
21

Criticità emerse da PIOG1

- Dati forniti da differenti rivelatori gascromatografici
 - Pochi dati per ciascun tipo di rivelatore
 - Modalità di taratura del GC non uniformi:



matrici del materiale di riferimento differenti da GPL



condizioni di introduzione del campione nel GC
differenti dalle condizioni di introduzione
dei materiali di riferimento



scelta di differenti estremi per la curva di taratura

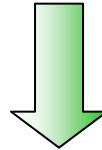


Metodo: descrizione

GPL campionati *in fase gassosa* secondo UNI 7133 e/o Linea Guida CIG “Il controllo dell’odorizzazione negli impianti di distribuzione”



Campionamento



GPL campionati *in fase liquida* secondo UNI 4257/03 e successivamente vaporizzati prima di effettuare l’analisi gascromatografica



Metodo: descrizione

Tecnica analitica
GASCROMATOGRAFIA

Procedura A

Rivelatore a fotometria di fiamma (FPD)
Rivelatore a fotometria di fiamma pulsata (pFPD)

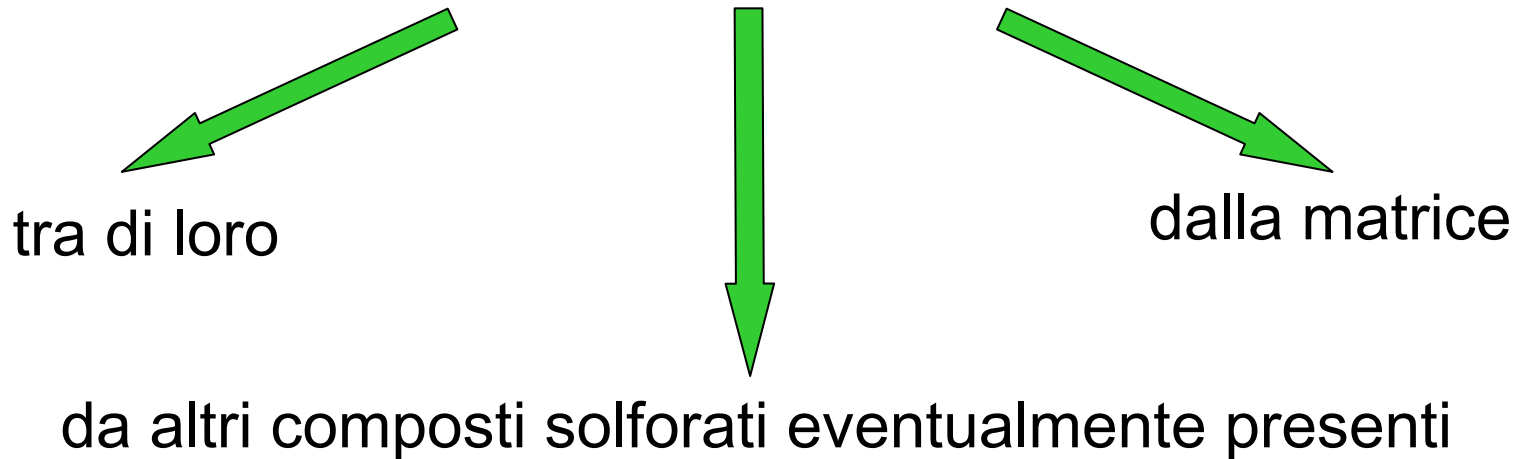
Procedura B

Rivelatore a microtermoconducibilita` (μ TCD)



