

---

# Determinazione del contenuto di manganese nella benzina

Andrea Gallonzelli

# Manganese nella benzina

---

## Direttiva 2009/30/CE

L 140/88

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

5.6.2009

---

### DIRETTIVA 2009/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

del 23 aprile 2009

che modifica la direttiva 98/70/CE per quanto riguarda le specifiche relative a benzina, combustibile diesel e gasolio nonché l'introduzione di un meccanismo inteso a controllare e ridurre le emissioni di gas a effetto serra, modifica la direttiva 1999/32/CE del Consiglio per quanto concerne le specifiche relative al combustibile utilizzato dalle navi adibite alla navigazione interna e abroga la direttiva 93/12/CEE

(Testo rilevante ai fini del SEE)

31 dicembre 2010 - Recepimento della Direttiva da parte degli Stati membri

# Manganese nella benzina

---

- Nuovo parametro ambientale: additivi metallici, con particolare riferimento al metilciclopentadienil-tricarbonil-manganese (MMT):
  - Pericolosi per la salute umana
  - Responsabili del danneggiamento dei motori e dei sistemi di controllo delle emissioni
- Monitorare le conseguenze dell'utilizzo dell'MMT nei combustibili e, in attesa di ulteriori studi, adottare misure volte a contenere l'entità di eventuali danni
- Introduzione di un limite massimo per il tenore di MMT nei combustibili:
  - 6 mg/l di manganese dal 1 gennaio 2011
  - 2 mg/l di manganese dal 1 gennaio 2014

# Manganese nella benzina

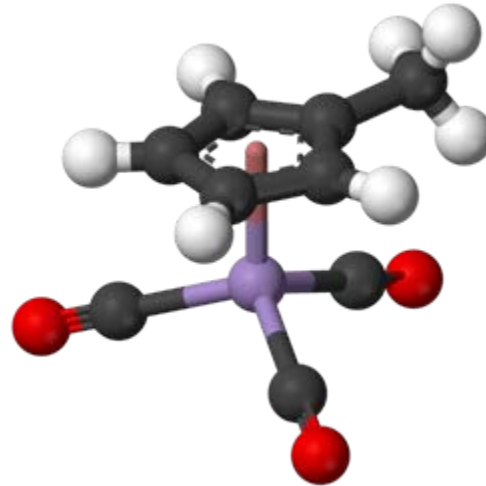
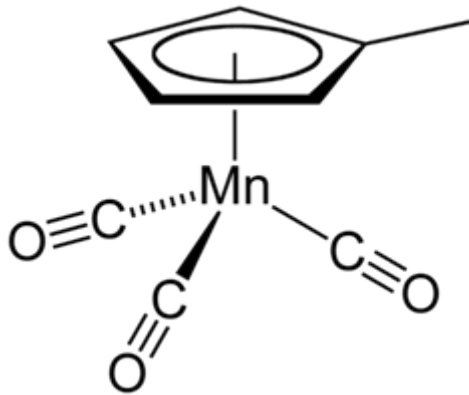
---

- Etichettatura di tutti i combustibili contenenti additivi metallici:
  - Un'etichetta relativa al tenore di additivo metallico del combustibile deve essere esibita in qualsiasi luogo dove un combustibile contenente additivi metallici è messo a disposizione dei consumatori
  - L'etichetta deve contenere il testo: "Contiene additivi metallici"
  - L'etichetta deve essere chiaramente visibile nel luogo dove sono riportate le informazioni che indicano il tipo di combustibile
  - La dimensione e il carattere dell'etichetta devono essere chiaramente visibili e di facile lettura
- Possibile limitazione di additivi metallici diversi dall'MMT nei combustibili

# Manganese nella benzina

## MMT

- Additivo utilizzato per aumentare il numero di ottano delle benzine
- Più efficace dei composti alchilici di piombo (a parità di concentrazione del metallo)
- Concentrazioni pari a circa 18 mg/l di manganese possono determinare un incremento di 1-2 unità di numero di ottano
- Un utilizzo prolungato può portare alla formazione di depositi di ossidi di manganese all'interno della camera di combustione



# Manganese nella benzina

---

## Specifica benzina

- Revisione della norma tecnica EN 228 e definizione di uno o più metodi di prova per la determinazione del contenuto di manganese nella benzina

## Metodi di prova

- Metodo IP 455/01 (equivalente a ASTM D3831-01)
  - Campo di applicazione: 0,25 mg/l – 40 mg/l di Mn
  - Tecnica: Flame AAS
  - Precisione insufficiente al di sotto di 11 mg/l ( $R = 5,5$  mg/l)
- Sviluppo di due nuovi metodi di prova (AAS & ICP-OES) per la determinazione del contenuto di manganese nella benzina con una precisione adeguata ai limiti fissati dalla Direttiva (lavoro svolto dal CEN/TC 19/WG 27)

