

# Determinazione degli odorizzanti nel GPL

Paola COMOTTI  
SSC

Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi

18 marzo 2010

ENI R&M

San Donato Milanese

---

Stazione sperimentale per i Combustibili



# NORMAZIONE E REGOLAZIONE



La sicurezza di utilizzo dei gas impiegati negli “usi domestici e simili” viene regolamentata dalla Legge 1083/71 e dalle pertinenti norme tecniche UNI elaborate dal CIG (Comitato Italiano Gas)

Il gas, se non ha un odore proprio superiore a  $2\Delta$ , deve essere odorizzante mediante l’aggiunta di un odorizzante



L'AEEG (Autorità per l'Energia Elettrica ed il Gas)  
ha emanato Delibere che regolamentano i vari aspetti legati al  
trasporto e alla distribuzione di gas  
nonché disposto controlli finalizzati a garantire  
“la sicurezza e la continuità del servizio”

Tra i parametri monitorati da AEEG per garantire  
“la sicurezza e la continuità del servizio rientrano:  
il controllo della concentrazione dell'odorizzante presente nel gas  
il controllo della determinazione del potere calorifico del gas



Nella Norma UNI 7133  
vengono riportati gli odorizzanti attualmente utilizzati per ciascuna  
tipologia di gas distribuito e le concentrazioni che permettono  
all'utente finale di percepire l'odore del gas in caso di dispersione  
dello stesso

Per il GPL l'odorizzante riportato in UNI 7133  
è costituito da una miscela ternaria di mercaptani  
composta per il

75% circa da t-butilmercaptano (TBM),  
16% circa da isopropilmercaptano (IPM)  
8% circa da n-propilmercaptano (NPM)



# CRONOLOGIA PIOG2 (Prova Interlaboratorio Odorizzanti nel Gas)

2004

- CIG inizia la revisione della norma UNI 7133 relativa agli odorizzanti utilizzati per i gas distribuiti per gli “usi domestici e similari”

2006

- UNICHIM, su richiesta e in collaborazione con CIG, organizza la Prova Interlaboratorio PLOG1 “Determinazione dell’odorizzante nel Gas Naturale e nel GPL”



2007

- I risultati relativi alla concentrazione di odorizzante nel GPL pervenuti dalla PIOG1 risultano troppo dispersi e non permettono di definire una precisione globale
- UNICHIM e il GdL CIG ravvisano la necessità di avere un metodo ad hoc per la determinazione dell'odorizzante nel GPL
- UNICHIM costituisce il Gruppo di Lavoro "GPL"

2008

- Il GdL "GPL" UNICHIM elabora la bozza del metodo per l'analisi gascromatografica dell'odorizzante nella fase gassosa del GPL; successivamente stende il protocollo di esecuzione della Prova Interlaboratorio PIOG2



2008

- UNICHIM nomina un gruppo ristretto “Gruppo Esperti” che organizza e segue lo svolgimento della PIOG2

2009

- Da marzo a novembre 2009 i Laboratori di Prova effettuano operativamente le analisi per la Prova Interlaboratorio PIOG2

2010

- Elaborazione dati pervenuti



# Metodo per la determinazione dell'odorizzante nel GPL in fase gassosa

Metodo utilizzabile per GPL:

- campionati in fase gassosa
- campionati in fase liquida e successivamente vaporizzati prima della loro introduzione nel gascromatografo

Tecnica analitica: gascromatografia

Procedura A: Rivelatore a fotometria di fiamma (FPD)

Rivelatore a fotometria di fiamma pulsata (pFPD)

Procedura B: Rivelatore a microtermoconducibilita` ( $\mu$ TCD)



- Unità di misura della concentrazione di ogni singolo componente della miscela odorizzante: mg/Sm<sup>3</sup>

- Curva di taratura: utilizza 4 materiali di riferimento contenenti l'odorizzante (miscela di mercaptani) dove ogni componente della miscela odorizzante ha concentrazione definita ed è disperso in propano liquido

La Prova Interlaboratorio PLOG2 ha lo scopo di completare il metodo determinando la precisione secondo UNI EN ISO 4259



# TIPOLOGIA DEI CAMPIONI

## Campioni per Prova Interlaboratorio PLOG2

miscela di odorizzante (circa 75% TBM, 16% IPM, 8%NPM) in concentrazioni differenti disperse in matrice di propano liquido

## Bianco GPL per Prova Interlaboratorio PLOG2

campione sintetico di GPL genericamente rappresentativo della composizione del GPL commerciale per la verifica delle eventuali interferenze sulla risposta dei rivelatori



# DISTRIBUZIONE CAMPIONI

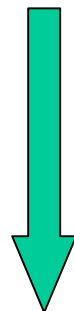
I campioni di prova sono:

- contenuti allo stato liquido in bombole
- raggruppati in 2 SET (A e B) costituiti da 7 bombole ciascuno

Composizione ciascun SET: 1 campione BIANCO GPL  
6 campioni a differente contenuto  
di miscela odorizzante in matrice  
di propano liquido



I due SET A e B di campioni di prova vengono passati  
“in staffetta” da un Laboratorio di Prova ad un altro

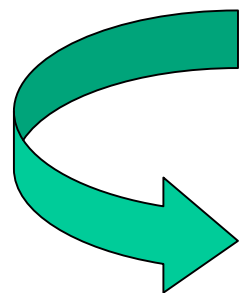


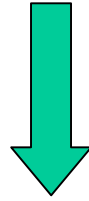
**Necessità**

di organizzare la movimentazione dei SET di prova

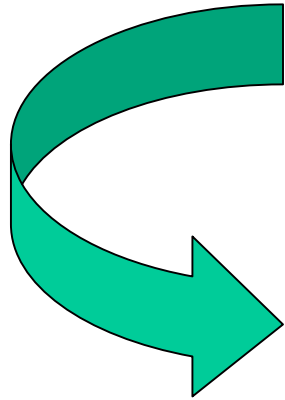
rispetto del periodo concordato per la  
permanenza del SET presso il Laboratorio

rispetto dei tempi concessi per l'esecuzione della Prova  
(15 giorni)

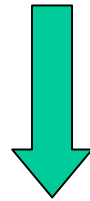




Necessità di valutare l'eventuale decadimento e/o  
alterazione dei campioni di prova



Analisi di ciascun campione di prova  
da parte del fornitore



prima dell'inizio e subito dopo la conclusione della  
Prova Interlaboratorio

# Puntualizzazioni operative

Durante la Prova Interlaboratorio viene utilizzato un vaporizzatore dato in dotazione a ciascuno dei due SET A e B

Ciascun Laboratorio deve disporre di materiali di riferimento propri

I materiali di riferimento, dispersi in fase liquida, devono essere vaporizzati prima dell'esecuzione della curva di taratura

Le analisi (secondo bozza di metodo UNICHIM) devono essere effettuate dopo vaporizzazione dei campioni di prova



# Trasmissione risultati

Ai Laboratori viene chiesta la consegna di due distinti risultati per ognuno dei 3 componenti (TBM, IPM, NPM) della miscela odorizzante per tutti i campioni di ciascun SET di prova

Vengono richiesti ai Laboratori commenti ed eventuali deviazioni dal metodo di prova



# LABORATORI PARTECIPANTI

## PIOG2

API	Raffineria di Falconara
Costiero Gas Livorno	Livorno
CPL Concordia	Concordia sulla Secchia (MO)
Enia	Reggio Emilia
ENI R&M	San Donato Milanese (MI)
ENI R&M	Sannazzaro dei Burgundi (PV)
Italgas	Asti
Saras	Sarroch (CA)
Sarpom	Trecate (NO)
SSC	San Donato Milanese (MI)

---

Stazione sperimentale per i Combustibili



# MODALITA' DI CODIFICA DEI RISULTATI

Codici identificativi Laboratori

18	23	32	40	45	51	54	66	78	87
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Codici identificativi Rivelatori

a	b	c	d
FPD/pFPD	$\mu$ TCD	ECD	AED

Codici identificativi SET

A	B
---	---

Es. b23A

Rivelatore  $\mu$ TCD +Lab 23+SET A



# Serie di dati disponibili

Totale: 24

Totale SET A : 12

Totale SET B : 12

Totale (SET A + SET B) per rivelatore FPD/pFPD: 11

Totale (SET A + SET B) per rivelatore  $\mu$ TCD: 8

Totale (SET A + SET B) per rivelatore ECD: 4

Totale (SET A) per rivelatore AED: 1



# Serie Dati pervenute

Serie Dati	TOTALI	FPD/pFPD	$\mu$ TCD	ECD	AED
SET A + SET B	24	11	8	4	1
SET A	12	5	4	2	1
SET B	12	6	4	2	
TBM SET A +SET B	24	11	8	4	1
TBM SET A	12	5	4	2	1
TBM SET B	12	6	4	2	1
TBM +IPM+NPM SET A +SET B	18	9	4	4	1
TBM +IPM+NPM SET A	9	4	2	2	1
TBM +IPM+NPM SET B	9	5	2	2	

Stazione sperimentale per i Combustibili



# LABORATORI: distribuzione per rivelatori

	TOTALI	FPD/pFPD	$\mu$ TCD	ECD	AED
LABORATORI	10	6	4	2	1
Laboratori con 1 rivelatore	8	4	2	1	1
Laboratori con 2 differenti rivelatori	1	1	1		
Laboratori con 3 differenti rivelatori	1	1	1	1	



# LABORATORI: distribuzione per serie di dati pervenute

	TOTALI	SET A + SET B	SET A	SET B
LABORATORI	10	8	1	1
SET analizzati	2			
Serie dati fornite	24	24	12	12
Laboratori con più serie di dati di ciscun SET da più di 1 rivelatore	2	10	5	5
Laboratori con 1 sola serie di dati da 1 solo SET e da 1 solo rivelatore	2		1	1



# VALUTAZIONE DEI DATI

- Valutazione di un eventuale decadimento di ciascun campione di prova nel corso della PI
- Valutazione grafica, per ciascun campione di ogni SET, dei risultati forniti dai laboratori di prova in ordine temporale di esecuzione della PI
- Individuazione di campioni che hanno subito un decadimento
- Raggruppamento grafico dei risultati di ciascun campione suddivisi per tipo di rivelatore e successivamente per SET
- Individuazione degli outlier “tecnici”
- Individuazione degli accorpamenti di dati
- Elaborazione statistica secondo UNI EN ISO 4259
- Proposta di precisione



# Concentrazioni teoriche dell'odorizzante nei campioni di prova

	TBM Teorico (mg/Sm <sup>3</sup> )	IPM Teorico (mg/Sm <sup>3</sup> )	NPM Teorico (mg/Sm <sup>3</sup> )	Totale Mix odorizzante (mg/Sm <sup>3</sup> )
Campione 1	13,5	2,9	1,8	18,2
Campione 2	15,0	3,4	2,1	20,5
Campione 3	18,0	4,0	2,0	24,0
Campione 4	11,0	2,4	1,5	14,9
Campione 5	18,0	4,0	2,0	24,0
Campione 6	24,0	5,1	3,2	32,3