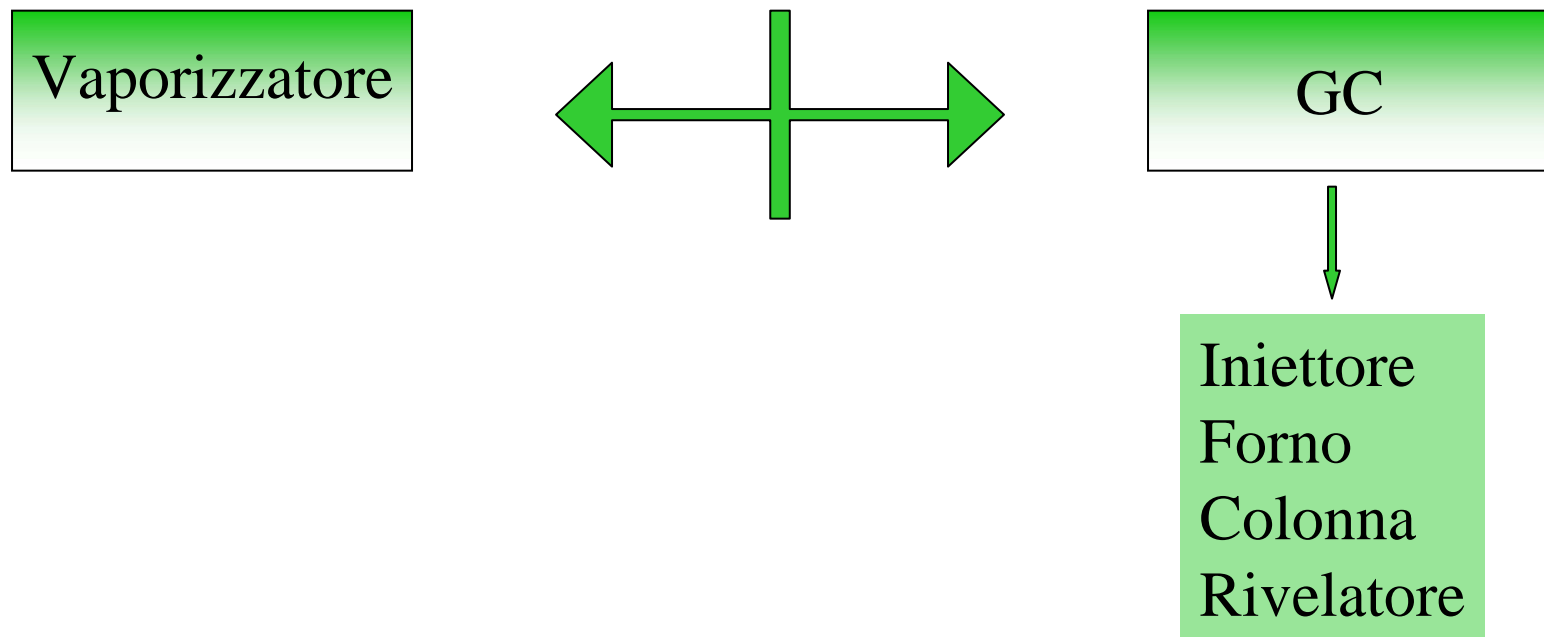
Metodo: descrizione

Adeguate separazione (vincolante)
dei tre composti costituenti la miscela odorizzante
(TBM;IPM;NPM)



Metodo: descrizione

Per entrambe le procedure vengono forniti esempi (non vincolanti) di condizioni operative e/o di materiali



Metodo: descrizione

Unità di misura

La concentrazione di ogni singolo componente la miscela odorizzante deve essere espressa come

mg/Sm³

Sistema di acquisizione ed elaborazione

Deve permettere la registrazione, l'elaborazione e la conservazione dei dati



Metodo: descrizione

Curva di taratura

Utilizza 4 materiali di riferimento contenenti l'odorizzante (miscela di mercaptani) dove ogni componente della miscela odorizzante ha concentrazione definita ed è disperso in *propano liquido*

La taratura deve essere effettuata nelle stesse condizioni in cui viene effettuata l'analisi



Metodo: descrizione

La Prova Interlaboratorio PLOG2
ha completato il metodo determinando
la precisione secondo UNI EN ISO 4259



Introduzione odorizzanti per gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PIOG2

Descrizione

Conclusioni



PIOG2: campioni

I campioni di prova sono:

contenuti allo stato liquido in bombole raggruppati in 2 SET (A e B) costituiti da 7 bombole ciascuno

Composizione di ciascun SET:

1 campione BIANCO GPL

6 campioni a differente contenuto di miscela odorizzante in matrice di propano liquido



PIOG2: campioni

Campioni per Prova Interlaboratorio PLOG2

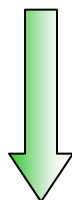
miscela di odorizzante (circa 75% TBM, 16% IPM, 8%NPM)
in concentrazioni differenti disperse
in matrice di propano liquido