# Manganese nella benzina

---

## Tecniche proposte: AAS & ICP-OES

- AAS
  - Atomizzazione mediante fiamma aria – acetilene (ossidante)
  - Sorgente: lampada a catodo cavo
  - Calibrazione esterna
  - Diluizione del campione con cherosene
- ICP-OES
  - Nessun vincolo strumentale
  - Calibrazione esterna
  - Diluizione del campione con cherosene

# Manganese nella benzina

---

## Sviluppo metodi di prova e definizione dati di precisione

- Verifica omogeneità e stabilità dei campioni (MMT decompone sotto l'influenza della luce)
- Studio di robustezza europeo
  - Partecipanti: 6 AAS, 6 ICP-OES
  - Campioni:
    - 6 per ciascun metodo
    - Contenuto di Mn (MMT): da 1 mg/l a 6 mg/l
    - Matrici: 5 benzine conformi alla attuale EN 228 e 1 benzina contenente 10% (V/V) di EtOH
  - Stima dei dati di precisione (EN ISO 4259)



# Manganese nella benzina

---

- Round Robin Test europeo
  - Partecipanti: 11 AAS, 16 ICP-OES
  - Campioni:
    - 9 per ciascun metodo
    - Contenuto di Mn (MMT): da 0,5 mg/l a 8 mg/l
    - Matrici: 6 benzine conformi alla attuale EN 228, 1 benzina senza composti ossigenati e 2 benzine contenenti rispettivamente 10% (V/V) di EtOH e 22% (V/V) di ETBE
  - Definizione dei dati di precisione (EN ISO 4259)

# Manganese nella benzina

## Risultati AAS

Sample	Results	Mean	Repeatability		Reproducibility	
			DF	r	DF	R
A	20	0,81	10	0,50	14	0,7
B	20	1,28	10	0,30	10	1,1
C	18	2,15	9	0,24	9	0,9
D	20	3,80	10	0,55	10	1,6
E	20	3,81	10	0,51	11	1,2
F	20	4,00	10	0,71	11	1,6
G	20	5,25	10	0,71	10	1,9
H	20	5,44	10	0,37	10	1,4
I	20	7,10	10	0,64	11	1,6

- Nessuna interferenza dovuta alla presenza di composti ossigenati
- Precisione:

$$r = 0,05 X + 0,28 \text{ mg/l}$$

$$\text{DF: } 89$$

$$R = 0,13 X + 0,75 \text{ mg/l}$$

$$\text{DF: } 44$$

$$R(6) = 1,5 \text{ mg/l}$$

$$2R = 2,0 \text{ mg/l}$$

# Manganese nella benzina

## Risultati ICP-OES

Sample	Results	Mean	Repeatability		Reproducibility	
			DF	r	DF	R
A	28	0,58	14	0,13	13	1,0
B	28	1,05	14	0,23	14	1,0
C	28	1,88	14	0,12	14	0,9
D	28	3,44	14	0,39	14	1,5
E	27	3,58	13	0,39	15	1,1
F	28	3,61	14	0,31	14	1,4
G	27	5,08	13	0,37	13	2,3
H	28	5,15	14	0,38	14	1,4
I	27	6,83	13	0,56	14	1,7

- Nessuna interferenza dovuta alla presenza di composti ossigenati
- Precisione:

