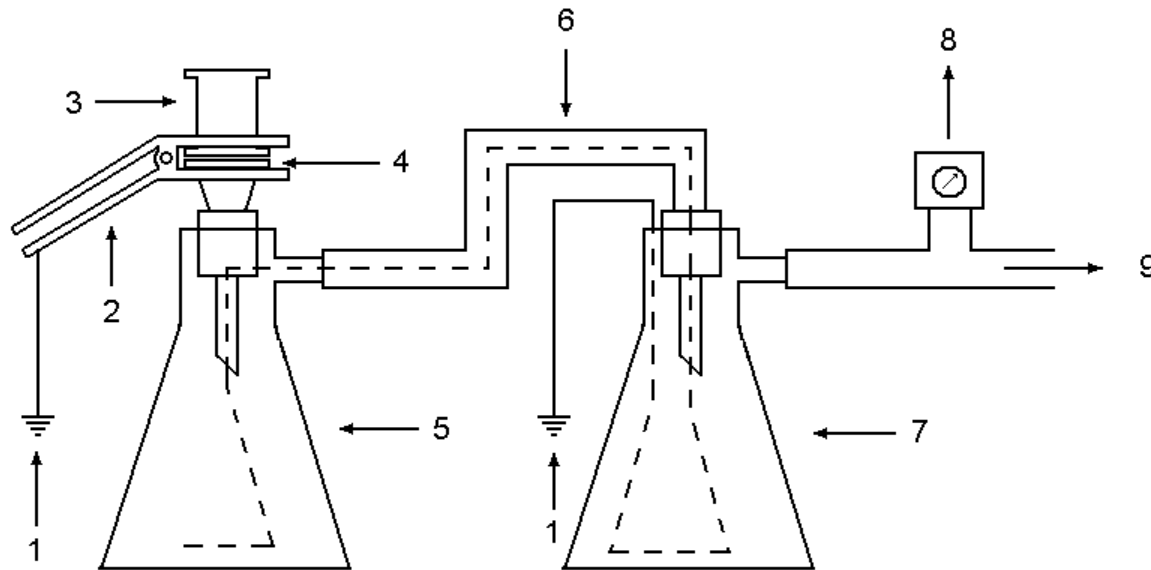


Misura della contaminazione totale

CEN TC/19 WG31

Davide Faedo

- ➔ Total Contamination: “undissolved substances retained on a filter after filtration under test conditions”.
- ➔ Impurità insolubili → causano blocco dei filtri e delle pompe del sistema di iniezione degli autoveicoli
- ➔ Principio di misura: “A sample portion is weighed and filtered under vacuum through a pre-weighed filter. The filter with the residue is washed, dried and weighed. Contamination is calculated from the difference in mass of the filter and expressed relative to the sample mass as mg/kg”.
- ➔ Limite di specifica: ≤ 24 mg/kg in EN 590 e EN 14214
Nella nuova specifica B30 la proposta (Delphi) è ≤ 15 mg/kg
- ➔ E' una analisi in tracce !



Key

- 1) Wire to ground
- 2) Clamp
- 3) Funnel
- 4) Filter holder
- 5) Receiving flask
- 6) Vacuum tubing
- 7) Safety flask
- 8) Vacuometer
- 9) To vacuum pump

- ➔ Preparazione del campione: - riscaldamento a 40°C per 30/60 min
 - raffreddamento e agitazione
 - pesata del campione

- ➔ Preparazione del filtro
 - riscaldamento a 110°C per almeno 45 min
 - raffreddamento ed essiccazione per circa 45 min
 - pesata del filtro e inserimento nel supporto filtrante

- ➔ Procedura
 - filtrazione del campione applicando vuoto da 2 a 5 kPa
 - 3 lavaggi con eptano: beaker, imbuto e filtro (*gentle stream* !)
 - riscaldamento a 110°C per 45 min
 - raffreddamento ed essiccazione per circa 45 min
 - pesata del filtro → calcolo TC

Revisione UNI EN 12662:2008

- ➔ CEN TC/19 Resolution 2009-01:
Revision of EN 12662, diesel residue determination
WG 31 scope: “*Development of test method(s) for the determination of total contamination and filter blocking tendency of automotive diesel fuel, based on a revision, alternative or complement to EN 12662:2008*”
- ➔ Luglio 2009: creata una specifica *Task Force* all'interno del WG31 (Tittarelli)
- ➔ Obiettivi della revisione:
 - estendere lo scopo (attualmente per diesel fino al 5% (V/V) di FAME e B100)
 - migliorare la precisione (attualmente $r = 10\%$, $R = 30\%$, come in EN 12662:1998)

➔ Dall'esame dei commenti discussi nella TF/WG31 sono stati presi in considerazione i seguenti elementi:

- tipologia di filtri
- procedura di lavaggio
- trattamento (pre-diluizione) per B100
- volume di campione

➔ Studio preliminare condotto da 5 laboratori:
CLH, Biofuels Co., IFTS, SSC, Kuwait Petroleum



Conclusioni dello studio preliminare:

- tipologia di filtri: i filtri in policarbonato (Isopore) scartati perché incompatibili con solventi aromatici. Da utilizzare solo i filtri in fibra di vetro.
- pre-diluizione 1:1 per FAME con eptano/xilene 3+1
- volume di campione → 300 ml
(800 ml nell'attuale EN 12662)

➔ Sulla base dei risultati ottenuti, deciso di effettuare uno studio di robustezza

➔ 7 laboratori:

