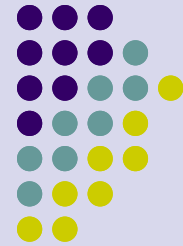


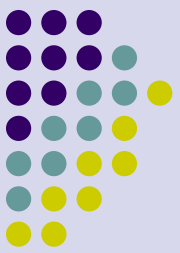
**Riunione dei partecipanti alle attività  
riguardanti i prodotti petroliferi, promosse  
dalla Commissione UNICHIM “Prodotti  
Petroliferi e Lubrificanti”**

Milano, 19 novembre 2014



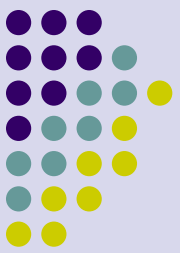
**Attività del gruppo di  
lavoro UNICHIM  
Denaturanti**

Dr.ssa Silvia Fremiotti



# Obiettivo del GdL

- L'obiettivo è sviluppare e validare i metodi di prova per denaturanti, coloranti e marcanti impiegati nei prodotti petroliferi, relativamente alle formule di denaturazione già approvate.
- I metodi verranno proposti come metodi UNICHIM o, se ritenuti sufficientemente robusti, direttamente come progetto di norma UNI.
- Il GdL richiederà, laddove possibile, la conversione dei Metodi Unichim già sviluppati, in Metodi UNI



# Metodo UNICHIM 1665:2009

***Determinazione del contenuto di colorante verde in gasolio impiegato in usi fiscalmente agevolati e nei relativi pacchetti denaturanti mediante spettrofotometria visibile***

- Il GdL ha ritenuto questo metodo Unichim sufficientemente robusto e ha deciso quindi di avviare la fase di inchiesta pubblica per l'emissione di un Metodo UNI.
- L'inchiesta pubblica è stata avviata a settembre 2014



Form 1

**INCHIESTA PUBBLICA PRELIMINARE E MESSA ALLO STUDIO  
PROGETTO NAZIONALE UNI, UNI/TS O UNI/TR**

Data di presentazione	Codice progetto proposto E09.06.S95.0
Codice e denominazione CT/EF E09.06 UNICHIM	Numero norma (se applicabile)
Decisione presa il	

Italiano Gruppo      Prodotti Petroliferi  
Principale      Determinazione del contenuto di colorante verde in gasolio e nei relativi pacchetti denaturanti  
Sottotitolo      mediante spettrofotometria UV visibile

Inglese Gruppo      Prodotti Petroliferi  
Principale      Determination of green dye content in diesel fuel and in denaturants packages by (UV-  
Sottotitolo      ultraviolet) visible spectroscopy

**Sommario**

Il presente metodo definisce una procedura per la determinazione del contenuto di colorante verde aggiunto al gasolio in ottemperanza a disposizioni legislative e la determinazione del titolo di colorante verde nei pacchetti denaturanti usati allo scopo.

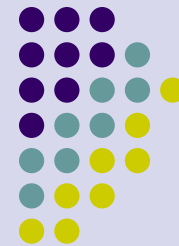
The test method defines a procedure for the determination of the content of green dye added to diesel fuel as required by laws, as well as in the denaturant packages used

**Relazioni nazionali**

- Nuova norma tecnica nazionale      UNI
- Revisione      UNI      sostituita parzialmente da EN
- Pubblicazioni normative sostituite      UNI
- Pubblicazione congiunta a

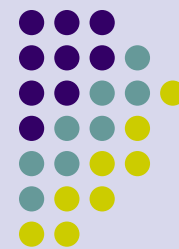
**Note**

Conversione in norma UNI del metodo UNICHIM 1665:2009



# Pr M.U. SY124 HPLC

## Pr M.U. RS

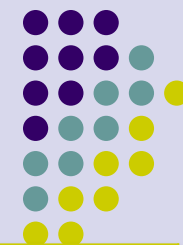


- ***Determinazione del contenuto di Solvent Yellow 124 in combustibili denaturati e nei relativi pacchetti denaturanti mediante HPLC***
- ***Determinazione tracciante RS in combustibili denaturati e nei relativi pacchetti denaturanti mediante HPLC***

