



*Andrea Gallonzelli
Stazione Sperimentale per i Combustibili
San Donato Milanese (MI)
gallonzelli@ssc.it*

ELEMENTI IN TRACCIA NEI COMBUSTIBILI PER AUTOTRAZIONE

Il presente articolo riassume l'iter normativo che porta alla nascita di un metodo di prova europeo (CEN) e/o internazionale (ISO) per la determinazione di elementi in traccia nei biocombustibili e nei combustibili di origine petrolifera per autotrazione.

L'attività normativa sui prodotti petroliferi si esplica in diversi ambiti: nazionale, europeo ed internazionale. A livello nazionale, l'ente di normazione competente è UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione), che è il diretto interlocutore dell'ente di normazione europeo CEN (European Committee for Standardization) e dell'ente di normazione internazionale ISO (International Organization for Standardization).

A livello europeo, il Comitato Tecnico 19 "Combustibili gassosi e liquidi, lubrificanti e prodotti correlati, di origine sintetica e biologica" del CEN (CEN/TC 19) ha il compito di sviluppare le specifiche europee dei combustibili per autotrazione e i relativi metodi di prova, con lo scopo di garantire che la qualità di questi prodotti sia costante su tutto il territorio dell'Unione Europea permettendone quindi il libero scambio. Nella definizione di combustibili per autotrazione rientrano prodotti di origine petrolifera (benzina, gasolio, gpl), biocombustibili (biodiesel, etanolo) e loro miscele (ad esempio l'E85, una miscela costituita da bioetanolo e benzina, con una percentuale di biocombustibile compresa tra il 50% e l'85% (V/V)). Il TC 19 non si occupa di petrolio avio (jet fuel) e di com-

bustibili per usi marini, le cui norme tecniche sono sviluppate a livello internazionale.

All'interno del TC 19 sono presenti diversi gruppi di lavoro o "working group" (WG). Il WG 21 e il WG 24 sono responsabili rispettivamente delle norme tecniche che definiscono le caratteristiche della benzina e del combustibile diesel per autotrazione. Essi affidano la messa a punto dei metodi di prova, che permettono di verificare e garantire la qualità del prodotto in esame, ai WG che si occupano esclusivamente di metodi analitici. Il WG 27 è responsabile dello sviluppo di metodi di prova per l'analisi di elementi in traccia nei combustibili liquidi.

In ambito CEN il tempo assegnato per lo sviluppo di un metodo è 36 mesi. I primi 12 mesi sono dedicati all'attività sperimentale. In questa fase i membri del WG preparano un documento di lavoro o "work item" (WI) partendo da esperienze nazionali preesistenti, verificano la "robustezza" del metodo attraverso uno studio di fattibilità e infine organizzano una prova interlaboratorio per definire i dati di precisione. È importante osservare che un periodo di 12 mesi per l'attività sperimentale è piuttosto breve, soprattutto se il metodo viene sviluppato "da zero".

I restanti 24 mesi sono assegnati all'attività editoriale e di ballottaggio. Il metodo passa attraverso due votazioni: la prima, chiamata inchiesta pubblica o "public enquiry" (prEN, durata 5 mesi), consente agli esperti nazionali, esterni al WG, di commentare il metodo proponendo commenti di natura tecnica ed editoriale; la seconda, chiamata voto formale o "formal vote" (prEN Final Draft, durata 2 mesi), consente solo correzioni di carattere editoriale. Il metodo viene quindi pubblicato come EN seguito da un numero.

In ambito ISO il Comitato Tecnico 28 "Prodotti petroliferi e lubrificanti" (ISO/TC 28) si occupa di tutti gli aspetti legati alla valutazione dei prodotti petroliferi e dei lubrificanti. Lo sviluppo di un metodo di prova è affidato ad un "project leader" che viene assistito da un gruppo di esperti nominati dagli enti di normazione membri del TC 28. Il metodo viene generalmente sviluppato da un metodo preesistente (ad esempio EN, IP (Energy Institute) o ASTM (American Standards for Testing and Materials)) che viene eventualmente aggiornato per permetterne un'applicazione generalizzata in Paesi diversi. Lo sviluppo del metodo passa attraverso tre stadi. In una prima fase la bozza iniziale del metodo, chiamata Committee Draft (CD), viene sottoposta ad una votazione preliminare che permette commenti di carattere tecnico. In seguito il documento aggiornato, definito "Draft of International Standard" (DIS), è sottoposto ad un'inchiesta pubblica che consente commenti di natura tecnica ed editoriale. L'ultima fase, durante la quale il metodo viene indicato come "Final DIS" (FDIS), consiste in un voto formale che prevede solo commenti di carattere editoriale. Il metodo è poi pubblicato con la denominazione ISO seguita da un numero e può essere adottato dal CEN prendendo così la denominazione EN ISO.