Stazione sperimentale per i Combustibili



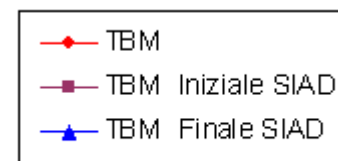
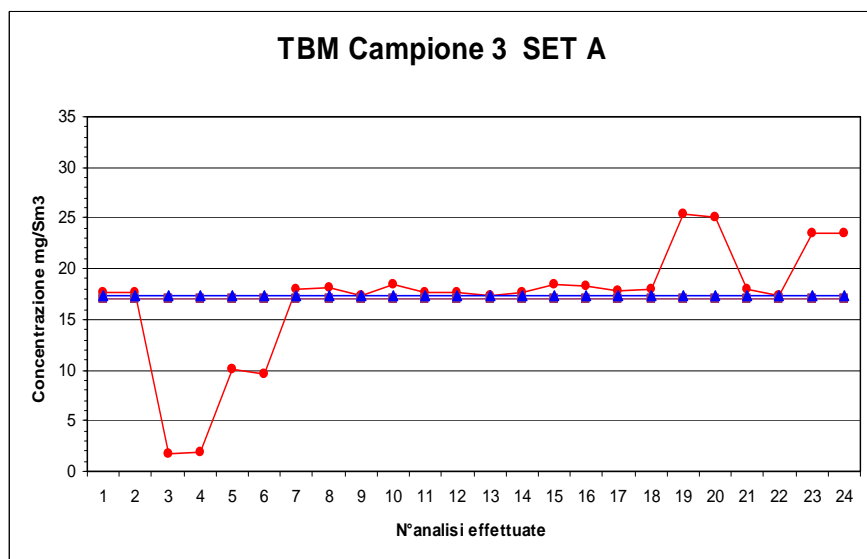
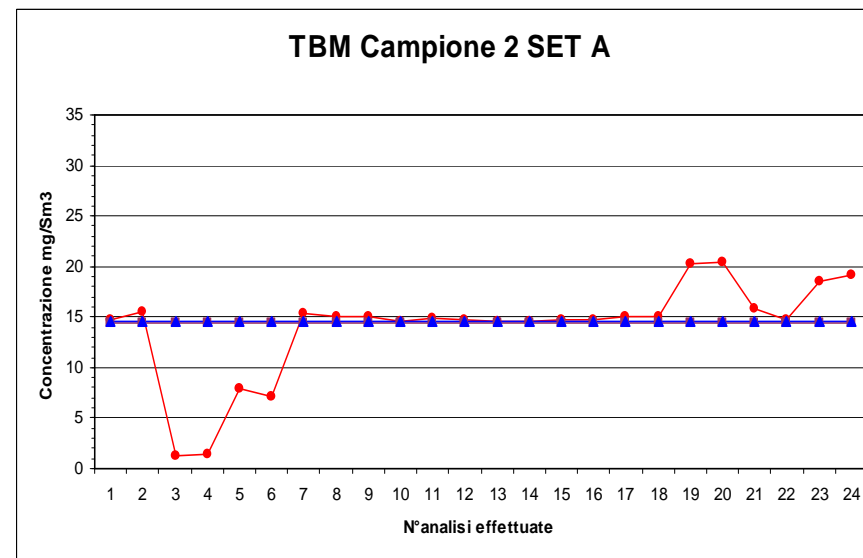
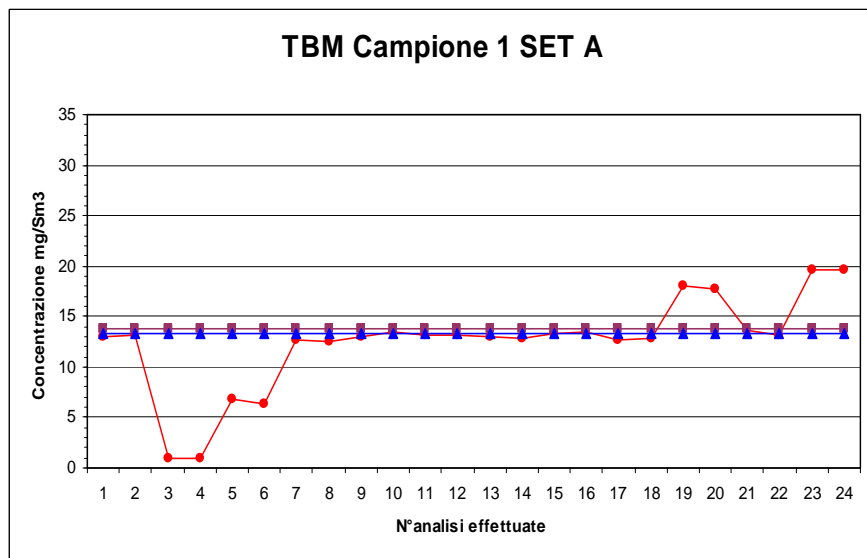
# Concentrazioni “reali” dell’odorizzante nei campioni di prova

	TBM Iniziale (mg/Sm <sup>3</sup> )	TBM Finale (mg/Sm <sup>3</sup> )	IPM Iniziale (mg/Sm <sup>3</sup> )	IPM Finale (mg/Sm <sup>3</sup> )	NPM Iniziale (mg/Sm <sup>3</sup> )	NPM Finale (mg/Sm <sup>3</sup> )
Campione 1A	13,75	13,36	2,85	2,56	1,77	1,29
Campione 1B	14,18	13,71	2,93	2,10	1,78	0,94
Campione 2A	14,45	14,56	3,25	3,31	2,05	2,11
Campione 2B	14,25	15,30	3,23	3,12	1,90	1,67
Campione 3A	16,97	17,28	3,67	3,44	1,90	1,55
Campione 3B	17,63	17,40	3,84	3,20	1,90	1,19
Campione 4A	10,80	10,10	2,33	1,52	1,45	0,46
Campione 4B	10,52	10,52	2,20	2,15	1,43	1,13
Campione 5A	17,44	16,78	3,80	3,41	1,83	1,27
Campione 5B	17,83	17,98	3,94	3,94	2,06	1,77
Campione 6A	24,08	19,77	4,92	2,20	3,00	0,59
Campione 6B	24,16	22,91	5,12	4,76	3,20	3,21

Stazione sperimentale per i Combustibili



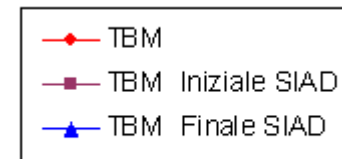
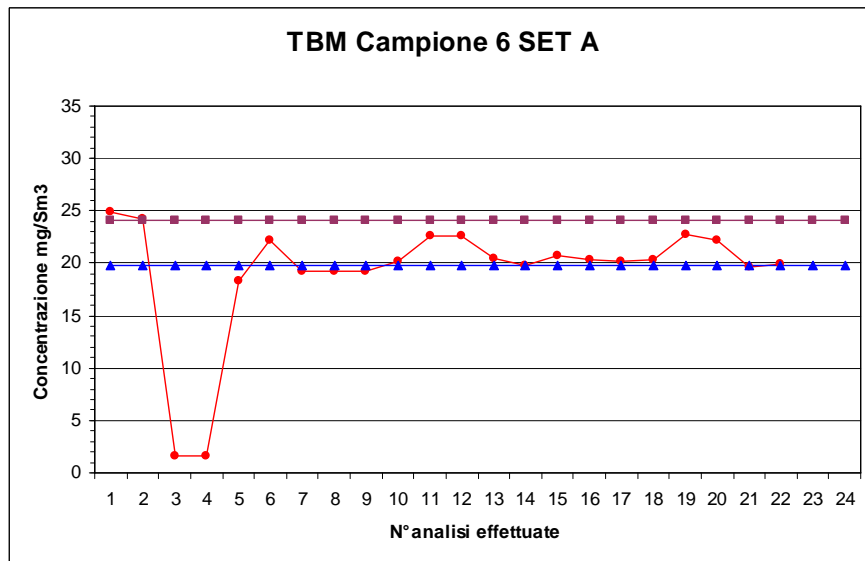
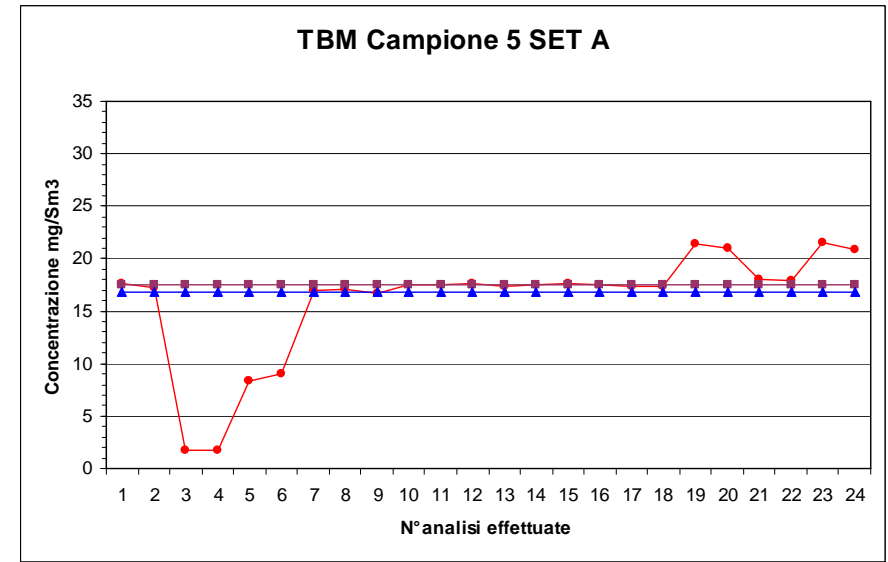
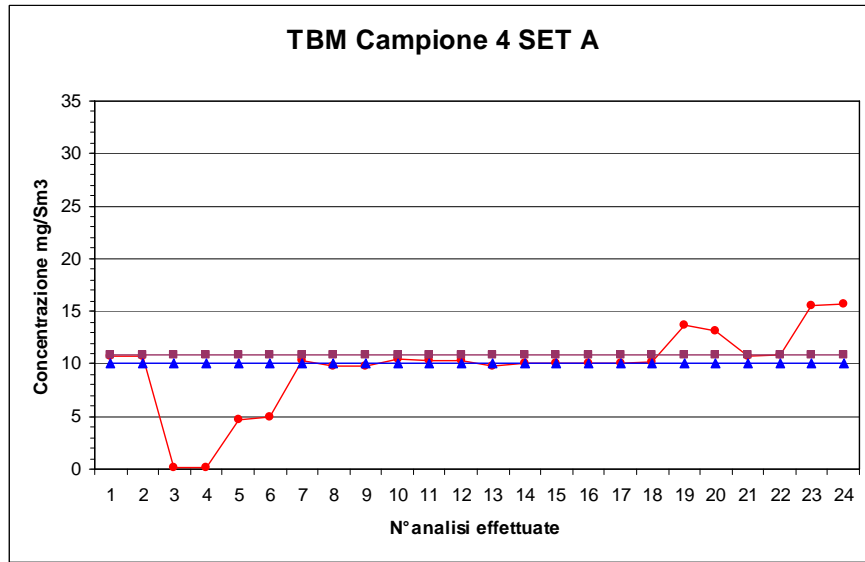
# TBM: verifica stabilità nel tempo SET A 1/2



