

---

# Determinazione di elementi in traccia nei combustibili liquidi

Andrea Gallonzelli

Stazione Sperimentale per i Combustibili

# Metodi di prova prodotti petroliferi

---

I metodi di prova sono utilizzati per misurare le caratteristiche elencate nelle specifiche tecniche con lo scopo di garantire la qualità dei prodotti

Il loro sviluppo è strettamente collegato alle caratteristiche e ai relativi limiti riportati nelle specifiche tecniche, alla strumentazione disponibile e al rapporto costi/benefici

La norma di riferimento per lo sviluppo di metodi di prova per prodotti petroliferi è la EN ISO 4259:2006 “Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test”, che consente la definizione dei dati di precisione e la loro applicazione alle specifiche

# Metodi di prova prodotti petroliferi – CEN/TC 19

---

Il Comitato Tecnico 19 Prodotti Petroliferi del CEN (CEN/TC 19) è responsabile dello sviluppo delle specifiche europee dei combustibili per autotrazione e dei relativi metodi di prova

Combustibili per autotrazione: prodotti di origine petrolifera (benzina, gasolio, gpl), biocombustibili (biodiesel, etanolo) e loro miscele (E85, B30)

Lo sviluppo delle specifiche è fortemente influenzato dalle Direttive Europee (utilizzo di biocombustibili ed introduzione di requisiti ambientali) e dalle richieste dei costruttori di autoveicoli (introduzione di requisiti prestazionali)

I metodi di prova sono sviluppati solo su mandato del WG 21 (Benzina) o del WG 24 (Combustibile diesel per autotrazione)

Il WG 27 è responsabile dello sviluppo di metodi di prova per l'analisi di elementi in traccia nei combustibili liquidi

# Metodi di prova prodotti petroliferi – CEN/TC 19

---

Tempo assegnato per lo sviluppo di un metodo di prova: 36 mesi

- Attività sperimentale: 12 mesi
- Attività editoriale e di ballottaggio: 24 mesi

Il metodo passa attraverso i seguenti stadi:

- Work Item (WI): 12 mesi
- prEN: inchiesta pubblica (commenti tecnici), 5 mesi
- prEN: voto formale (commenti editoriali), 2 mesi
- EN: pubblicazione

Importanza esperienze pregresse nell'attività sperimentale

# Metodi di prova prodotti petroliferi – ISO/TC 28

---

Comitato Tecnico 28 Prodotti Petroliferi dell'ISO (ISO/TC 28)

Sviluppo di un metodo, spesso a partire da metodi preesistenti (ASTM, IP, EN), affidato ad un Project Leader affiancato da esperti

Il metodo passa attraverso i seguenti stadi:

- Committee Draft (CD): inchiesta pubblica preliminare (commenti tecnici/editoriali)
- Draft International Standard (DIS): inchiesta pubblica (commenti tecnici/editoriali)
- Final DIS: voto formale (solo commenti editoriali)
- ISO: pubblicazione

# EN ISO 4259 – Definizione dati precisione

---

Stesura del metodo di prova (esperienze membri del WG)

Verifica omogeneità e stabilità dei campioni

Studio di fattibilità (pilot programme o ruggedness study):

- Numero limitato di laboratori (max 5-6 laboratori)
- Numero limitato di campioni (max 5-6 campioni)
- Due repliche per ogni campione
- Verifica robustezza del metodo
- Verifica accuratezza del metodo
- Stima della precisione
- Correzione del metodo di prova (se necessaria)

# EN ISO 4259 – Definizione dati precisione

---

Prova interlaboratorio (round robin test):

- Maggior numero di laboratori e campioni (ad esempio 12 laboratori e 10 campioni)
- Due repliche per ogni campione (caso più comune)
- Laboratori “normali” (esclusi “superesperti” e “inesperti”)
- La precisione del metodo deve “descrivere” la situazione in condizioni “regolari”
- Elaborazione dei risultati con il programma D2PP sviluppato da ASTM International (conforme ISO 4259)
- Dati di precisione espressi come ripetibilità (r) e riproducibilità (R) con un livello di confidenza del 95%

# EN ISO 4259 – Definizione dati precisione

---

Ripetibilità: massima differenza accettabile tra due risultati ottenuti sullo stesso campione nelle stesse condizioni (stesso operatore, strumento, laboratorio) → minima variabilità

Riproducibilità: massima differenza accettabile tra due risultati ottenuti sullo stesso campione in condizioni diverse (differenti operatori, strumenti, laboratori) → massima variabilità

Livello di confidenza del 95%: in 5 casi su 100 (ovvero 1 caso su 20) due risultati possono collocarsi al di fuori della ripetibilità (o della riproducibilità)

La precisione (r e/o R) può essere espressa in diversi modi:

- Costante  $R = k$
- Lineare  $R = aX + b$
- Potenza  $R = aX^y + b$ , X è la media dei risultati da confrontare