Tutte le norme CEN ed ISO rimangono valide per un periodo di cinque anni, al termine del quale gli enti di normazione nazionali appartenenti a queste due organizzazioni votano per la possibile conferma, revisione o cancellazione della norma.

In ambito italiano lo sviluppo dei metodi di prova è affidato ai gruppi di lavoro appartenenti ad Unichim, ente di normazione tecnica operante nel settore chimico e federato ad UNI. Tali metodi vengono sviluppati per affrontare problematiche di carattere nazionale, come la determinazione del contenuto di denaturanti in combustibili a riduzione di accisa. La definizione della precisione dei metodi di prova avviene attraverso l'esecuzione di prove interlaboratorio condotte secondo i requisiti riportati nella norma EN ISO 4259:2006 "Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test" [1].

Una volta preparata la bozza del metodo di prova, il gruppo di lavoro organizza uno studio di fattibilità, chiamato anche "pilot programme" o "ruggedness study", coinvolgendo un numero ristretto di laboratori (massimo 5-6) ed numero limitato di campioni (massimo 5-6), con l'obiettivo di verificare la chiarezza delle operazioni analitiche riportate nel documento ed avere un'idea della precisione.

Si passa quindi alla vera e propria prova interlaboratorio, definita anche "round robin test", che coinvolge un maggior numero di labora-

tori e campioni (ad esempio 12 laboratori e 10 campioni). I partecipanti, individuati attraverso gli enti di normazione nazionali, ricevono per tempo il metodo in fase di sviluppo in modo da potersi esercitare prima di prendere parte alla prova (si potrebbe definire come una sorta di "addestramento").

Nella scelta dei partecipanti ad una prova interlaboratorio non si includono solo laboratori con grande esperienza sulla tecnica analitica impiegata, ma piuttosto laboratori che regolarmente eseguono misure sui prodotti petroliferi, cercando così di ottenere una precisione che sia applicabile in condizioni "normali".

I campioni sono preparati in modo da coprire il campo di applicazione ipotizzato per il metodo di prova. Si definiscono quindi i livelli di concentrazione dell'analita e le caratteristiche delle matrici in cui è necessario misurare l'elemento di interesse, valutando anche eventuali effetti di interferenza dovuti, ad esempio, alla presenza di biocombustibili. È inoltre fondamentale garantire l'omogeneità e la stabilità dei campioni per tutta la durata della prova interlaboratorio.

Una volta preparati, i campioni vengono codificati attraverso un sistema di "blind coding" (ad esempio attraverso un codice a tre cifre) che impedisce ai partecipanti di identificare le caratteristiche del prodotto, ed infine spediti insieme ad un protocollo che ne riporta le modalità di conservazione e definisce le tempistiche per completare le analisi.

Ogni laboratorio fa analizzare i campioni dallo stesso operatore (due misure indipendenti su ciascun campione) per permettere il calcolo della ripetibilità del metodo.

I partecipanti sono tenuti ad informare l'organizzatore su qualsiasi problema riscontrato durante la prova e su eventuali scostamenti dal metodo di prova.

L'elaborazione dei risultati viene eseguita con il programma "D2PP", sviluppato dall'ASTM, che permette di effettuare i trattamenti statistici richiesti dalla EN ISO 4259 ed ottenere così i dati di precisione espressi come ripetibilità (r) e riproducibilità (R) con un livello di confidenza del 95%.

I risultati vengono esaminati per verificare la presenza di dati anomali,





risultati particolarmente dispersi o risultati troppo distanti dalla media generale, applicando metodi statistici specifici. I risultati anomali vengono scartati e l'esame viene quindi ripetuto fino alla loro completa eliminazione.