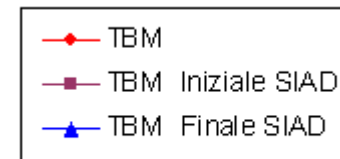
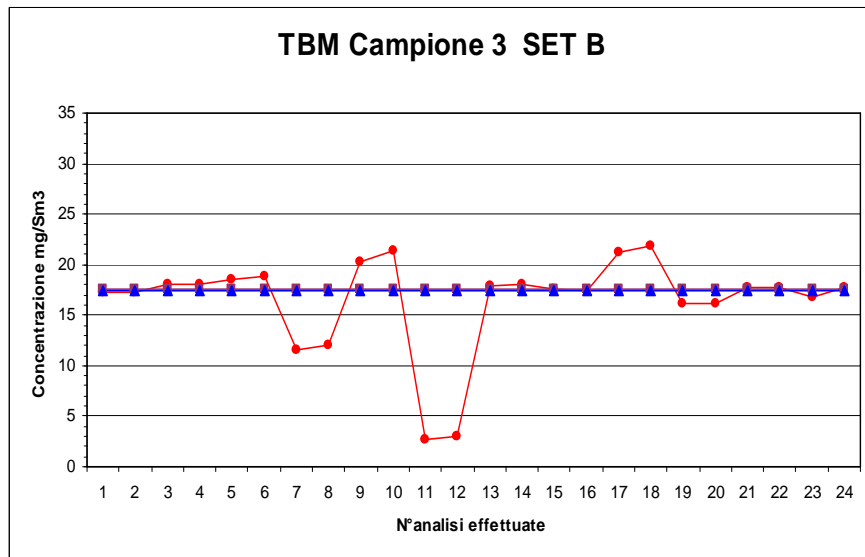
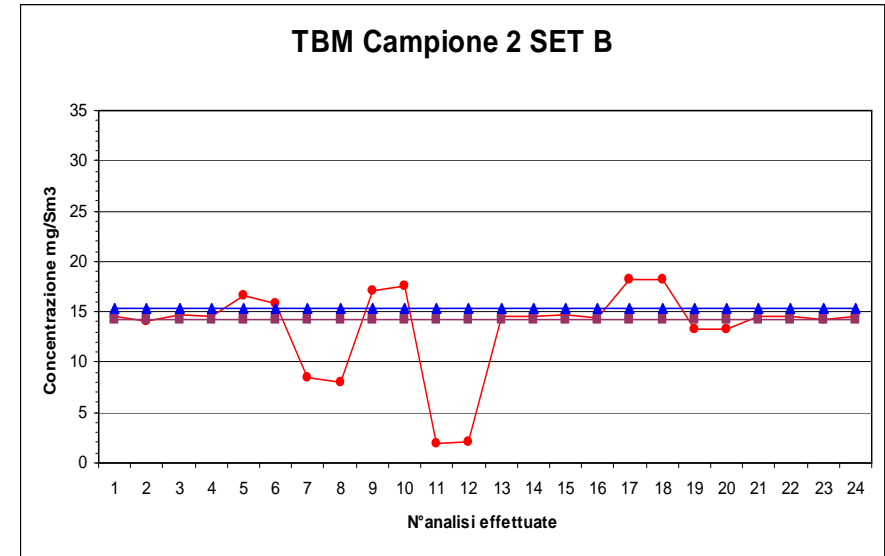
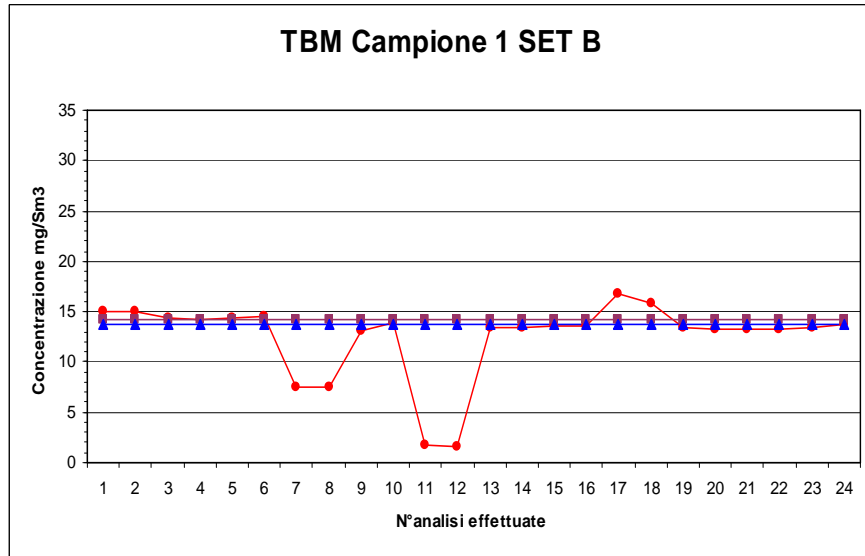
Stazione sperimentale per i Combustibili



# TBM: verifica stabilità nel tempo SET A 2/2



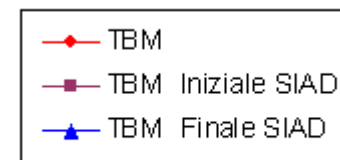
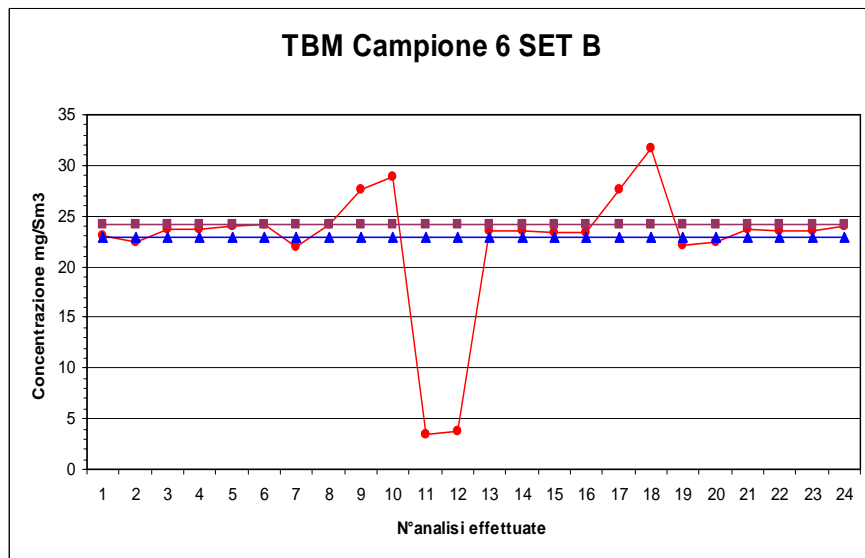
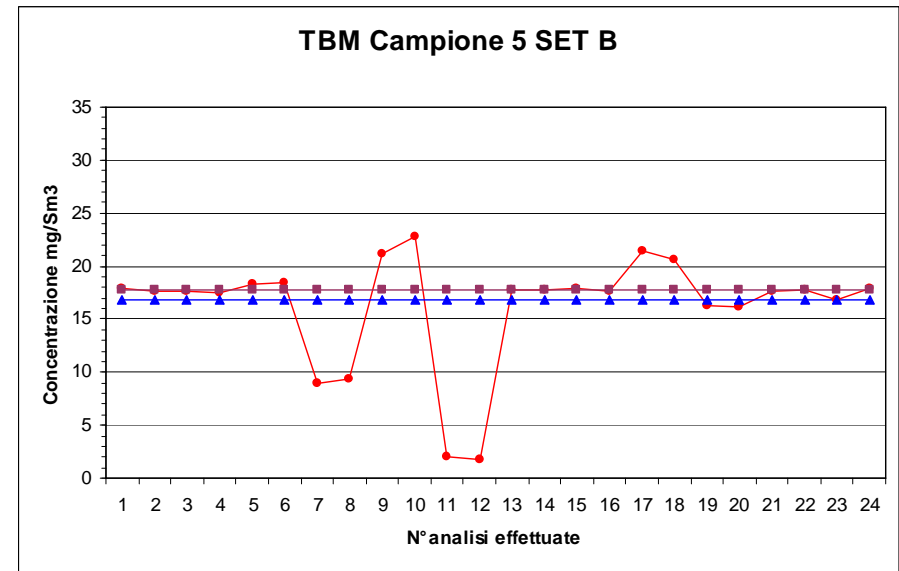
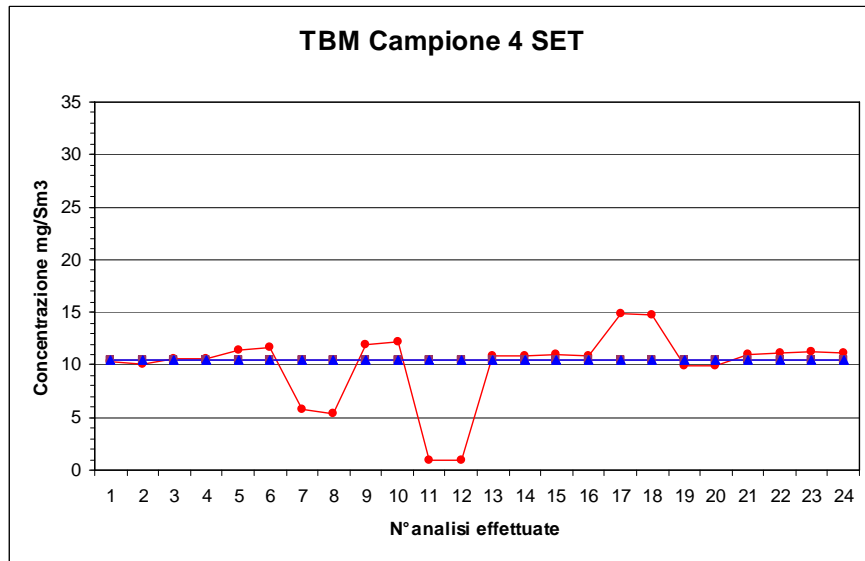
# TBM: verifica stabilità nel tempo SET B 1/2



Stazione sperimentale per i Combustibili



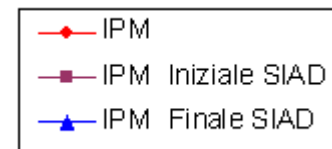
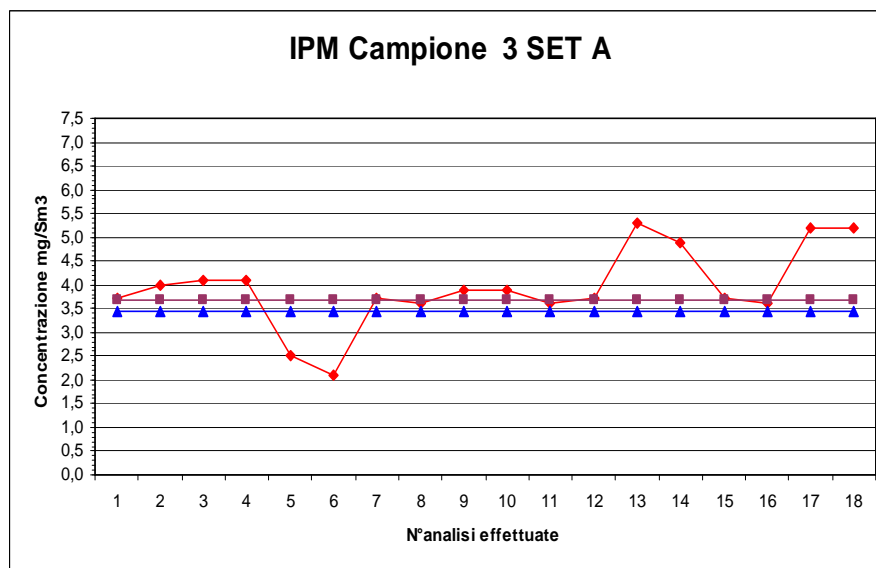
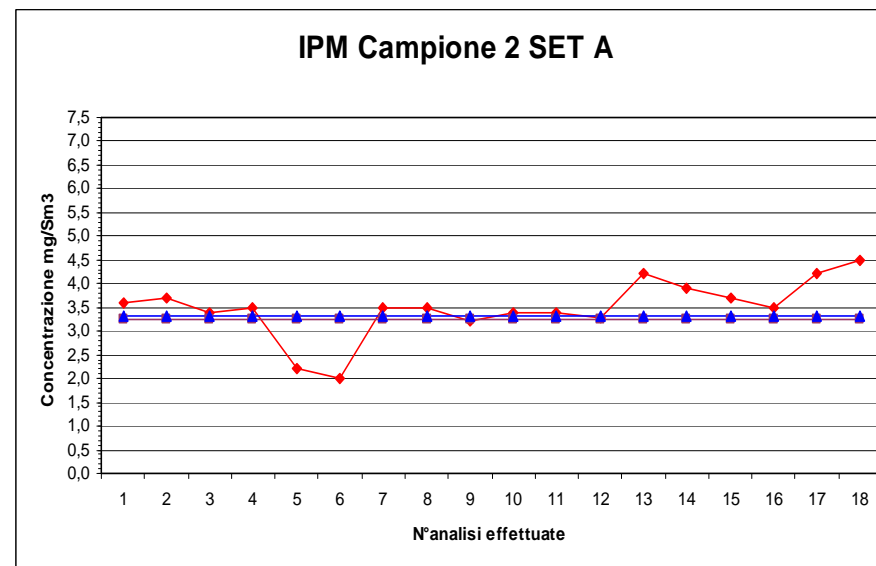
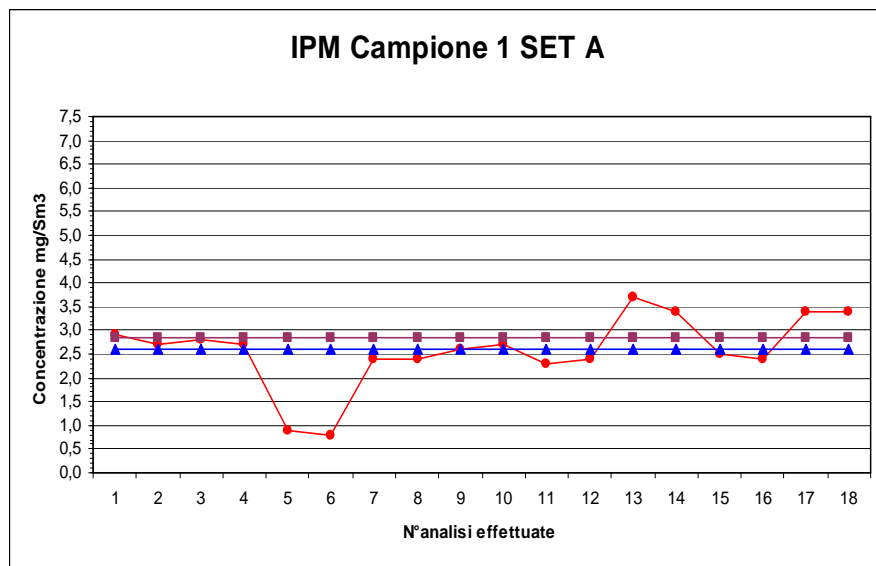
# TBM: verifica stabilità nel tempo SET B 2/2