# EN ISO 4259 – Definizione dati precisione

---

Zolfo nei combustibili per autotrazione (WDXRF) (EN ISO 20884)

Verifica della ripetibilità

Risultato 1: 13,5 mg/kg

Risultato 2: 16,5 mg/kg

Media: 15,0 mg/kg

Differenza: 3,0 mg/kg

$$r = 1,7 + 0,0248 X$$

$$r(15,0) = 2,1 \text{ mg/kg} (< 3,0 \text{ mg/kg})$$

I due risultati non sono in ripetibilità (ricerca delle cause da parte del laboratorio)

# EN ISO 4259 – Campo di applicazione

---

Campo di applicazione del metodo definito tenendo conto delle caratteristiche dei campioni distribuiti nel RRT (livelli, matrice)

Il limite minimo del campo di applicazione è legato alla precisione del metodo (regola del “2R”)

Esempio:

EN ISO 20884, Zolfo nei combustibili per autotrazione (WDXRF)

$R = 0,1201 X + 1,9$  dove  $X$  è il contenuto di zolfo (mg/kg)

Limite minimo:  $X = 2 R = 2 (0,1201 X + 1,9)$ ;  $X = 5,0$  mg/kg

Il valore minimo del campo di applicazione deve comunque essere maggiore o uguale al livello più basso misurato nel corso della prova interlaboratorio (non è il limite di quantificazione!)

# Manganese nella benzina

---

## Direttiva Europea 2009/30/CE

- Modifica la Direttiva 98/70/CE per quanto riguarda le specifiche relative a benzina e gasolio, nonché introduce un meccanismo inteso a ridurre e controllare le emissioni di gas ad effetto serra (da recepire entro fine 2010)
- Nuovo parametro ambientale: additivi metallici, con particolare riferimento all'MMT (metilciclopentadienil-tricarbonil-manganese)
- Limite massimo di manganese pari a 6 mg/l dal 1 gennaio 2011, poi 2 mg/l a partire dal 1 gennaio 2014
- Conseguenze: revisione delle norme tecniche EN 228 (benzina) ed EN 590 (gasolio); definizione di uno o più metodi di prova per la determinazione del contenuto di manganese nella benzina (e in futuro nel gasolio per autotrazione)

# Manganese nella benzina

---

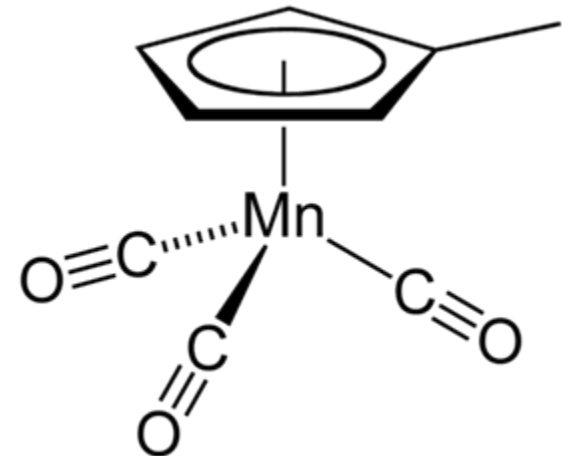
MMT: Agente antidetonante (aumento numero ottano benzine)

Metodo IP 455/01 (equivalente a ASTM D3831-01)

Campo di applicazione: 0,25 mg/l – 40 mg/l [Mn]

Tecnica: Flame AAS

Precisione insufficiente al di sotto di 11 mg/l



Richiesta del WG 21 al WG 27: sviluppo di uno o più metodi di prova per la determinazione del manganese nelle benzine con una precisione adeguata ai limiti fissati dalla Direttiva

# Manganese nella benzina

---

Tecniche proposte: AAS & ICP OES

## AAS

- Atomizzazione mediante fiamma aria – acetilene (ossidante)
- Sorgente: lampada a catodo cavo
- Calibrazione esterna
- Diluizione campione con cherosene (FD = 4)

## ICP OES

- Nessun vincolo strumentale (es. nebulizzatore)
- Calibrazione esterna
- Diluizione del campione con cherosene (FD = 20)

# Manganese nella benzina

---

Preparazione due metodi di prova (AAS e ICP OES)

Verifica omogeneità e stabilità dei campioni (MMT decompone sotto l'influenza della luce)

Studio di robustezza europeo (propedeutico al RRT)

- Partecipanti: 6 lab AAS, 6 lab ICP OES
- Campioni: 6 per ciascun metodo, contenenti da 1 mg/l a 6 mg/l di Mn (MMT)
- Un campione contenente EtOH (10 % V/V)
- Verifica accuratezza metodo