La precisione di un metodo è il grado di accordo fra risultati analitici ottenuti in condizioni prefissate. La ripetibilità è definita come la massima differenza accettabile tra due risultati ottenuti sullo stesso campione nelle condizioni di minima variabilità (stesso operatore, strumento, laboratorio); l'intervallo di tempo tra le due misure deve essere ridotto al minimo. La riproducibilità è invece definita come la massima differenza accettabile tra due risultati ottenuti sullo stesso campione nelle condizioni di massima variabilità (differenti operatori, strumenti, laboratori). La definizione della riproducibilità di un metodo è determinante per la valutazione della conformità dei prodotti a requisiti tecnici e di legge. L'adozione di un livello di confidenza del 95% porta ad avere una situazione tale per cui in 5 casi su 100 (quindi in 1 caso su 20) due risultati possono collocarsi al di fuori della ripetibilità (o riproducibilità).

Poiché vengono analizzati più campioni con valori della caratteristica distribuiti in un intervallo, si valuta quale equazione descrive meglio l'andamento della precisione in tutto l'intervallo considerato:

- Costante: $R = k$
- Lineare: $R = aX + b$
- Potenza: $R = aX^b + b$

dove X è la media delle due misure da confrontare.

Esempio 1

Determinazione del contenuto di zolfo nel gasolio per autotrazione mediante WDXRF (EN ISO 20884) [2]. Verifica della condizione di ripetibilità di due misure:

- Risultato 1: 13,5 mg/kg
- Risultato 2: 16,5 mg/kg
- Media (X): 15,0 mg/kg
- Differenza: 3,0 mg/kg

L'equazione di ripetibilità riportata nel metodo è: $r = 1,7 + 0,0248 X$.

Sostituendo la media (X) nell'equazione precedente si ottiene un valore di ripetibilità di 2,1 mg/kg (differenza massima accettabile tra i due risultati), che confrontato con la differenza (3,0 mg/kg) mostra come le due misure non sono in ripetibilità.

Il campo di applicazione del metodo può essere definito tenendo conto dei dati di precisione e delle caratteristiche dei campioni (livelli e matrici) distribuiti durante la prova interlaboratorio.

Il limite inferiore del campo di applicazione è legato alla precisione del metodo. Il valore ottenuto deve comunque essere maggiore o uguale al livello più basso misurato nel corso della prova interlaboratorio.

Esempio 2

Determinazione del limite inferiore del campo di applicazione del metodo EN ISO 20884 [2].

L'equazione di riproducibilità del metodo è: $R = 1,9 + 0,1201 X$.

Il limite inferiore (X) si ricava attraverso l'equazione: $X = 2R = 2(1,9 + 0,1201 X)$; $X = 5,0$ mg/kg.

Nei paragrafi successivi sono riportati due lavori svolti dal WG 27 nel corso degli ultimi due anni.

Determinazione del manganese nella benzina

Il metilciclopentadienil-tricarbonil-manganese (MMT) è un additivo organometallico di manganese di formula $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ utilizzato come agente antidetonante in grado di aumentare il numero di ottano delle benzine.

La Direttiva 2009/30/CE, che verrà recepita entro fine anno, ha introdotto un limite massimo per il tenore di MMT nei combustibili pari a 6 mg/l di manganese a decorrere dal 1° gennaio 2011, che successivamente verrà abbassato a 2 mg/l a partire dal 1° gennaio 2014. È importante osservare come la Direttiva parli di combustibili in generale: ne consegue che questi limiti entreranno a far parte delle future specifiche della benzina (EN 228) e del gasolio per motori diesel (EN 590) in qualità di parametri ambientali.

Gli unici due metodi di prova attualmente disponibili per la determinazione del manganese nella benzina sono l'IP 455/01 e l'ASTM D3831-01. In entrambi i metodi, che a tutti gli effetti sono equivalenti, la determinazione del manganese, presente sotto forma di MMT, viene effettuata mediante spettrometria di assorbimento atomico in fiamma. Nonostante il campo di applicazione sia molto esteso (da 0,25 mg/l a 40 mg/l di manganese), la precisione dei due metodi risulta del tutto insoddisfacente quando il manganese viene determinato a concentrazioni inferiori a 10 mg/l.

Il WG 21 ha quindi incaricato il WG 27 di sviluppare uno o più metodi di prova per la determinazione del manganese nelle benzine con una adeguata precisione intorno ai limiti fissati dalla nuova Direttiva.

Il WG 27 ha deciso di sviluppare due metodi basati rispettivamente sulla spettrometria di assorbimento atomico in fiamma (AAS) [3] e sulla spettrometria di emissione atomica con plasma accoppiato induttiva-

mente (ICP OES) [4]. Queste due tecniche analitiche sono attualmente le più diffuse tra i laboratori europei per determinare gli elementi in traccia nei combustibili.