Bianco GPL per Prova Interlaboratorio PLOG2

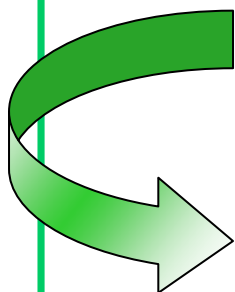
campione sintetico di GPL genericamente rappresentativo
della composizione del GPL commerciale
per la verifica delle eventuali interferenze
sulla risposta dei rivelatori



I due SET A e B di campioni di prova vengono passati
“in staffetta” da un Laboratorio di Prova ad un altro



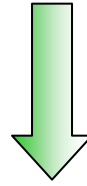
Necessità
di organizzare la movimentazione dei SET di prova



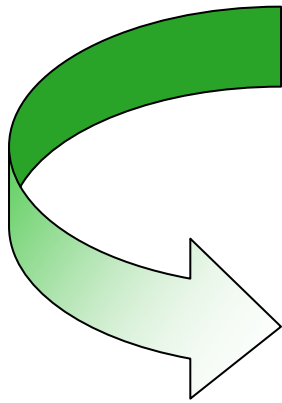
rispetto del periodo concordato per la
permanenza del SET presso il Laboratorio

rispetto dei tempi concessi per l'esecuzione della Prova
(15 giorni)

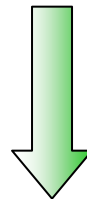




**Necessità di valutare l'eventuale decadimento e/o
alterazione dei campioni di prova**



**Analisi di ciascun campione di prova
da parte del fornitore**



**prima dell'inizio e subito dopo la conclusione della
Prova Interlaboratorio**



PIOG2: Puntualizzazioni operative

Durante la Prova Interlaboratorio viene utilizzato un vaporizzatore dato in dotazione a ciascuno dei due SET A e B

Ciascun Laboratorio deve disporre di materiali di riferimento propri

I materiali di riferimento, dispersi in fase liquida, devono essere vaporizzati prima dell'esecuzione della curva di taratura

Le analisi (secondo bozza di metodo UNICHIM) devono essere effettuate dopo vaporizzazione dei campioni di prova



PIOG2:Trasmissione risultati

Ai Laboratori viene chiesta la consegna di due distinti risultati per ognuno dei 3 componenti (TBM, IPM, NPM) della miscela odorizzante per tutti i campioni di ciascun SET di prova

Vengono richiesti ai Laboratori commenti ed eventuali deviazioni dal metodo di prova



Laboratori di Prova: 10

Raffinerie(5), Distributori Gas (3), Altro(2)

→ (Es. SSC)

Set: 2

(A, B)

Campioni di prova per ciascun SET: 6

Analiti per ciascun campione di ciascun SET: 3

(TBM; IPM;NPM)

Rivelatori: 4

(μ TCD, pFPD/FPD,ECD,AED)



LABORATORI: distribuzione per rivelatori

	TOTALI	FPD/pFPD	μ TCD	ECD	AED
LABORATORI	10	6	4	2	1
Laboratori con 1 rivelatore	8	4	2	1	1
Laboratori con 2 differenti rivelatori	1	1	1		
Laboratori con 3 differenti rivelatori	1	1	1	1	



SERIE DATI: distribuzione per rivelatori

Serie Dati	TOTALI	FPD/pFPD	μ TCD	ECD	AED
SET A + SET B	24	11	8	4	1
SET A	12	5	4	2	1
SET B	12	6	4	2	
TBM (SET A +SET B)	24	11	8	4	1
TBM (SET A)	12	5	4	2	1
TBM (SET B)	12	6	4	2	1
TBM +IPM+NPM (SET A+SET B)	18	9	4	4	1
TBM +IPM+NPM (SET A)	9	4	2	2	1
TBM +IPM+NPM (SET B)	9	5	2	2	