Stazione sperimentale per i Combustibili



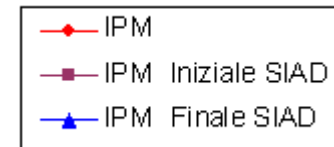
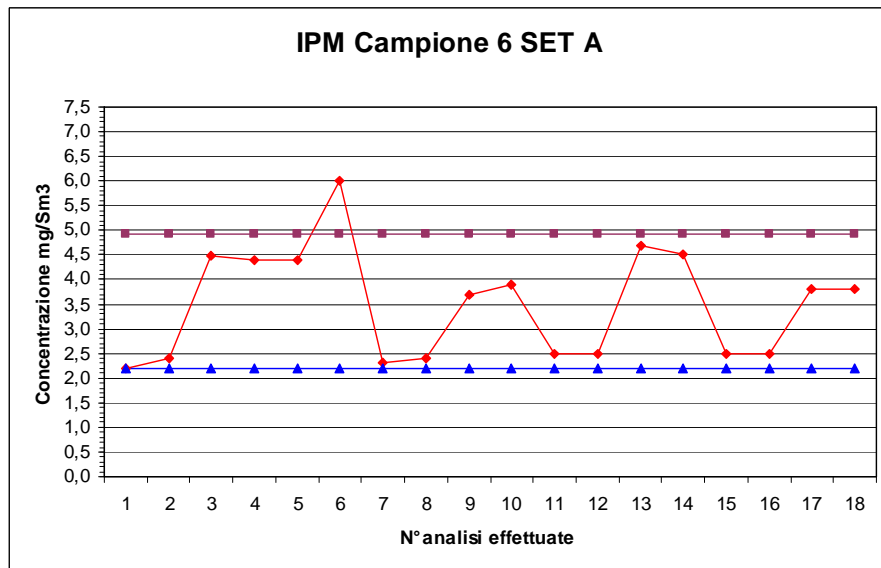
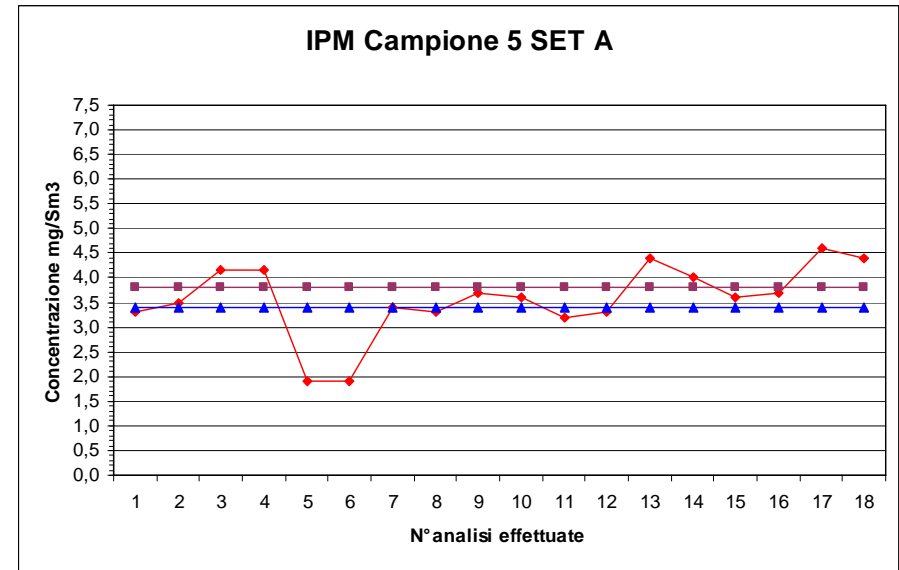
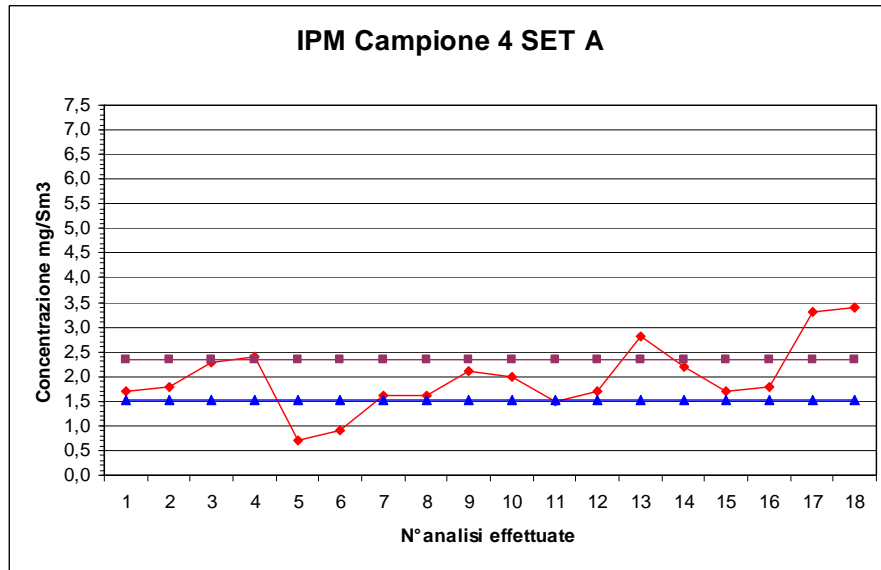
# IPM: verifica stabilità nel tempo SET A 1/2



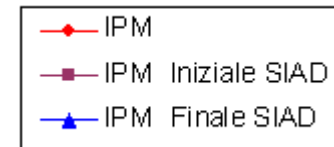
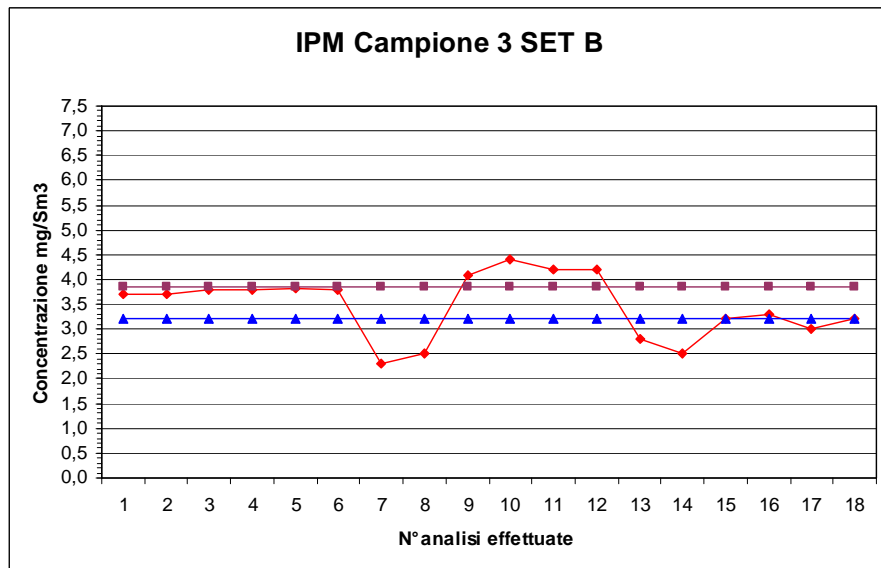
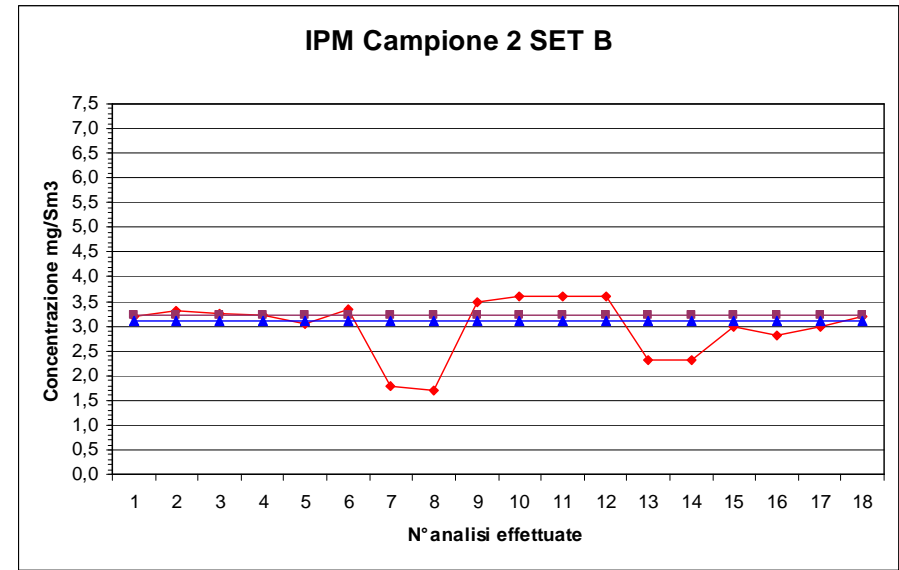
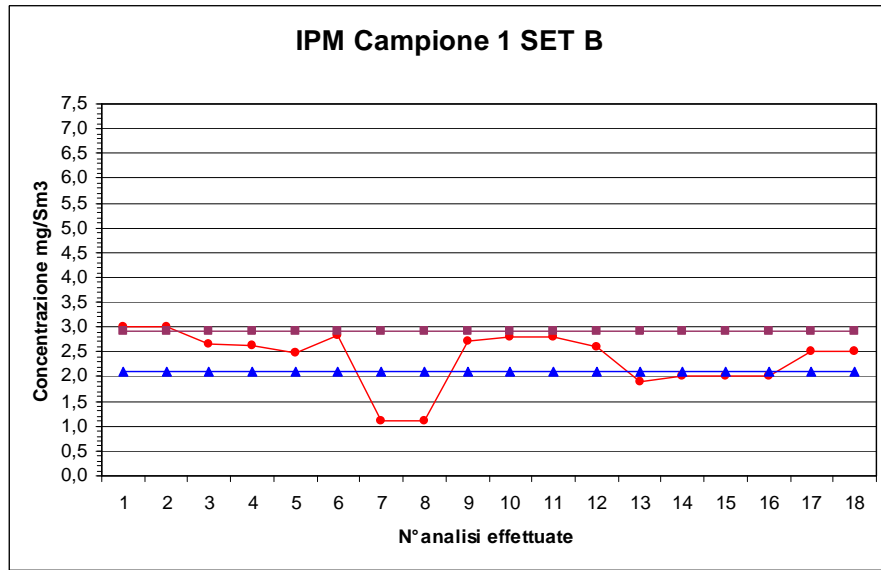
Stazione sperimentale per i Combustibili