Dopo lo studio di fattibilità, il WG 27 ha avviato nel mese di febbraio la prova interlaboratorio coinvolgendo 13 laboratori per l'AAS e 20 laboratori per l'ICP. Ciascun laboratorio ha ricevuto 9 campioni, contenuti da 0,5 mg/l a 8 mg/l di manganese. Nella prova sono state incluse anche benzine contenenti composti ossigenati, come etanolo ed etere *terz*-butilico (contenuto di ossigeno massimo 3,7% m/m), al fine di traggare i limiti imposti dalle Direttive sull'utilizzo dei biocombustibili.

I risultati della prova hanno messo in evidenza l'assenza di interferenza dovuta alla presenza di composti ossigenati. Non è inoltre presente errore sistematico tra le due tecniche analitiche. Le precisioni ottenute sono simili, con un valore di riproducibilità a 6 mg/l pari a circa 1,5 mg/l ed un limite inferiore, per il campo di applicazione, pari a circa 2 mg/l. Entrambi i metodi sono stati inviati alla fase di inchiesta pubblica e nel corso del prossimo biennio verranno aggiornati al fine di soddisfare il limite più basso di 2 mg/l.

Determinazione dello zolfo nei combustibili per autotrazione

Lo zolfo è responsabile della disattivazione dei sistemi catalitici impiegati per abbattere le emissioni inquinanti prodotte dai motori a combustione interna, nonché contribuisce ad incrementare le deposizioni acide.

Il WG 27 si è occupato dell'aggiornamento e dello sviluppo di nuovi metodi internazionali per la determinazione del contenuto di zolfo nei combustibili per autotrazione. Il lavoro è stato svolto sotto la giurisdizione dell'ISO/TC 28 ed ha coinvolto 55 laboratori di tre continenti.

Il lavoro è stato così suddiviso:

- verifica dell'applicabilità dei metodi EN ISO 20846 (UVF) [5] e EN ISO

20884 (WDXRF) [2] 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);

- verifica della precisione di strumenti WDXRF monocromatici ed eventuale inclusione nella EN ISO 20884 [2];

- sviluppo di un nuovo metodo basato su strumenti EDXRF ad alte prestazioni (ISO DIS 13032) [6].

È importante ricordare che a livello europeo il contenuto massimo di zolfo nei combustibili per autotrazione è fissato a 10 mg/kg (Direttiva 2003/17).

Nel caso dei metodi EN ISO 20846 e EN ISO 20884 l'interferenza dei composti ossigenati è trascurabile (punto particolarmente critico nel caso della tecnica WDXRF applicata a benzine contenenti il 10% (V/V) di etanolo). La precisione e l'accuratezza dei metodi rimangono invariate ed è quindi stato possibile estenderne il campo di applicazione. Nel caso del metodo basato sulla tecnica UVF è stata valutata anche l'interferenza di composti tipo "cetane improver", come il 2-etilesilnitrito (2-EHN), utilizzati per favorire la tendenza dei combustibili diesel all'autoaccensione aumentandone così il numero di cetano. Nel metodo è quindi stata aggiunta una nota che sottolinea come alte concentrazioni (~2000 mg/kg) di questi composti possono dare origine ad una leggera sovrastima non quantificabile (interferenza degli ossidi di azoto sulla misura della fluorescenza della SO₂).

Anche per gli strumenti WDXRF monocromatici l'interferenza dei composti ossigenati è trascurabile. La precisione di questi strumenti è simile a quella degli strumenti ad alta potenza ed è quindi stato possibile includerli nella revisione della EN ISO 20884 (campo di applicazione 5 mg/kg - 60 mg/kg).

Infine, per il metodo ISO DIS 13032, sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di definire un campo di applicazione compreso tra 8 mg/kg e 50 mg/kg di zolfo.

Bibliografia

- | | |
|---|---|
| [1] EN ISO 4259:2006, Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test. | [4] prEN 16136, Automotive fuels - Determination of manganese content in unleaded petrol - Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) method. |
| [2] prEN ISO 20884, Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. | [5] prEN ISO 20846, Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method. |
| [3] prEN 16135, Automotive fuels - Determination of manganese content in unleaded petrol - Flame atomic absorption spectrometric method (AAS). | [6] ISO/DIS 13032, Petroleum products - Determination of low sulfur content of automotive fuels - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. |

ABSTRACT

Trace Elements in Automotive Fuels

The paper describes the procedure followed to develop new European (CEN) and/or International (ISO) test methods for the determination of trace elements in biofuels and in automotive fuels.