È in corso una sperimentazione per individuare i punti deboli dei metodi e proporre soluzioni migliorative

# Criticità riscontrate

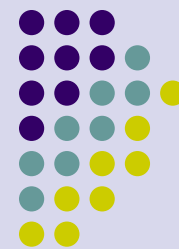
## Studio effettuato nel 2009



Metodo	Pr MU SY124 HPLC rev. 2	Pr MU SY124 HPLC rev. 2	Pr MU RS HPLC rev. 2	Pr MU RS HPLC rev. 2
<b>Matrice</b>	Gasolio Agricolo	Benzina Agricola	Gasolio Agricolo	Benzina Agricola
<b>Livello % studiato rispetto al limite di legge</b>	127-110-53-10-5 %	124-150-52-10-5 %	165-101-57-10-6 %	119-99-49-10-5 %
<b>Campo di Applicazione</b>	0,1 -1,2 g/100Kg (10-127 % rispetto al limite di legge)	0,13–1,71 g/100Kg (10-130 % rispetto al limite di legge)	0,27-4,92 g/100Kg (10-160 % rispetto al limite di legge)	0,25-3,57 g/100Kg (10-120 % rispetto al limite di legge)
<b>Colonna</b>	Restek Silica Allure e Waters Spherisorb 250mm x 5 µm.	Restek Silica Allure 250 mm x 5 µm.	Lichrospher 100 NH <sub>2</sub> , 5 µm, 250 mm X 4 mm.	Lichrospher 100 NH <sub>2</sub> , 5 µm, 250 mm X 4 mm.
<b>Criticità</b>	Impostare T colonna a 30°C; Rispettare rigorosamente condizioni di eluizione del metodo con flusso 1ml/min.	Waters Spherisorb 250mm x , 5 µm: scarsa performance; Impostare T colonna a 30°C; Rispettare rigorosamente condizioni di eluizione del metodo con flusso 1ml/min.	Waters Spherisorb NH <sub>2</sub> , 5 µm, 250mm x 4 mm: dati non accettabili; Rispettare rigorosamente condizioni di eluizione in tutte le fasi del metodo.	Waters Spherisorb NH <sub>2</sub> , 5 µm, 250mm x 4 mm: dati non accettabili; Rispettare rigorosamente condizioni di eluizione in tutte le fasi del metodo.

# Pr M.U. SY124 HPLC

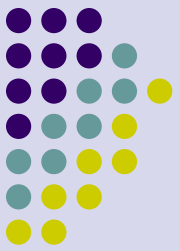
## Pr M.U. RS



Sono stati avviati due progetti per lo studio e la validazione dei metodi, da laboratori specializzati dell' Agenzia delle Dogane:

- **SY124** → Laboratorio di Venezia
- **RS** → Laboratorio di Livorno

# Pr M.U. SY124 HPLC vs Metodo Europeo

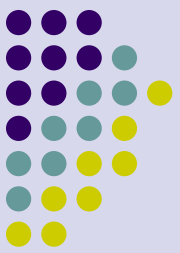


- Complessivamente, i due metodi presentano caratteristiche operative del tutto simili
- Entrambe le procedure sono basate su una procedura di separazione HPLC su colonna in silice con eluente isocratico costituito da una miscela di toluene ed acetato di etile
- Minime differenze si possono riscontrare nelle modalità di costruzione della curva di taratura e nella composizione della fase eluente



# Criticità riscontrate

## Pr M.U. SY124 HPLC + Metodo Europeo

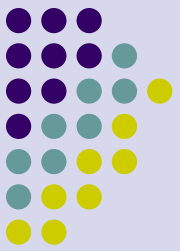


I dati attualmente disponibili (Ag. Dogane e studio europeo CLEN) indicano che:

- Nell'effettuazione delle determinazioni si possono riscontrare problemi legati alla *riferibilità della misura*
- Si evidenziano problemi legati all'*effetto matrice determinato*, ad esempio, dalla presenza di ulteriori sostanze coloranti.
- Si evidenziano comunque criticità legate alle modalità di conduzione della prova (*robustezza del metodo*)