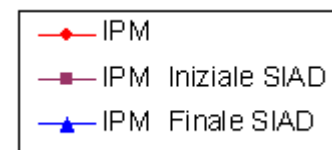
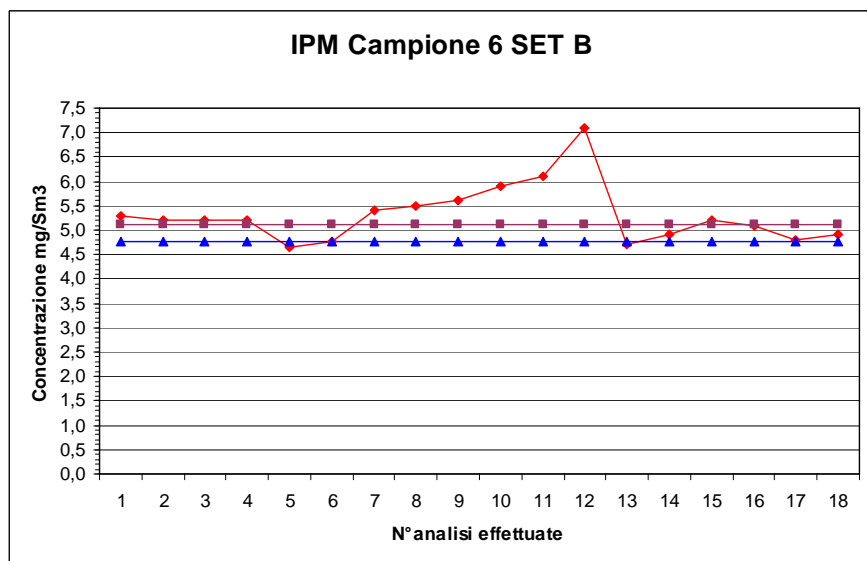
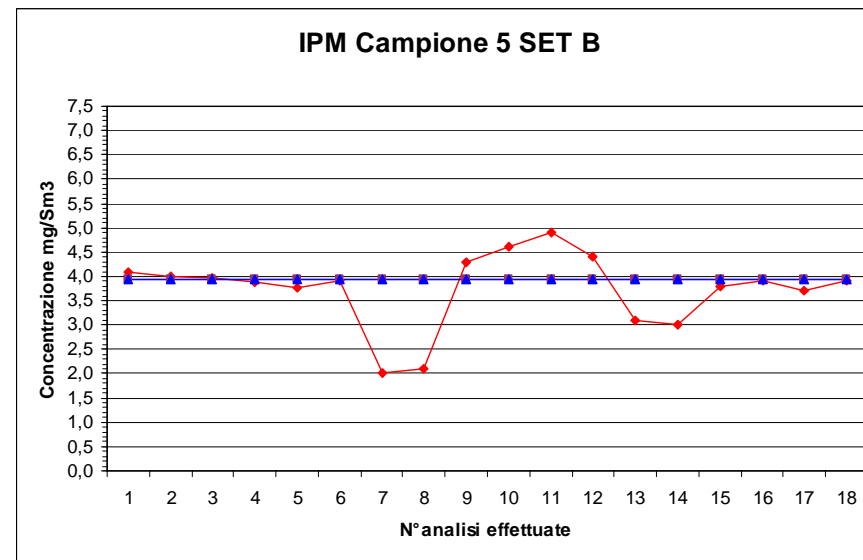
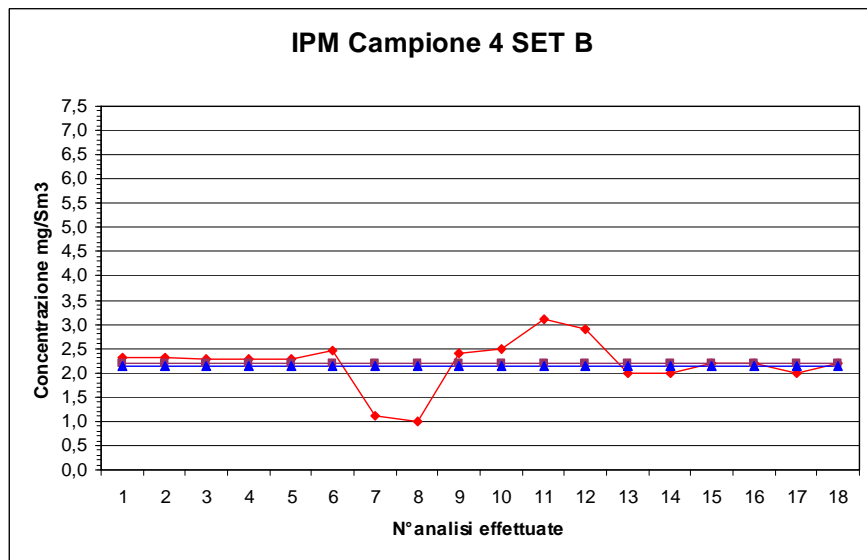
# IPM: verifica stabilità nel tempo SET A 2/2



# IPM: verifica stabilità nel tempo SET B 1/2



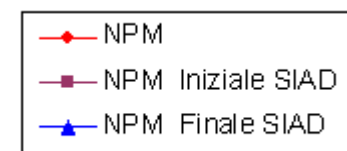
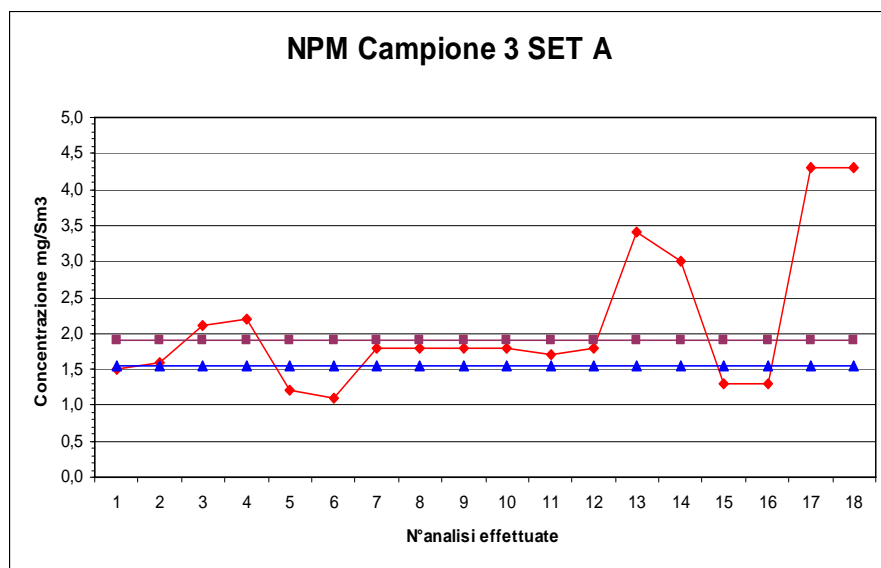
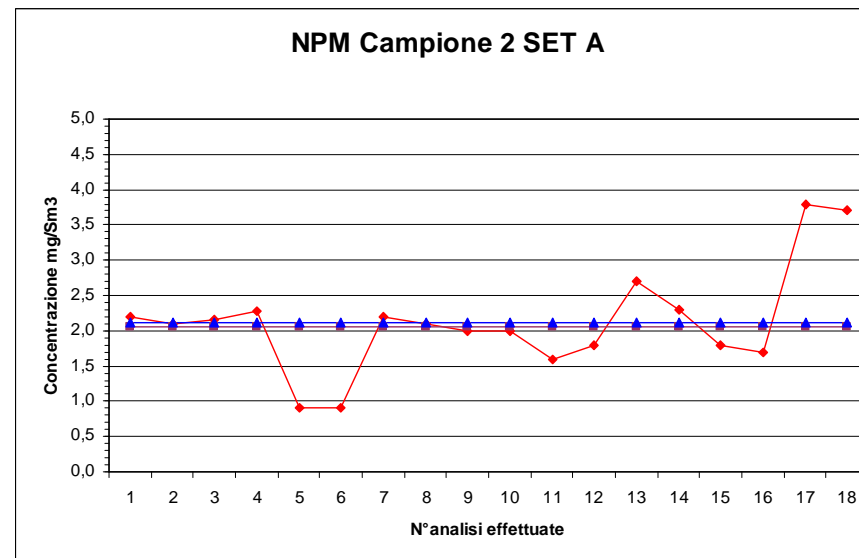
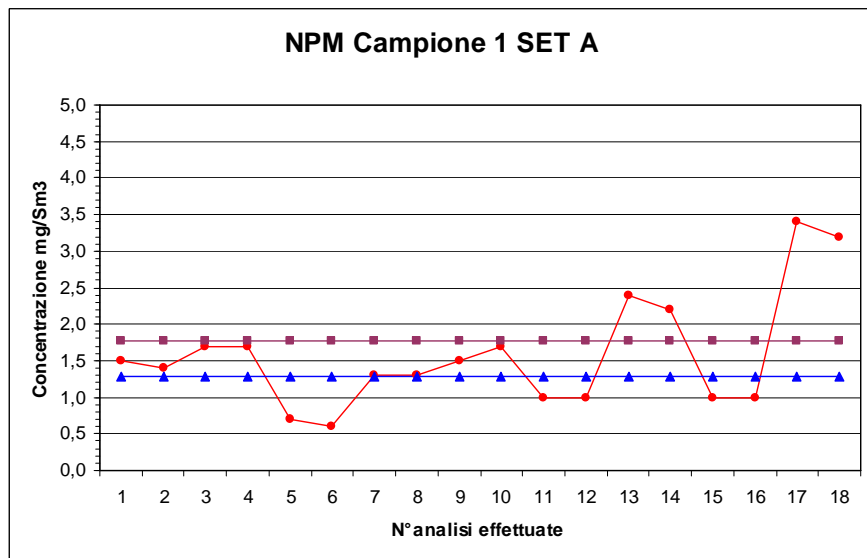
## IPM: verifica stabilità nel tempo SET B 2/2