MODALITA' DI CODIFICA DEI RISULTATI

Codici identificativi Laboratori

18	23	32	40	45	51	54	66	78	87
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Codici identificativi Rivelatori

a	b	c	d
FPD/pFPD	μ TCD	ECD	AED

Codici identificativi SET

A	B
---	---

Es. **b23A**

Rivelatore μ TCD +Lab 23+SET A



VALUTAZIONE DEI DATI

- Valutazione di un eventuale decadimento di ciascun campione di prova nel corso della PI
- Valutazione grafica, per ciascun campione di ogni SET, dei risultati forniti dai laboratori di prova in ordine temporale di esecuzione della PI
- Individuazione di campioni che hanno subito un decadimento
- Raggruppamento grafico dei risultati di ciascun campione suddivisi per tipo di rivelatore e successivamente per SET
- Individuazione degli outlier “tecnici”
- Individuazione degli accorpamenti di dati
- Elaborazione statistica secondo UNI EN ISO 4259
- Proposta di precisione



Concentrazioni teoriche dell'odorizzante nei campioni di prova

	TBM Teorico (mg/Sm ³)	IPM Teorico (mg/Sm ³)	NPM Teorico (mg/Sm ³)	Totale Mix odorizzante (mg/Sm ³)
Campione 1	13,5	2,9	1,8	18,2
Campione 2	15,0	3,4	2,1	20,5
Campione 3	18,0	4,0	2,0	24,0
Campione 4	11,0	2,4	1,5	14,9
Campione 5	18,0	4,0	2,0	24,0
Campione 6	24,0	5,1	3,2	32,3

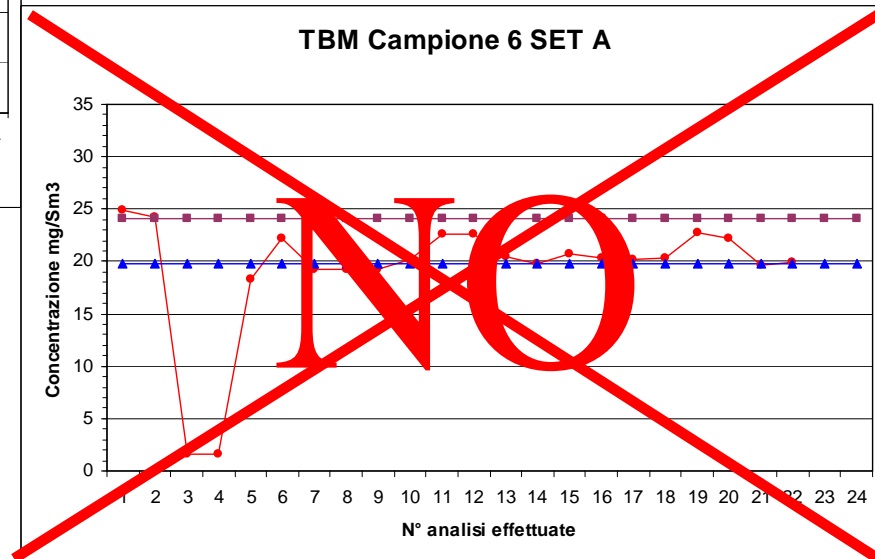
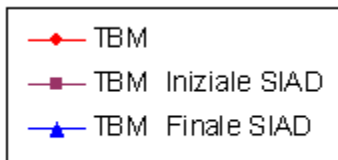
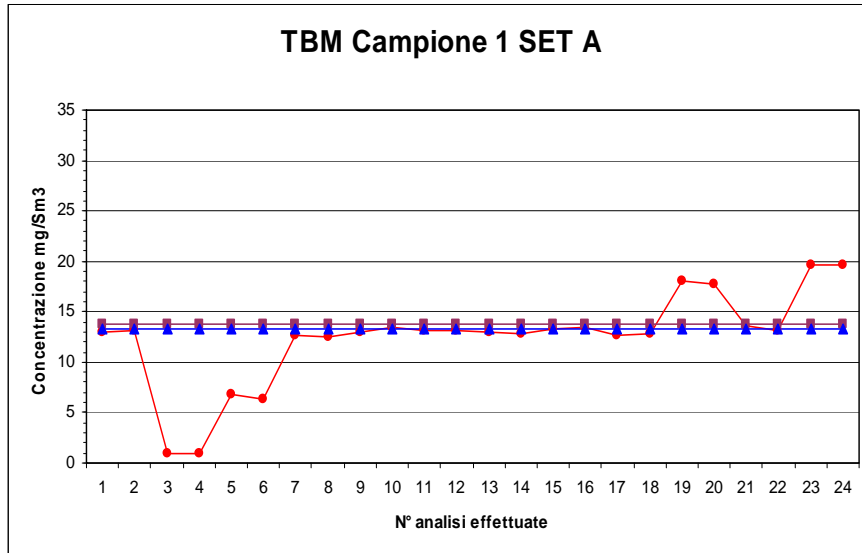