# Studio in corso...

## Pr M.U. SY124 HPLC

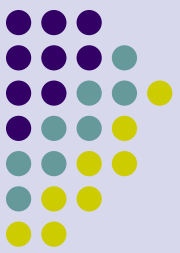


Ridefinita la condizione analitica, è stata avviata l'attività sperimentale, conducendo prove riguardanti:

- specificità del metodo
- robustezza rispetto ad effetti matrice
- robustezza rispetto all'impiego di colonne di produttori diversi

# Studio in corso...

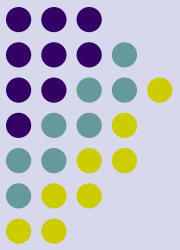
## Pr M.U. SY124 HPLC



- Parallelamente si è iniziata l'analisi dei dati progressivamente ottenuti.
- Attualmente è in predisposizione lo studio di robustezza e ottimizzazione rispetto alle condizioni strumentali, attraverso l'impiego di uno schema fattoriale a due livelli tipo Plackett-Burman.
- Una volta individuata la condizione ottimale si procederà alla taratura ed allo studio di linearità, fase conclusiva della validazione.

# Studio in corso...

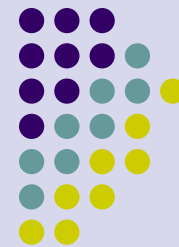
## Pr M.U. RS



- Soluzioni di taratura in **gasolio bianco** al posto di **xilene**.
- Diversa fase mobile:
  - il metodo Pr M.U. RS rev. 2 prevede tre tipi di eluente, in tre fasi successive dell'analisi: fase analitica, fase di lavaggio, fase di stabilizzazione
  - il metodo Pr M.U. RS rev. 3 prevede una sola fase mobile.

# Studio in corso...

## Pr M.U. RS

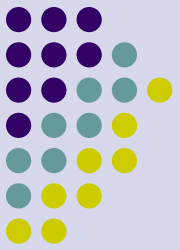


	Pr M.U. RS rev. 2			Pr M.U. RS MOD.	
	Eluente	Tempo	Tempo totale	Eluente	Tempo totale
<b>Fase analitica</b>	40 % B – 60 % C (1 ml/min)	ca. 13 min	35 min	Esano: EtAc 97:3 (1 ml/min)	Analisi + lavaggio 25 min
<b>Fase di lavaggio</b>	100 % A (2 ml/min)	ca. 12 min			
<b>Fase di stabilizzazione</b>	40 % B – 60 % C (2 ml/min)	ca. 10 min			

