
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

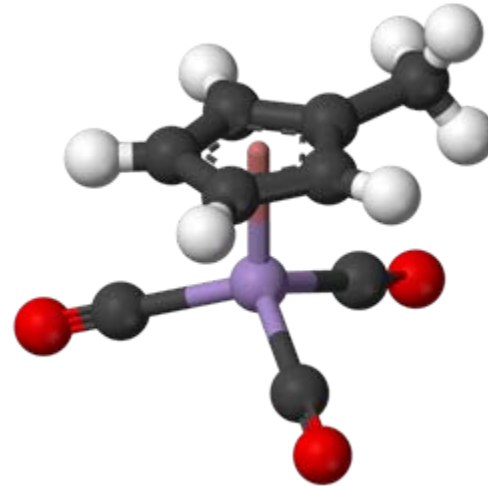
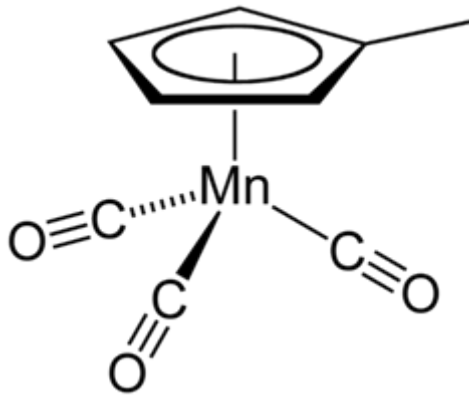
Manganese nella benzina

- 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:

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

$$\text{DF: } 123$$

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

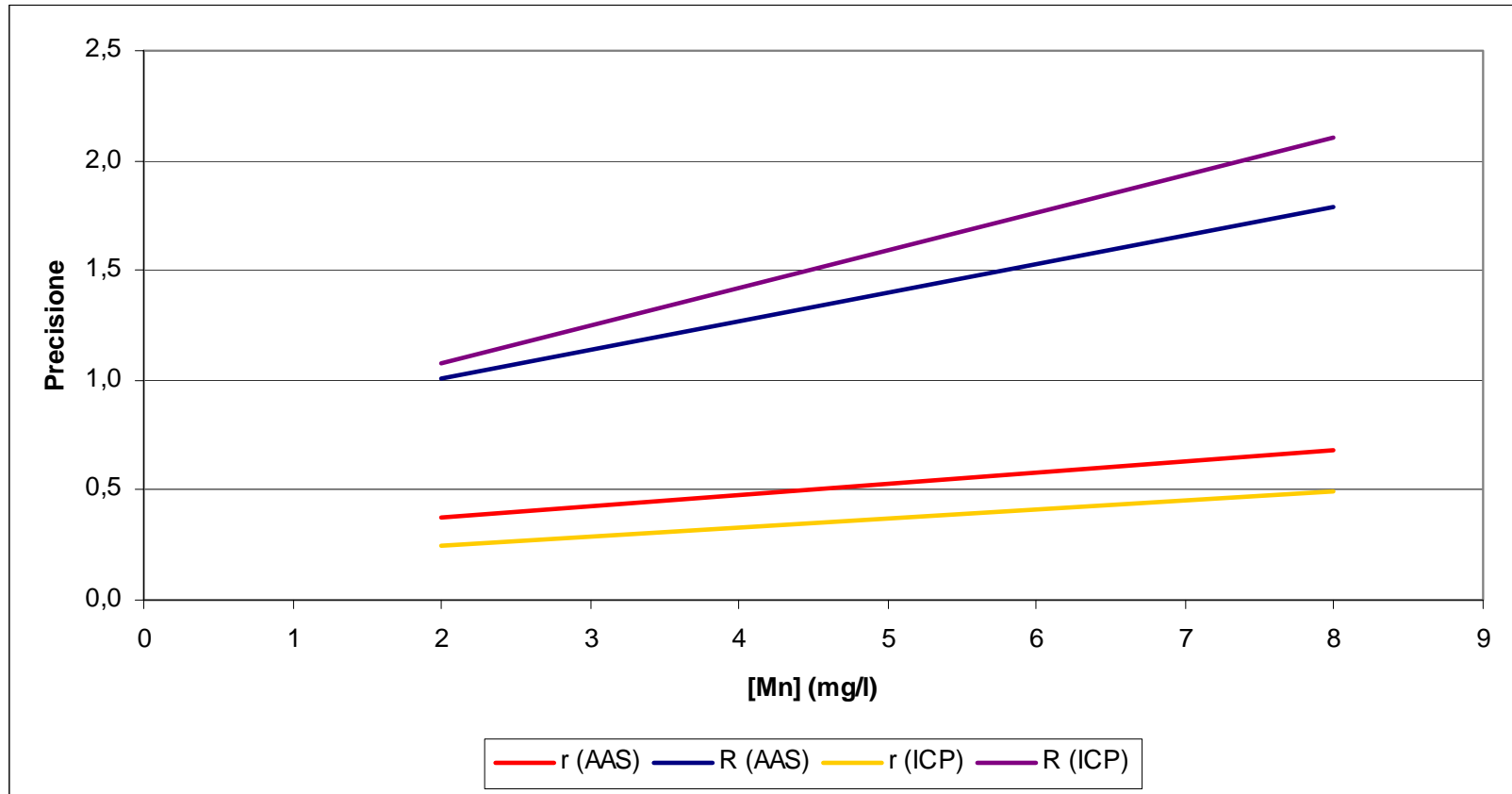
$$\text{DF: } 32$$

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

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

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