Concentrazioni “reali” dell’odorizzante nei campioni di prova

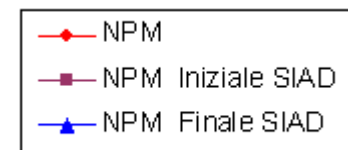
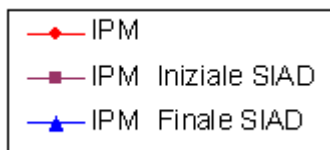
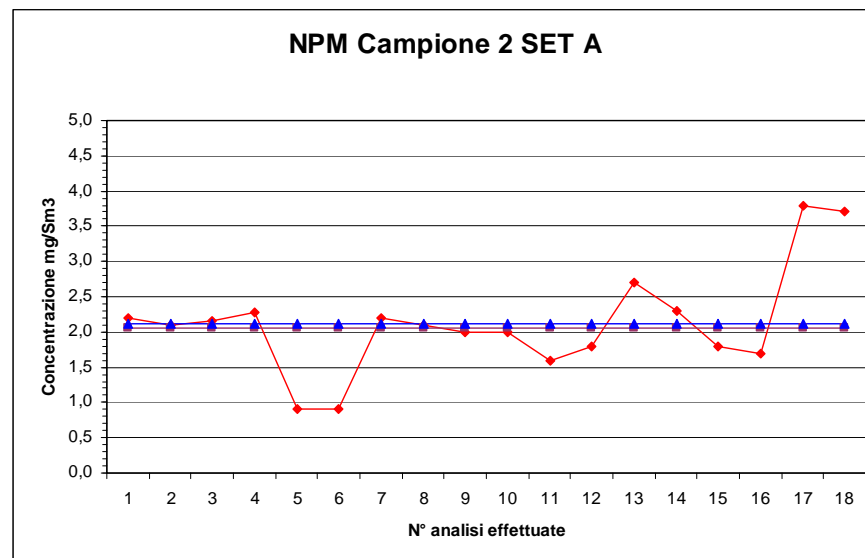
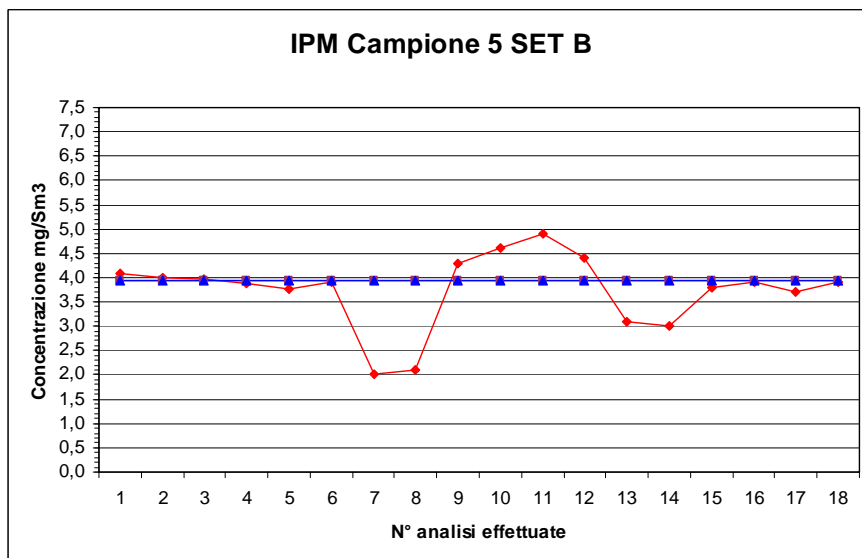
	TBM Iniziale (mg/Sm ³)	TBM Finale (mg/Sm ³)	IPM Iniziale (mg/Sm ³)	IPM Finale (mg/Sm ³)	NPM Iniziale (mg/Sm ³)	NPM Finale (mg/Sm ³)
Campione 1A	13,75	13,36	2,85	2,56	1,77	1,29
Campione 1B	14,18	13,71	2,93	2,10	1,78	0,94
Campione 2A	14,45	14,56	3,25	3,31	2,05	2,11
Campione 2B	14,25	15,30	3,23	3,12	1,90	1,67
Campione 3A	16,97	17,28	3,67	3,44	1,90	1,55
Campione 3B	17,63	17,40	3,84	3,20	1,90	1,19
Campione 4A	10,80	10,10	2,33	1,52	1,45	0,46
Campione 4B	10,52	10,52	2,20	2,15	1,43	1,13
Campione 5A	17,44	16,78	3,80	3,41	1,83	1,27
Campione 5B	17,83	17,98	3,94	3,94	2,06	1,77
Campione 6A	24,08	19,77	4,92	2,20	3,00	0,59
Campione 6B	24,16	22,91	5,12	4,76	3,20	3,21