A: iPrOH:Esano 2:98    B: AcCN:Esano 5:99,5    C: Esano

# Studio in corso...

## Pr M.U. RS

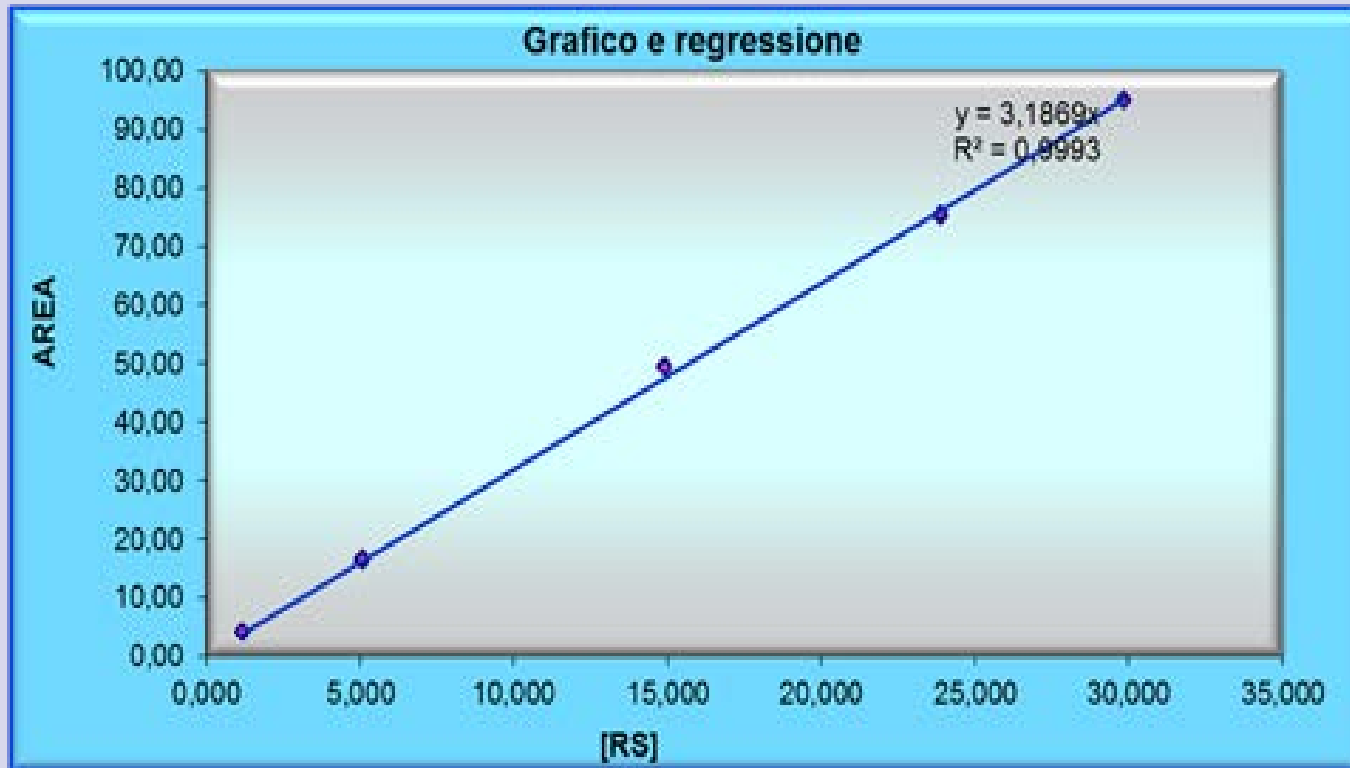
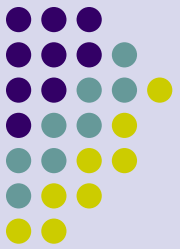


I vantaggi rispetto alla rev. 2 sono:

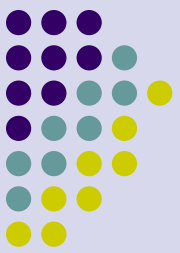
- Uso di solventi meno tossici
- Uso di una sola fase eluente
- Tempi di analisi ridotti
- Maggiore stabilità dei tempi di ritenzione
- Linearità fino a basse concentrazioni
- Minor consumo di solventi

# Studio in corso...

## Pr M.U. RS



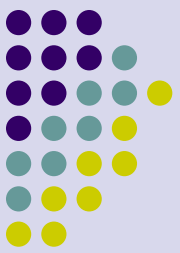
Linearità da ca. 0,14 g/100kg (5 % denaturazione a norma) a ca. 3,6 g/100kg (120 % denaturazione a norma)



# Prossime attività

- Presentazione e circolazione della bozza dei metodi validati tra i membri del GdL
- Condivisione ed emissione della **rev. 3** dei metodi **Pr M.U: SY124 HPLC** e **Pr M.U. RS**
- Avvio di una prova interlaboratorio su metodi Pr M.U: SY124 HPLC, e Pr M.U. RS e M.U. SY124 UV-Vis allo scopo di determinare i dati di precisione
- La Prova interlaboratorio sarà effettuata in conformità alla norma ISO 4259:2006 sulle matrici Gasolio Agricolo, Gasolio Riscaldamento e Pacchetto denaturante





# Pr M.U. SY124 UV-Vis Rev. 2

***Determinazione del contenuto di Solvent Yellow 124 in gasolio agricolo o motopesca, benzina agricola e nei relativi pacchetti denaturanti mediante UV-Vis***

Il GdL ritiene questo progetto di metodo, sufficientemente robusto e decide quindi di avviare la fase di inchiesta pubblica per l'emissione di un Metodo UNI, subito dopo aver determinato i dati di precisione nell'ambito della prova interlaboratorio