Stazione sperimentale per i Combustibili



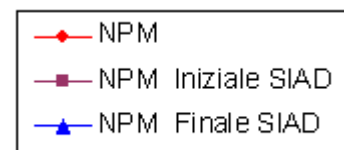
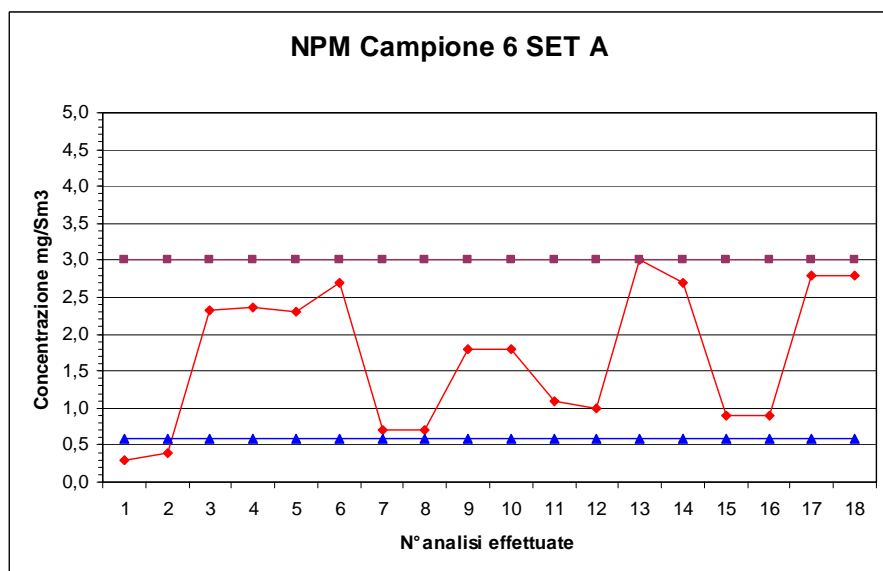
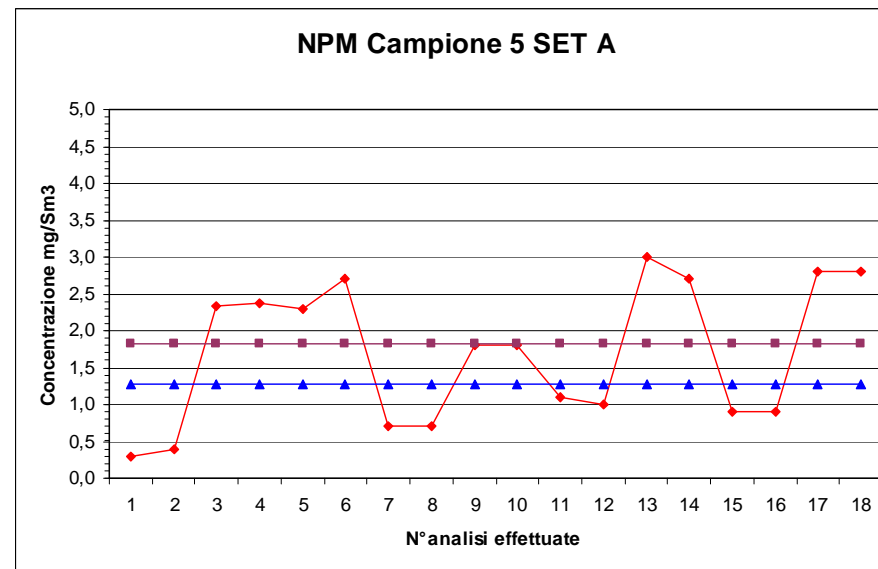
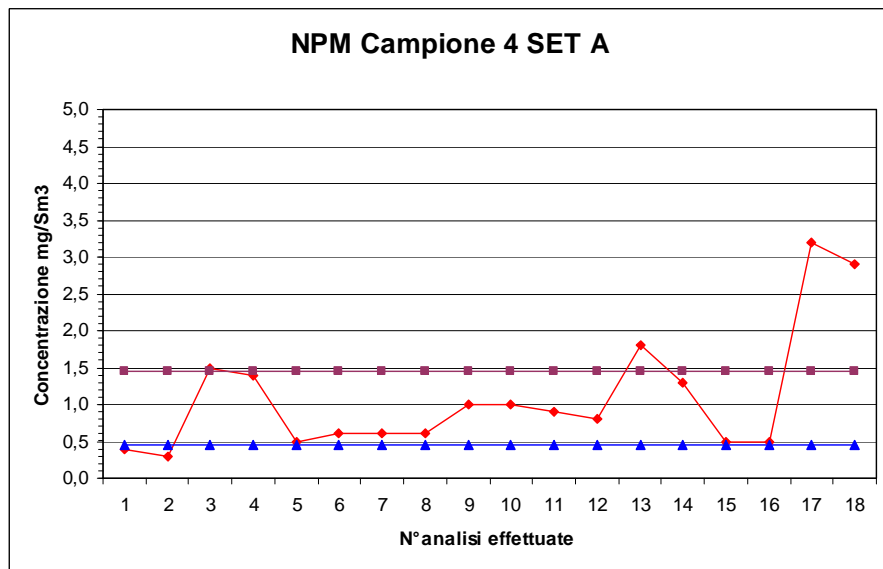
# NPM: verifica stabilità nel tempo SET A 1/2



Stazione sperimentale per i Combustibili



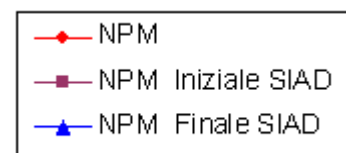
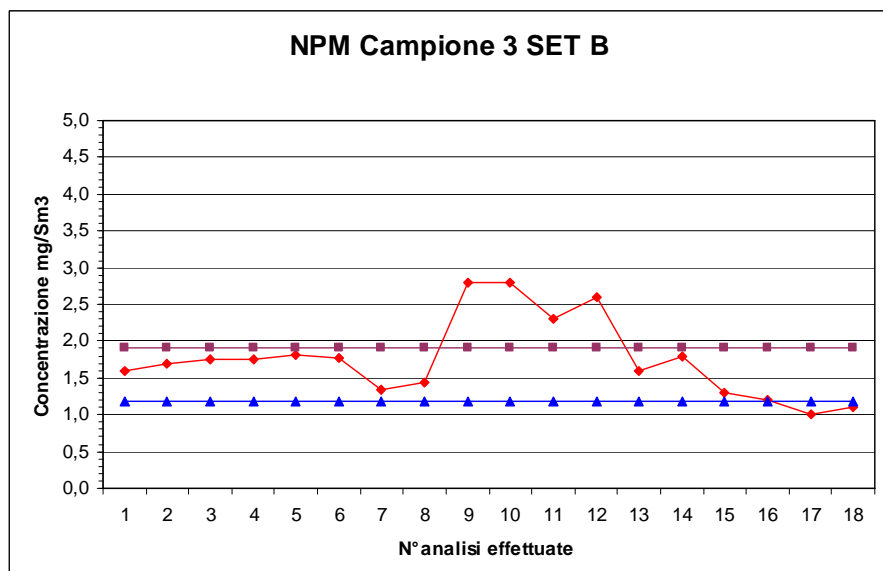
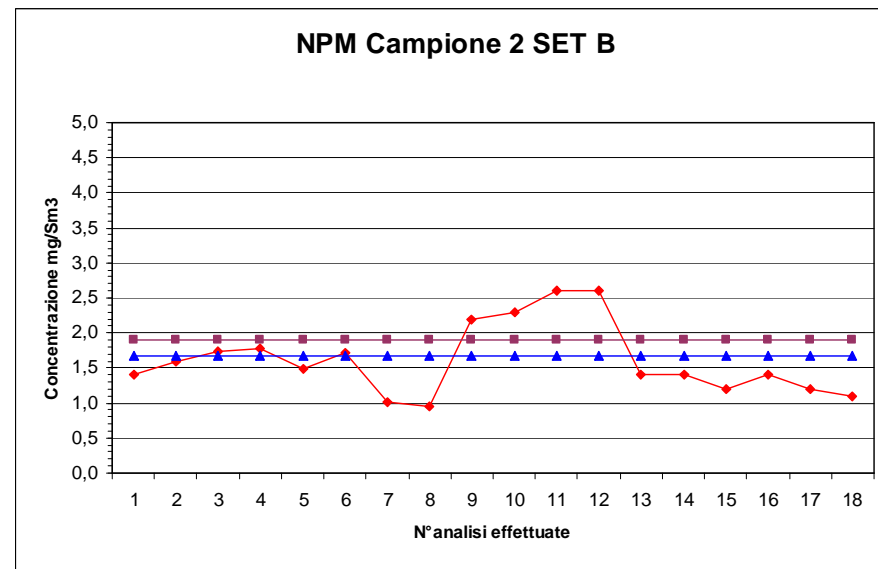
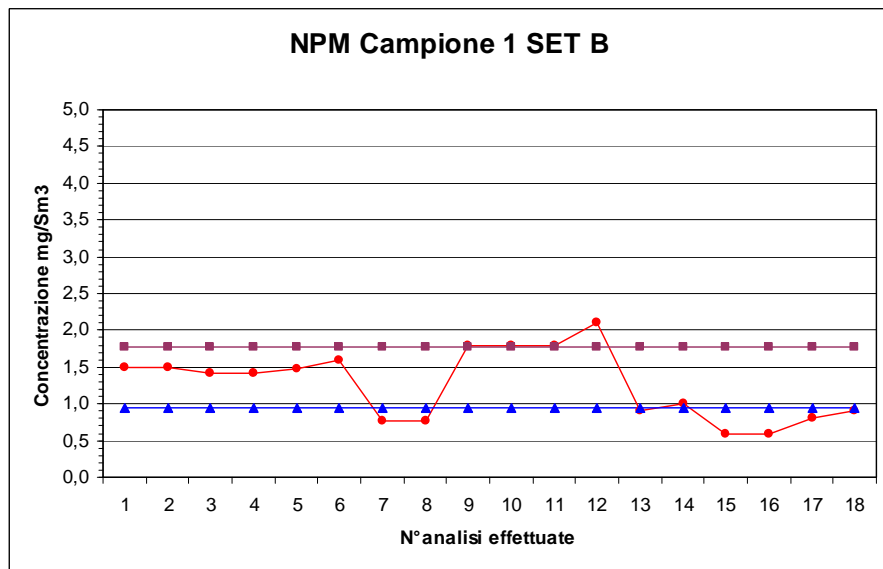
# NPM: verifica stabilità nel tempo SET A 2/2



Stazione sperimentale per i Combustibili



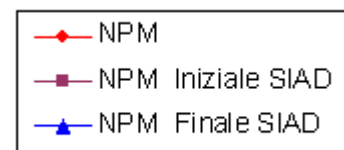
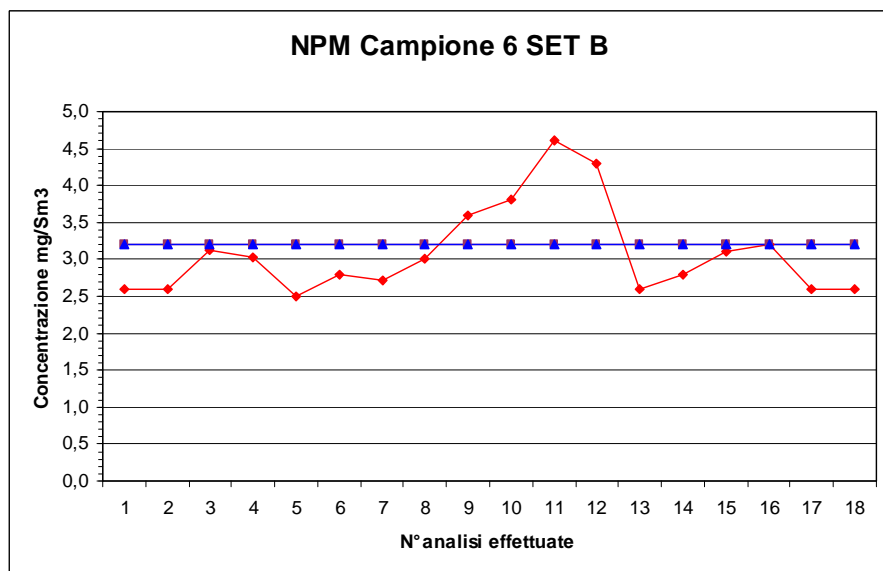
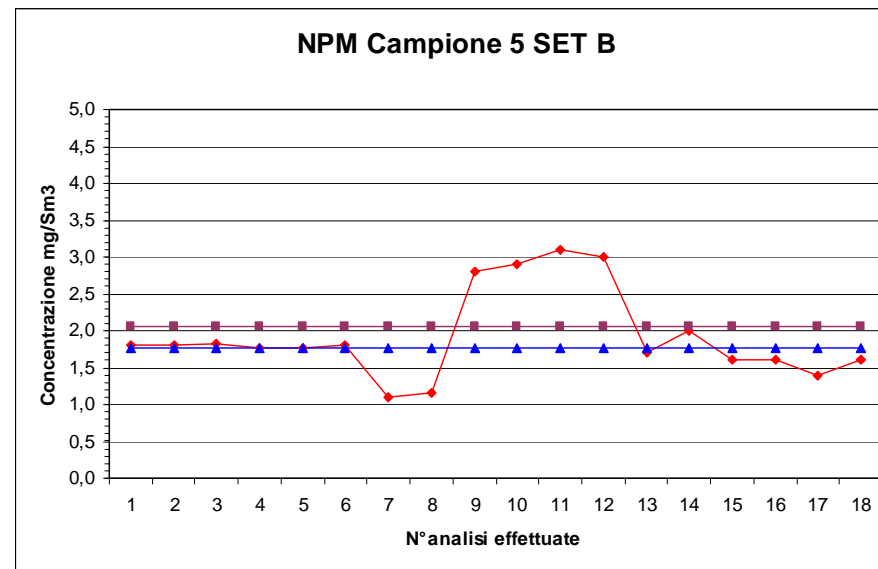
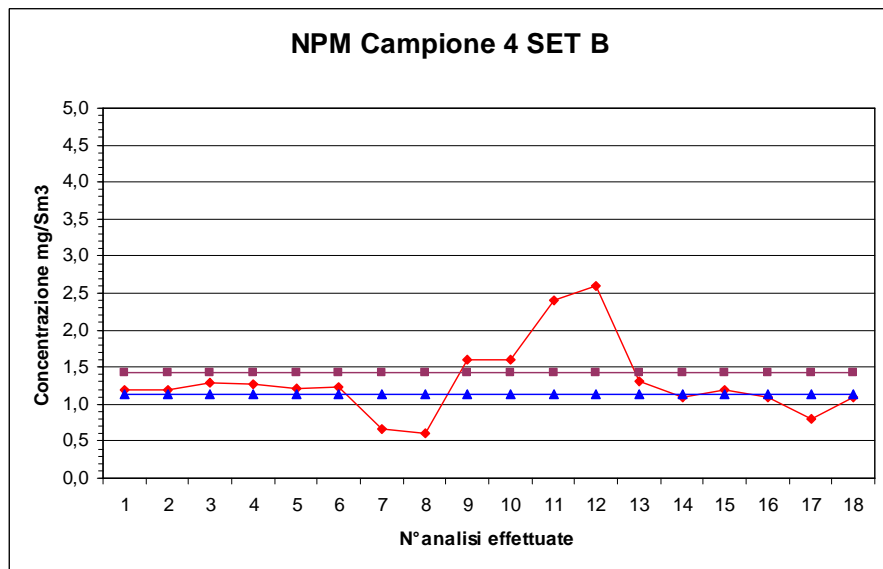
# NPM: verifica stabilità nel tempo SET B 1/2