TBM: verifica stabilità nel tempo



IPM-NPM: verifica stabilità nel tempo



La verifica di stabilità è stata effettuata per:

ciascun Analita (TBM,IPM,NPM) (3)

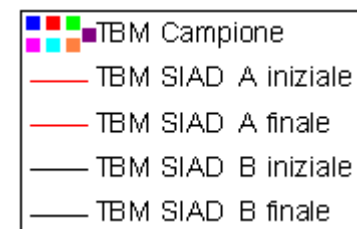
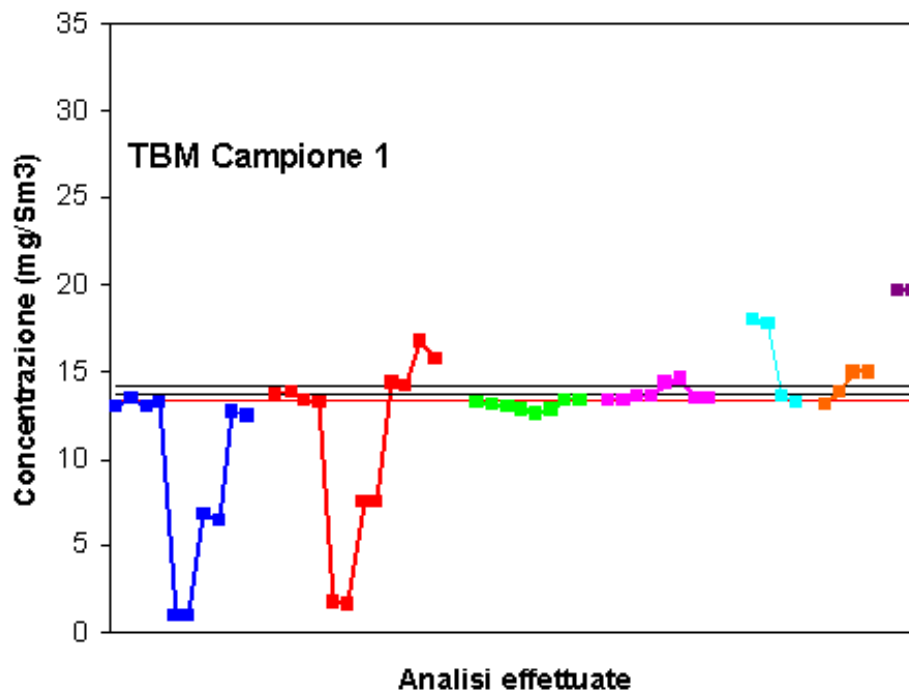
di ciascun Campione di Prova(6)

di ciascun SET (A,B) (2)

Totale veriche:**36**



Distribuzione dati per rivelatore



Bluette	Rivelatore FPD e pFPD	Set A
Rosso	Rivelatore FPD e pFPD	Set B
Verde	Rivelatore μ TCD	Set A
Fucsia	Rivelatore μ TCD	Set B
Turchese	Rivelatore ECD	Set A
Arancio	Rivelatore ECD	Set B
Prugna	Rivelatore AED	Set A