# Manganese nella benzina

---

## Round Robin Test europeo

- Partecipanti: 13 lab AAS, 20 lab ICP OES
- Campioni: 9 per ciascun metodo, contenenti da 0,5 mg/l a 8,0 mg/l di Mn (MMT)
- Benzine contenenti composti ossigenati (EtOH, ETBE) (contenuto variabile di ossigeno fino al 4 % m/m max)
- Nessuna interferenza dovuta alla presenza di composti ossigenati
- Nessun bias tra le due tecniche
- Campo di applicazione:

[Mn] = 2 mg/l - 8 mg/l

Benzine contenenti ossigeno fino al 4 % m/m

# Manganese nella benzina

---

Precisione simile (leggermente migliore AAS)

$$\text{AAS: } r = 0,05 x + 0,28 \text{ mg/l} \qquad R = 0,13 x + 0,75 \text{ mg/l}$$

$$R(6) = 1,5 \text{ mg/l} \qquad 2R = 2,0 \text{ mg/l}$$

$$\text{ICP: } r = 0,04 x + 0,17 \text{ mg/l} \qquad R = 0,17 x + 0,74 \text{ mg/l}$$

$$R(6) = 1,8 \text{ mg/l} \qquad 2R = 2,2 \text{ mg/l}$$

ICP: ripetibilità migliore, peggiore riproducibilità (strumenti?)

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 (prEN 16135:2010 e prEN 16136:2010). Necessaria revisione per soddisfare il limite a 2 mg/l!



# Zolfo in benzina e gasolio

---

Lavoro svolto dal WG 27 sotto la giurisdizione dell'ISO/TC28

Verifica dell'applicabilità dei metodi di prova EN ISO 20846 (UVF) e EN ISO 20884 (WDXRF) per la determinazione del contenuto di zolfo in combustibili per autotrazione contenenti il 10% (V/V) di biocomponente (bioetanolo nella benzina e biodiesel nel gasolio)

Mono-WDXRF: verifica della precisione ed eventuale inclusione nella EN ISO 20884

EDXRF: sviluppo di un nuovo metodo

Zolfo in benzina (EN 228) e gasolio (EN 590): 10 mg/kg max

4 RRT (UVF, WDXRF, Mono-WDXRF, EDXRF)

55 laboratori coinvolti, 19 campioni, 1200 vials spediti in tre continenti

# Zolfo in benzina e gasolio

---

## EN ISO 20846 (UVF)

- Nessuna interferenza dei composti ossigenati
- Precisione e accuratezza invariate
- Estensione del campo di applicazione a miscele E10 e B10
- Alte concentrazioni (~ 2000 mg/kg) di Cetane Improver (2-EHN) possono dare origine ad un leggero bias non quantificabile (interferenza degli ossidi di azoto sulla misura della fluorescenza della SO<sub>2</sub>). Aggiunto un warning nel metodo

# Zolfo in benzina e gasolio

---

## EN ISO 20884 (WDXRF)

- Trascurabile interferenza dei composti ossigenati. L'interferenza dovuta all'assorbimento dell'ossigeno nelle benzine (0,6 mg/kg a 10 mg/kg di zolfo) è minore della ripetibilità del metodo (2 mg/kg)
- Precisione e accuratezza invariate
- Estensione del campo di applicazione a miscele E10 e B10
- Nessuna interferenza del cetane improver

## Mono-WDXRF

- Trascurabile interferenza dei composti ossigenati
- Precisione strumenti monocromatici simile a quella degli strumenti "high power" (intervallo di applicazione 5 mg/kg – 60 mg/kg)
- Estensione del metodo a strumenti monocromatici

# Zolfo in benzina e gasolio

---

## EDXRF (ISO DIS 13032)

- Metodo sviluppato per strumenti con prestazioni estremamente elevate (sorgente e rivelatore)
- Campo di applicazione: 8 mg/kg – 50 mg/kg
- Precisione migliore rispetto a EN ISO 20847

# Sviluppi Futuri

---

Sviluppi futuri (principalmente con impiego di ICP):

P (2 mg/kg) e S (10 mg/kg) nel biodiesel

Na, K, Mg, Ca (ppm) nel biodiesel

Elementi (Na, K, Ca, P, Cu, Zn) (ppm/ppb) nel gasolio

# Conclusioni

---

Lo sviluppo di nuovi metodi di prova europei/internazionali richiede l'effettuazione di prove interlaboratorio che coinvolgono laboratori provenienti da più Paesi. La definizione della riproducibilità di un metodo è infatti determinante per la valutazione della conformità dei prodotti a requisiti tecnici e di legge.

Problematiche:

- Analitiche (es: effetti matrice)
- Strumentali (es: applicabilità a strumenti diversi)
- Gestionali (es: coordinamento con i lab, distribuzione campioni)

Nei metodi per elementi in traccia è fondamentale la verifica della stabilità e della omogeneità dei campioni (contenitori!)

---

# Grazie per l'attenzione