Stazione sperimentale per i Combustibili

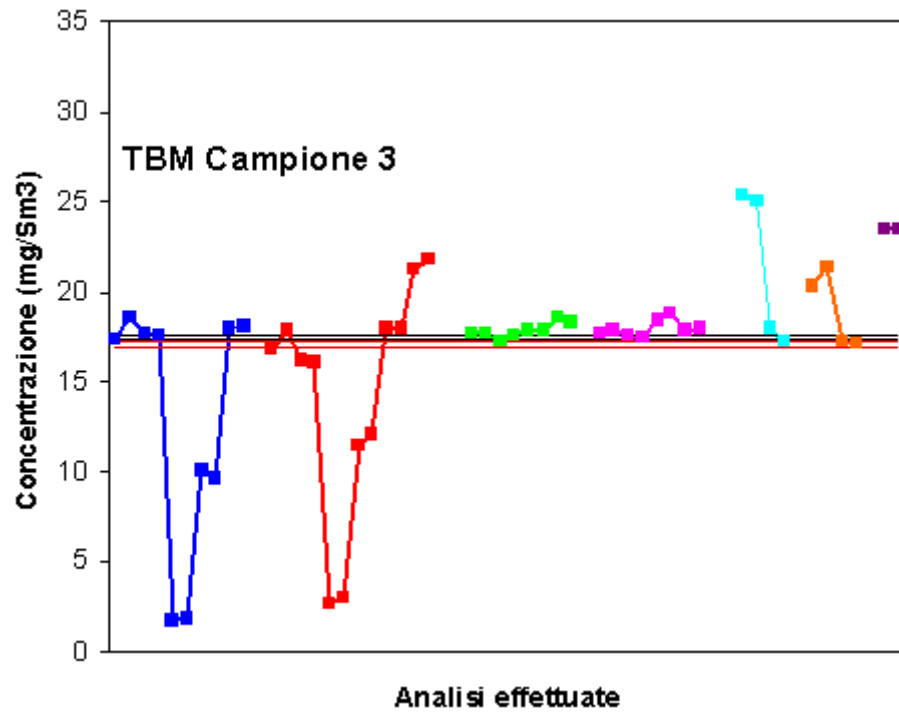


# NPM: verifica stabilità nel tempo SET B 2/2



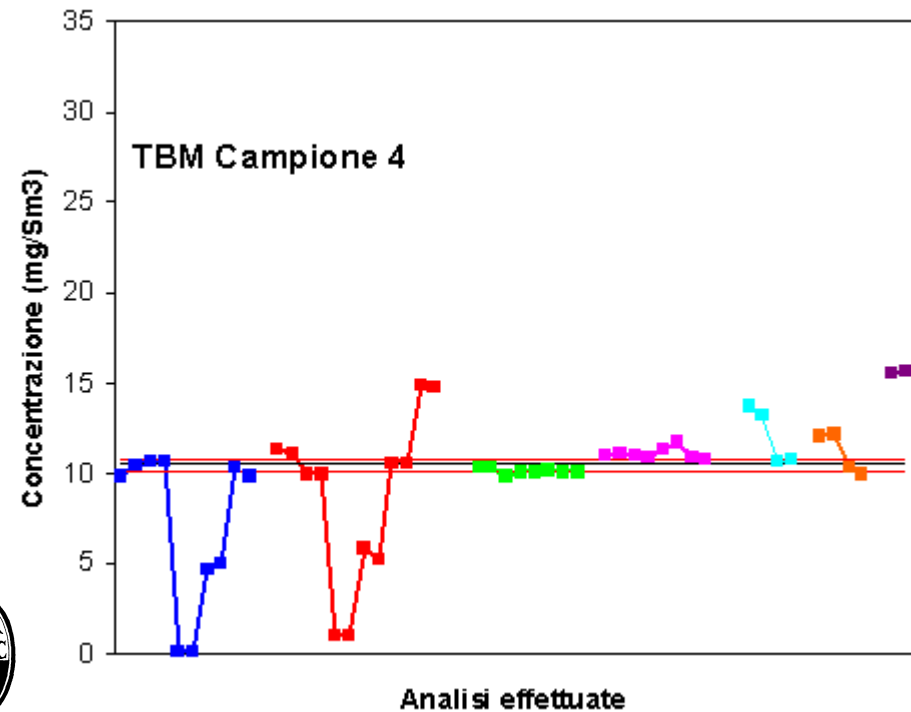


## TBM: Risultati prove per rivelatore 2/3

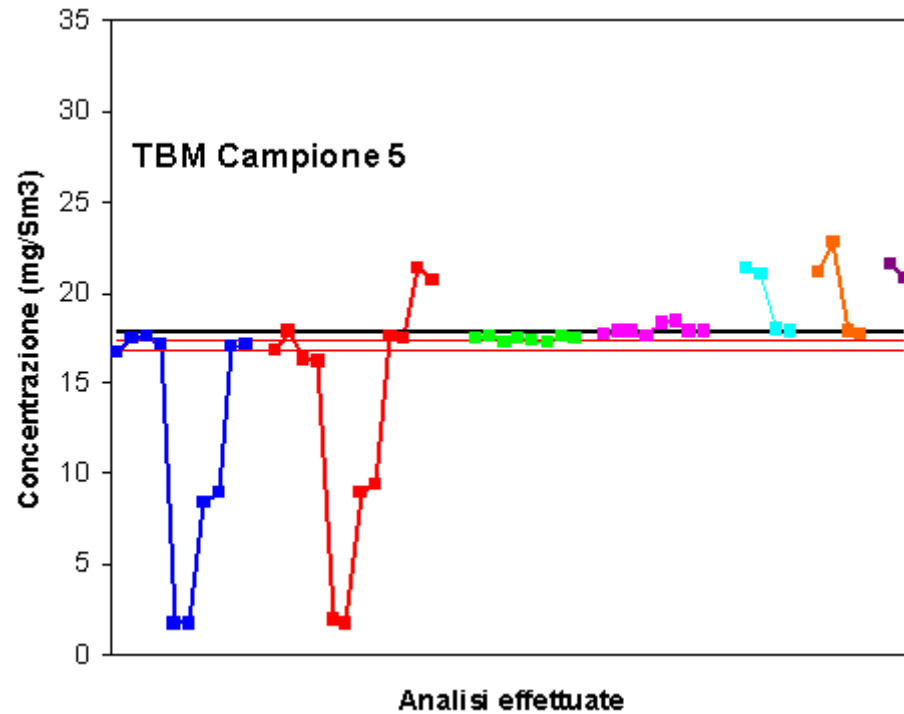


Bluette	Rivelatore FPD e pFPD	Set A
Rosso	Rivelatore FPD e pFPD	Set B
Verde	Rivelatore $\mu$ TCD	Set A
Fucsia	Rivelatore $\mu$ TCD	Set B
Turchese	Rivelatore ECD	Set A
Arancio	Rivelatore ECD	Set B
Prugna	Rivelatore AED	Set A

■	TBM Campione
—	TBM SIAD A iniziale
—	TBM SIAD A finale
—	TBM SIAD B iniziale
—	TBM SIAD B finale

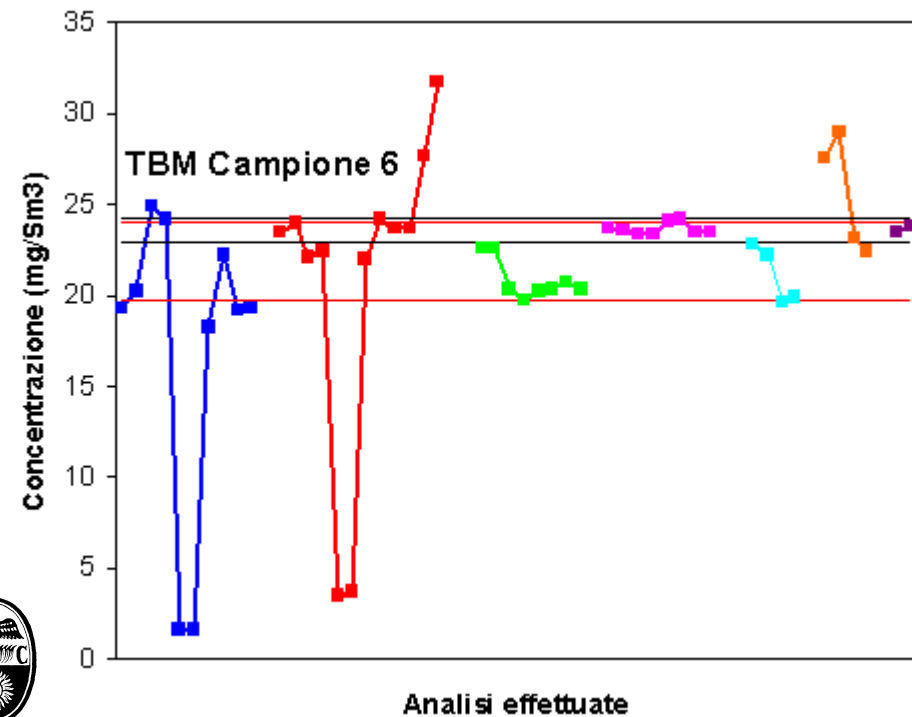


## TBM: Risultati prove per rivelatore 3/3



Bluette	Rivelatore FPD e pFPD	Set A
Rosso	Rivelatore FPD e pFPD	Set B
Verde	Rivelatore $\mu$ TCD	Set A
Fucsia	Rivelatore $\mu$ TCD	Set B
Turchese	Rivelatore ECD	Set A
Arancio	Rivelatore ECD	Set B
Prugna	Rivelatore AED	Set A

■ ■ ■ ■ ■	TBM Campione
—	TBM SIAD A iniziale
—	TBM SIAD A finale
—	TBM SIAD B iniziale
—	TBM SIAD B finale