TBM: confronto tra medie

Media SIAD Ai+Bi+Af+Bf	Codice Campioni	Media UNI EN ISO 4259
10,49	4	10,53
13,75	1	13,38
14,64	2	14,75
17,32	3	17,45
17,51	5	17,74
22,73	6	23,51



Precisione calcolata con ISO 4259

TBM

Ripetibilità (r) $r = 0,02 X + 0,4 \text{ mg/Sm}^3$

Riproducibilità (R) $R = 0,04X + 1,1 \text{ mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 79

Gradi di libertà (R) 40

$$2R = 2,4 \text{ mg/Sm}^3$$

$$R_{20} = 1,9 \text{ mg/Sm}^3$$



Precisione calcolata con ISO 4259

IPM

Ripetibilità (r) $r = 0,12 \text{ X mg/Sm}^3$

Riproducibilità (R) $R = 0,86 \text{ X mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 76

Gradi di libertà (R) 34

$$2R = 1,9 \text{ X}$$

$$R_4 = 7,6 \text{ mg/Sm}^3 \text{ !!!}$$



Precisione calcolata con ISO 4259

NPM

Ripetibilità (r) $r = 0,27 \text{ mg/Sm}^3$

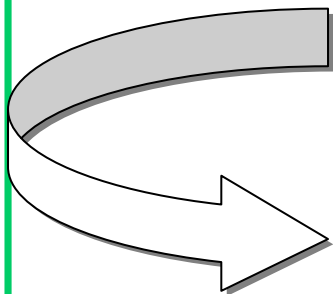
Riproducibilità (R) $R = 1,56 \text{ mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 76

Gradi di libertà (R) 41

$2R = 3,2$ (stesso ordine di grandezza delle concentrazioni da misurare !!!)



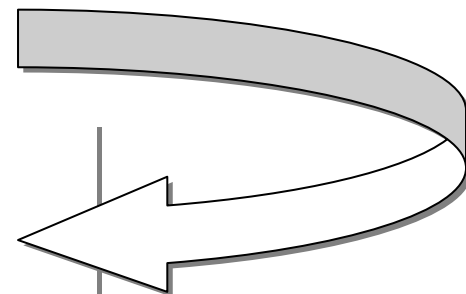


Obiettivo iniziale

Determinazione gascromatografica dell'odorizzante
(miscela ternaria TBM/IPM/NPM) nel GPL

Obiettivo conseguito

Determinazione della concentrazione
di t-butilmercaptano (TBM)
nel GPL in fase gassosa mediante Gascromatografia
(Campo di applicazione 10-25 mg/Sm³)



Introduzione odorizzanti di gas

Metodo

Percorso cronologico

Metodo

Descrizione

Prova Interlaboratorio PIOG2

Descrizione

Conclusioni



Aprile 2010

Approvazione del metodo da parte di:

GdL UNICHIM “GPL”

Accettazione del metodo da parte di:

GdL CIG “D1/GL1 Revisione Norma UNI 7133”



7 giugno 2010

Approvazione del metodo da parte della
“COMMISSIONE TECNICA PRODOTTI PETROLIFERI”



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

54

Il metodo UNICHIM 2397

“Determinazione della concentrazione di t-butilmercaptano nel gas di petrolio liquefatto in fase gassosa mediante gascromatografia”

- è stato inserito come **metodo di riferimento** per la determinazione dell'odorizzante nel GPL nella bozza di norma UNI 7133
- l'esito della **Prova Interlaboratorio PLOG2** sarà utilizzato per stabilire l'attribuzione della conformità alle misure degli odorizzanti nel GPL



Situazione attuale

E' stata ultimata la stesura della bozza di norma UNI 7133 *“Odorizzazione di gas per uso domestico ed usi similari”* che ha iniziato l'iter per la presentazione della stessa in inchiesta pubblica



Grazie per l'attenzione



www.ssc.it
comotti@ssc.it



STAZIONE
SPERIMENTALE
per i
COMBUSTIBILI



Seminario Interno SSC
8 novembre 2010

www.ssc.it

57