

# Quantificazione dei WSOC mediante Thermal Optical Transmittance e valutazione dell'errore sull'EC

A. Piazzalunga<sup>1\*</sup>, C. Abate<sup>1</sup>, V. Bernardoni<sup>2</sup>, F. Riccobono<sup>2</sup>, P. Fermo<sup>1</sup>, G. Valli<sup>2</sup>, R. Vecchi<sup>2</sup>

\*Contatti: [andrea.piazzalunga@unimib.it](mailto:andrea.piazzalunga@unimib.it) - [paola.fermo@unimi.it](mailto:paola.fermo@unimi.it)

<sup>1</sup> Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica, Università di Milano, Via Venezian 21, 20133, Milano, Italia

<sup>2</sup> Istituto di Fisica Generale Applicata e INFN, Università di Milano, Via Celoria 16, 20133, Milano, Italia

\* Ora: Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università di Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italia

## La tecnica analitica

**TOT** (Thermal Optical Transmittance method) è attualmente uno dei metodi più diffusi per la quantificazione della frazione carboniosa nel PM. La quantificazione delle frazioni EC (Elemental Carbon) ed OC (Organic Carbon) avviene generalmente seguendo il protocollo operativo NIOSH5040.

Brevemente, il metodo si basa sull'evoluzione termica delle due frazioni del carbonio: l'OC evolve in atmosfera inerte (He) mentre l'EC evolve in atmosfera ossidante (He + 5% O<sub>2</sub>). Durante il riscaldamento in He l'insorgere di fenomeni di charring (conversione pirolitica di OC in EC) viene monitorato (e successivamente corretto) utilizzando un metodo ottico. Con il protocollo NIOSH 5040 si definisce OC (area giallo chiaro in figura 1) la frazione del carbonio che evolve in atmosfera inerte più la frazione che evolve in atmosfera ossidante prima che la trasmittanza (linea rossa in figura 1) sul campione raggiunga nuovamente il valore che aveva all'inizio dell'analisi. L'EC (area grigia in figura 1) è definito come quella frazione del carbonio che evolve in atmosfera ossidante quando la trasmittanza del campione è superiore al valore iniziale (Birch and Cary, 1996). **La presenza di carbonio pirolitico (PyC) rappresenta un'interferenza analitica significativa.**

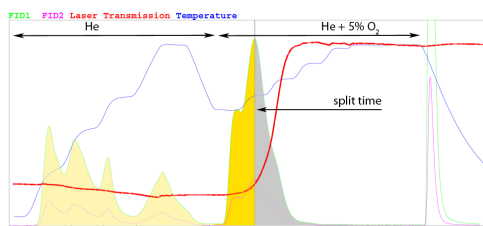


Figura 1

## Potenziali interferenti

Un errore nella determinazione dello *split time* (definito come il punto di separazione tra OC e EC) può portare a un grosso errore nella quantificazione di OC ed EC.

La determinazione corretta dello *split time* può essere influenzata dai seguenti fattori:

- campioni troppo carichi, frequenti in aree urbane, rendono difficoltosa la lettura del valore di trasmittanza iniziale;
- la presenza di sostanze otticamente diffondenti (i.e. sali inorganici) che possono interferire con la lettura della trasmittanza;
- una non corretta impostazione del *transit time*;
- elevata percentuale di *charring*.

### Bibliografia

Birch M.E., Cary R.A., AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 25, 3, 221-241 (1996)

## Le modifiche al protocollo analitico

Per indagare l'influenza dei composti solubili nel processo di formazione del *charring* una porzione del filtro è stata lavata prima di essere sottoposta alla procedura analitica. Il **lavaggio dei campioni** è stato effettuato ponendo una porzione del filtro (1,5cm<sup>2</sup>) su filtro bukner e facendo percolare su di esso gentilmente qualche millilitro di acqua MQ (circa 5mL/cm<sup>2</sup>).

Dopo il lavaggio il campione è stato asciugato in atmosfera pulita.

La determinazione delle frazioni del carbonio è stata effettuata analizzando due porzioni del medesimo filtro: una senza lavaggio (*nw* – *not washed*) e la seconda previo lavaggio (*ww* – *with washing*) seguendo il seguente schema (figura 2):

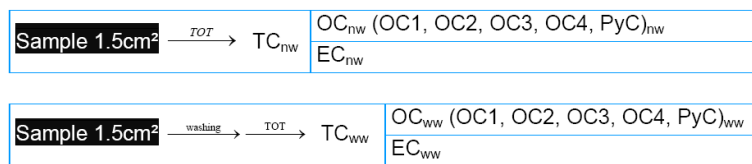


Figura 2

$$EC = EC_{ww}$$

$$OC = TC_{nw} - EC_{ww}$$

$$PyC = EC_{nw} + PyC_{nw} - EC_{ww}$$

## Risultati

Nell'analisi dei 20 campioni di particolato atmosferico urbano (PM10) di concentrazione compresa fra 10 e 180 µg/m<sup>3</sup> si è osservato che, eliminando dal filtro la frazione solubile WSOC (*water soluble organic carbon*) e i sali inorganici, la percentuale di PyC diminuisce significativamente. Il confronto fra le percentuali di PyC nelle due frazioni è riportato nella seguente tabella:

	(PyC/TC) <sub>nw</sub>	(PyC/OC) <sub>n</sub>	(PyC/TC) <sub>ww</sub>	(PyC/OC) <sub>w</sub>	PyC <sub>ww</sub> /TC <sub>n</sub>
Media	28%	35%	6%	9%	4%
Sigma	10%	12%	6%	10%	5%
Min	9%	11%	0%	0%	0%
Max	46%	52%	20%	32%	14%

La minor percentuale di PyC permette una migliore quantificazione di OC ed EC.

Il medesimo campione riportato in figura 1 dopo il lavaggio analizzato con il metodo TOT mostra il seguente andamento.

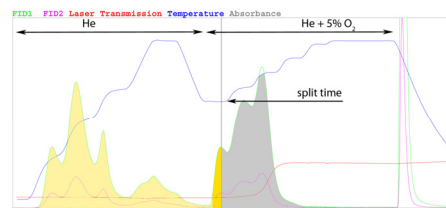


Figura 3

Con il metodo qui proposto si riescono ad ottenere misure di OC ed EC meno affette dall'influenza della formazione di *charring*; il confronto fra i valori così ottenuti e i valori ottenuti utilizzando il metodo standard è riportato in figura 4 e figura 5.

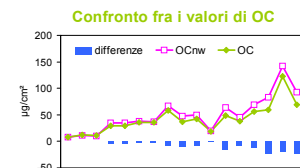


Figura 4

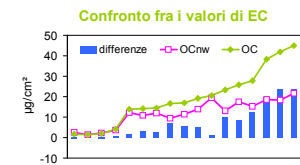


Figura 5

Con questo metodo è inoltre possibile ricavare i valori di concentrazione dei WSOC calcolando:

$$WSOC = TC_{nw} - TC_{ww}$$

Nei campioni presi in considerazione mediamente i WSOC rappresentano il 25% (±10%) del carbonio totale.

## Conclusioni

La presenza di carbonio pirolitico rappresenta un'importante interferenza analitica e la sua riduzione permetterebbe una migliore quantificazione di OC ed EC.

L'eliminazione dal campione della frazione solubile porta a una sensibile diminuzione della percentuale di PyC e una più corretta stima dello "split time".

L'analisi di campioni lavati permette la quantificazione dei WSOC che possono essere marker di importanti processi che avvengono in atmosfera (*formazione di particolato secondario, ageing, ...*).