	Laboratory
D	Bosch
D	Cargill
E	CLH
NL	Kuwait
F	IFTS
I	SSC
F	Total CreG

4 campioni di FAME reali (EBB), con TC da 15 a 30 mg/kg

2 procedure: con/senza diluizione

4 repliche

Revisione UNI EN 12662:2008 *Studio di robustezza*

		SAMPLE							
		A	A (ad)	B	B (ad)	C	C (ad)	D	D (ad)
1	1	43	62	22	36,74	15	19	8	
	2	36	48	31	40,27	15	21	8	
	3	35	48	24	39,72	15	22	7	
	4	32	41	20	40,24	15	15	6	
2	1	7,9	40,0	22,6	26,5	6,9	24,0	10,9	20,6
	2	36,6	44,0	22,4	36,7	279,0	19,3	8,9	21,7
	3	45,2	45,8	24,1	23,3	19,3	17,0	15,8	22,1
	4	46,7	51,3	19,3	29,8	15,3	20,5	4,8	19,7
3	1	47,2	46,6	26,6	26,9	17,7	17,5	28,9	20,3
	2	48,6	47,4	26,6	26,3	17,7	17,9	29,5	20,5
	3	49,2	48,8	25,9	26,6	17,6	17,5	29,9	20,4
	4	49,6	49,6	26,4	26,4	17,9	18,1	30,1	20,5
4	1	120,4	80,0	34,5	30,6	77,8	73,5	65,1	73,0
	2	127,0	*	62,3	30,2	49,8	61,6	25,2	65,6
	3	*	*	97,6	31,2	134,7	112,5	157,2	95,5
	4	*	*	120,3	31,7	51,4	35,6	56,2	74,4
5	1	79,1	48,9	30,7	21,6	31,8	13,4	134,6	36,5
	2	61,4	66,7	54,1	15,3	82,0	13,1	343,1	46,1
	3	54,3	45,9	76,8	8,5	91,5	8,6	132,0	52,2
	4								
6	1	32,5	50,8	20,3	25,2	10,9	21,4	3,3	8,0
	2	37,5	51,6	20,8	26,2	9,7	19,2	2,3	9,4
	3	37,2	50,4	21,3	25,6	11,1	19,2	4,1	10,1
	4	33,9	52,7	22,4	26,9	11,2	19,4	4,0	9,3
7	1	*	*	28,6	62,1	177,3	60,4	*	*
	2	*	*	36,5	64,2	39,8	59,6	*	*
	3	*	*	39,4	38,5	22,3	36,2	*	*
	4	*	*	64,2	39,4	138,2	43,3	*	*

(ad) Measurement after sample dilution Empty cells = missing results * Only filtered volume reported

Revisione UNI EN 12662:2008 *Studio di robustezza*

	Mean values of each participant							
	A	A (ad)	B	B (ad)	C	C (ad)	D	D (ad)
1	36,5	50,0	24,3	39,2	15,0	19,3		
2	48,7	48,1	26,4	26,6	17,7	17,8	29,6	20,4
3	42,8	45,3	22,1	29,1	13,8	20,2	10,1	21,0
4			78,7	30,9	78,4	70,8	75,9	77,1
5	64,9	53,8	53,9	15,1	68,4	11,7	203,2	44,9
6	35,3	51,4	21,2	26,0	10,7	19,8	3,4	9,2
7			42,2	51,1	94,4	49,9		
mean	45,6	49,7	38,4	31,1	42,6	29,9	64,5	34,5
st dev	12,0	3,2	21,5	11,3	36,2	21,8	82,6	27,1

- ➔ Dispersione dei risultati elevata
- ➔ Elementi della procedura di prova che possono aver influenzato la qualità dei risultati:
 - poca accuratezza nella misura del vuoto applicato: da 20 a 50 mbar, influenza sia r che R , ridurre il range ?
 - tipologia di filtri (danneggiati in alcuni casi)
 - errata centratura del filtro
 - procedura di lavaggio
 - essiccazione dei filtri
 - influenza dell'invecchiamento dei campioni → variazione del livello di TC

- ➔ Sulla base dei commenti ricevuti il draft del metodo è stato modificato a settembre 2010 per evitare errori di interpretazione che potrebbero incidere su precisione e accuratezza. Il draft modificato sarà utilizzato per il successivo RRT.

UNI EN 12662:20XX - (alcune) modifiche al testo

- ➔ Preparazione del campione: - riscaldamento a 40°C per 30/60 min.
- raffreddamento e agitazione

→ filtrazione diretta: pesata del campione

→ filtrazione dopo diluizione: pesata e diluizione

- ➔ Preparazione del filtro

- lavaggio del filtro con eptano

- riscaldamento a 110°C per almeno 45 min

- raffreddamento ed essiccazione per circa 45 min

- pesata del filtro e inserimento nel supporto filtrante

- ➔ Procedura

- filtrazione del campione applicando vuoto da 2 a 5 kPa

- 3 lavaggi con eptano: beaker, imbuto e filtro (*gentle stream* !)

- riscaldamento a 110°C per 45 min

- raffreddamento ed essiccazione per circa 45 min

- pesata del filtro (**e ulteriore essiccazione se necessario**) → calcolo TC

- ➔ RRT completo programmato nel 2011 (gestione SSC):
- Proposta
- 13 campioni:
 - 5 B100 (con le due procedure, con/senza diluizione)
 - 6 BX (fino al 10 % FAME)
 - 2 B30
 - almeno 15 laboratori (secondo Tittarelli, solo laboratori che eseguono completamente il metodo e non lo interpretano a piacere...)