Stazione sperimentale per i Combustibili



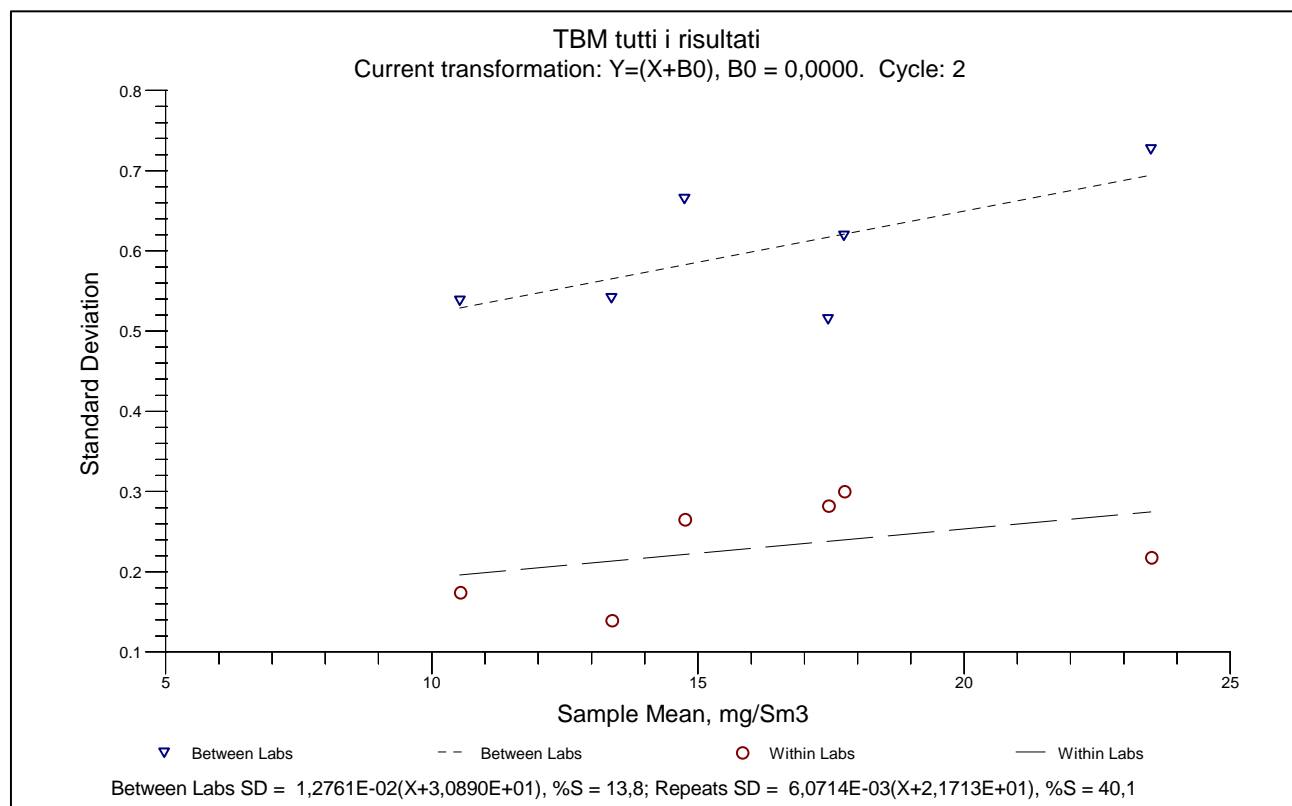
## TBM: confronto tra medie

Media SIAD $A_i+B_i+A_f+B_f$	Codice Campioni	Media UNI EN ISO 4259
10,49	4	10,53
13,75	1	13,38
14,64	2	14,75
17,32	3	17,45
17,51	5	17,74
22,73	6	23,51



# Precisione calcolata con ISO 4259

## TBM



Stazione sperimentale per i Combustibili



# Precisione calcolata con ISO 4259

## TBM

Ripetibilità (r)  $r = 0,02 X + 0,4 \text{ mg/Sm}^3$

Riproducibilità (R)  $R = 0,04X + 1,1 \text{ mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 79

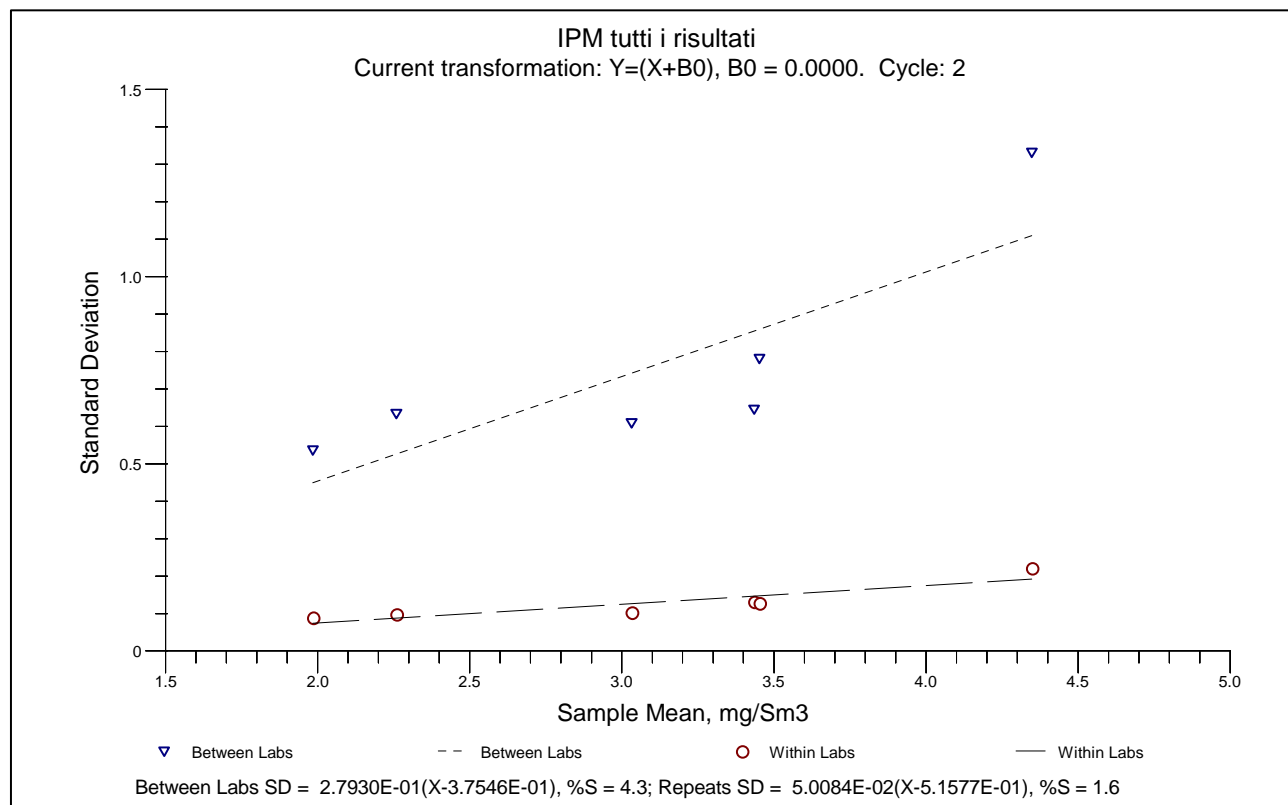
Gradi di libertà (R) 40

$$2R = 2,4 \text{ mg/Sm}^3$$

$$R_{20} = 1,9 \text{ mg/Sm}^3$$



# Precisione calcolata con ISO 4259 IPM



Stazione sperimentale per i Combustibili



# Precisione calcolata con ISO 4259

## IPM

Ripetibilità (r)  $r = 0,12 \times \text{mg/Sm}^3$

Riproducibilità (R)  $R = 0,86 \times \text{mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 76

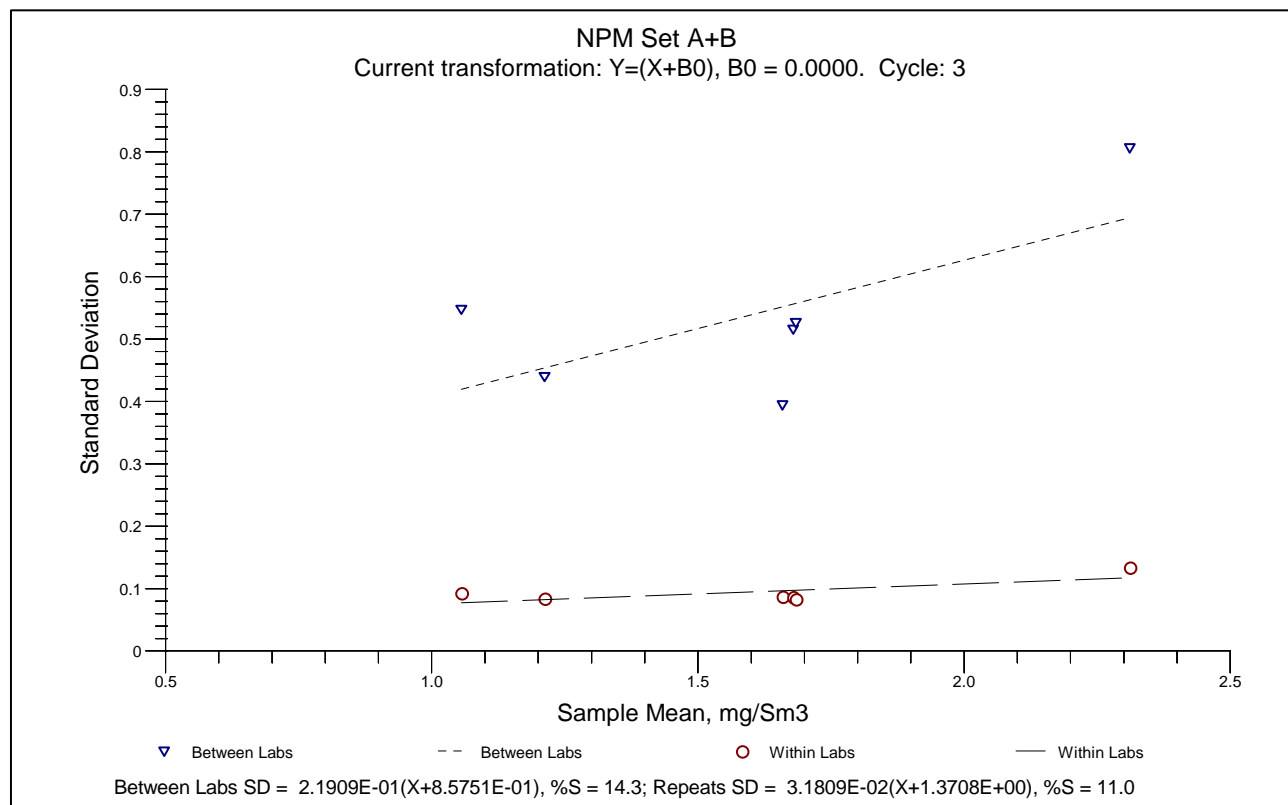
Gradi di libertà (R) 34

$$2R = 1,9 X$$

$$R_4 = 7,6 \text{ mg/Sm}^3 !!!$$



# Precisione calcolata con ISO 4259 NPM



Stazione sperimentale per i Combustibili



# Precisione calcolata con ISO 4259

## NPM

Ripetibilità (r)  $r = 0,27 \text{ mg/Sm}^3$

Riproducibilità (R)  $R = 1,56 \text{ mg/Sm}^3$

Gradi di libertà (r) 76

Gradi di libertà (R) 41

$2R = 3,2$  (stesso ordine di grandezza delle concentrazioni da misurare !!!)



# Decisioni del GdL GPL

Il GdL UNICHIM “GPL”, sulla base degli esiti della PIOG2, ha deciso di introdurre nel metodo della determinazione degli odorizzanti nel GPL la precisione relativa alla determinazione del solo TBM

E' in fase di stesura il rapporto finale relativo a PIOG2

Previsione di pubblicazione da parte di UNICHIM del metodo nel secondo semestre del 2010



**GRAZIE**  
**PER L'ATTENZIONE**



---

Stazione sperimentale per i Combustibili

