

Quantificazione dei carbonati in campioni di particolato atmosferico mediante spettroscopia infrarossa

Andrea Piazzalunga^a, Paola Fermo^b, Laura Brambilla^b, Eleonora Cuccia^c, Dario Massabò^c, Paolo Prati^c, Roberta Vecchi^d, Chiara Paganelli^d,

^a *Dipartimento di Scienze Ambientali e del Territorio, Università degli Studi di Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, andrea.piazzalunga@unimib.it*

^b *Dipartimento di Chimica Inorganica Metallorganica e Analitica, Università degli Studi di Milano, Via Venezian 21, 20133, Milano*

^c *Dipartimento di Fisica & INFN, Università di Genova, via Dodecaneso 33, 16146, Genova*

^d *Dipartimento di Fisica, degli Studi di Milano, Via Celoria 16, 20133, Milano,*

La misura dei carbonati in campioni di particolato atmosferico viene spesso trascurata, in quanto il loro contributo è solitamente molto basso ed inoltre non esiste una metodica analitica di riferimento per la loro quantificazione. In casi particolari però i carbonati possono dare un contributo importante alle concentrazioni di PM. L'obiettivo di questo lavoro è lo sviluppo di una metodica analitica per la quantificazione dei carbonati su campioni provenienti da un'area geografica interessata da una intensa attività estrazione e lavorazione del marmo (Massa Carrara).

In letteratura sono riportati i confronti fra diversi metodi per la quantificazione dei carbonati: decomposizione tramite esposizione a fumi di HCl [1], stima mediante il bilancio della componente ionica [2] e la misura tramite un metodo termico previa predisposizione di un'opportuna rampa di temperatura per la separazione della componente inorganica dalle altre due componenti del carbonio (OC, EC) [2].

In questo lavoro abbiamo messo a punto una metodica per quantificare il carbonato tramite la spettroscopia infrarossa (FT/IR). Sono stati predisposti degli opportuni standard risospesando su filtri in PTFE quantità variabili di una miscela Na₂CO₃ – KBr (range di calibrazione 15 – 140 µg_{CO₃}/cm²). La calibrazione e la successiva quantificazione sono state effettuate con l'ausilio di un software chemiometrico (Thermo – TQanalyst) e l'utilizzo di un algoritmo PLS (*Partial Least Square Regression*) per il calcolo della regressione. La calibrazione ottenuta ha mostrato bassi errori sia in calibrazione sia in predizione.

La tecnica messa a punto ha reso possibile la misura dei carbonati su campioni di particolato atmosferico, evidenziando una elevata correlazione fra le concentrazioni di carbonato e quelle di calcio misurate mediante tecnica ED-XRF (*Energy Dispersive-X Ray Fluorescence*). L'analisi della componente ionica ha reso possibile il confronto fra due diversi metodi di quantificazione dei carbonati (IR vs. bilancio ionico) e l'utilizzo di diverse metodiche di estrazione (H₂O vs. estrazione acida) ha evidenziato che alle concentrazioni atmosferiche il carbonato è solubile in acqua.

I dati ottenuti tramite FT/IR, cromatografia ionica ed ED-XRF su una serie temporale di campioni raccolti nella zona di Massa Carrara sono stati utilizzati come input per un modello a recettore (PMF: *Positive Matrix Factorization*) con cui si è valutato l'impatto sulle concentrazioni di PM del trasporto di blocchi e detriti di marmo dalle cave verso la zona costiera.

[1] Cachier H., Bremond M.P., Buat-Ménard P.; Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method; *Tellus*, 1989, 41B, 379-390

[2] Jankowski N., Schmidl C., Marr I.L., Bauer H., Puxbaum H.; Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM10 aerosol samples; *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 8055-8064