$$r = 0,04 X + 0,17 \text{ mg/l}$$

$$\text{DF: } 123$$

$$R = 0,17 X + 0,74 \text{ mg/l}$$

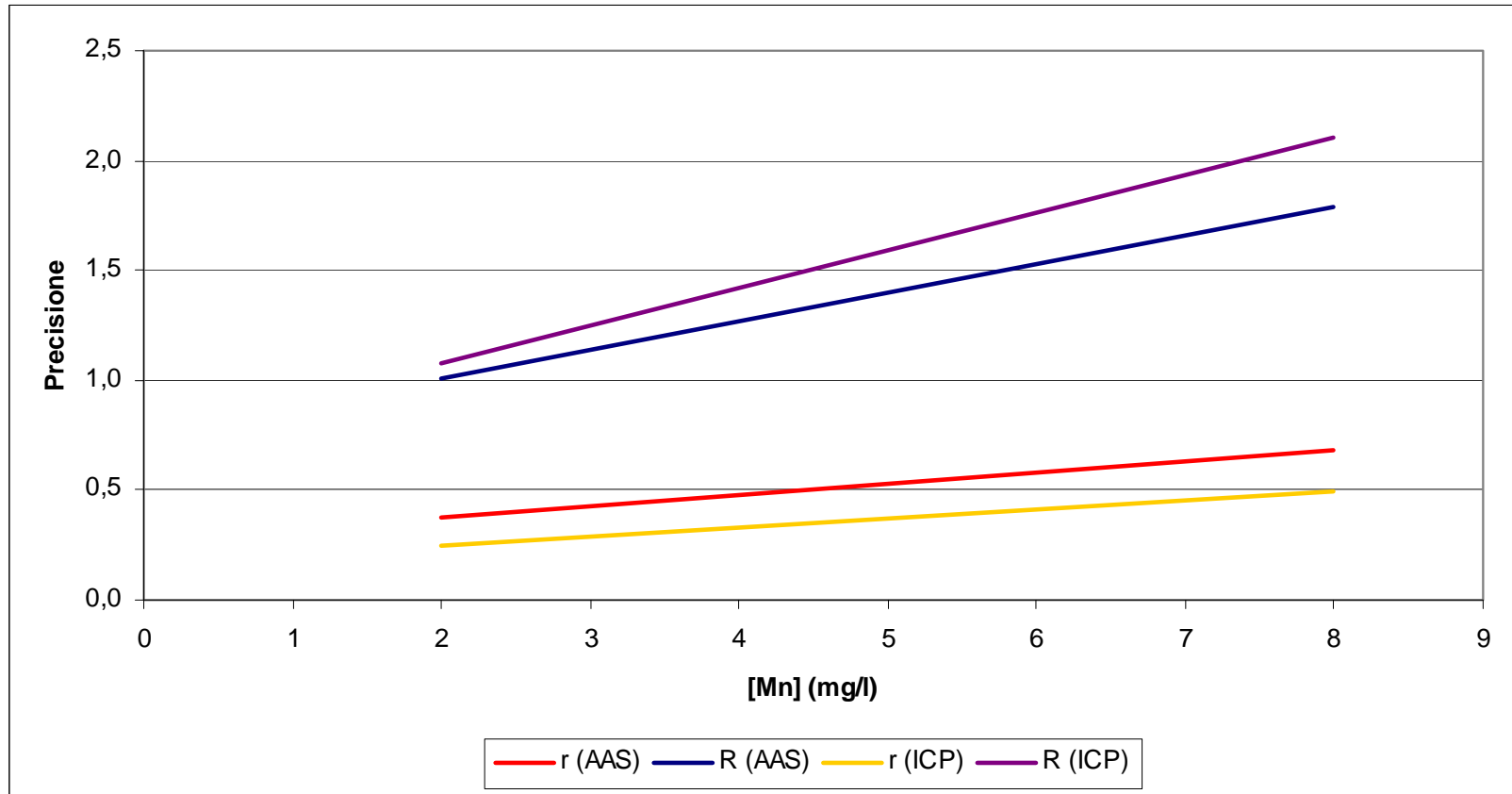
$$\text{DF: } 32$$

$$R(6) = 1,8 \text{ mg/l}$$

$$2R = 2,2 \text{ mg/l}$$

# Manganese nella benzina

## Confronto precisione



ICP: migliore ripetibilità, peggiore riproducibilità (strumenti?)

# Manganese nella benzina

---

## Conclusioni

- Campo di applicazione (AAS & ICP-OES):
  - [Mn] = 2 mg/l - 8 mg/l
  - Benzine contenenti ossigeno fino al 3,7% m/m
- Precisione simile:
  - AAS:  $r = 0,05 X + 0,28 \text{ mg/l}$        $R = 0,13 X + 0,75 \text{ mg/l}$   
 $R(6) = 1,5 \text{ mg/l}$        $2R = 2,0 \text{ mg/l}$
  - ICP:  $r = 0,04 X + 0,17 \text{ mg/l}$        $R = 0,17 X + 0,74 \text{ mg/l}$   
 $R(6) = 1,8 \text{ mg/l}$        $2R = 2,2 \text{ mg/l}$
- Assenza errore sistematico tra le due tecniche

# Manganese nella benzina

---

- I due metodi sono equivalenti: entrambi possono essere elencati nella futura EN 228 e possono essere utilizzati in caso di disputa
- Metodi inviati alla fase di inchiesta pubblica (termina fine dicembre):
  - AAS: prEN 16135:2010
  - ICP-OES: prEN 16136:2010
- Necessaria revisione per soddisfare il limite a 2 mg/l!

GRAZIE PER L'ATTENZIONE