

CARATTERIZZAZIONE DI HUMIC-LIKE SUBSTANCES ALL'INTERNO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO MEDIANTE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

P. Fermo¹, F. Tuccillo¹, R. Vecchi², V. Bernardoni², G. Valli², A. Piazzalunga³

Contatti: paola.fermo@unimi.it; andrea.piazzalunga@unimib.it

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

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

³ Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università di Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italia

Il problema

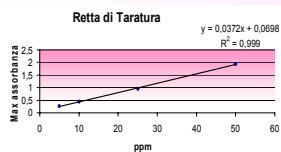
All'interno della frazione OC (Organic Carbon) del particolato atmosferico, gli HULIS (Humic Like Substances) rappresentano una delle componenti maggioritarie.

Queste sostanze, chimicamente simili agli acidi umici e fulvici presenti nel terreno, sono macromolecole organiche poliadditive ad elevato peso molecolare. Influenzano in modo rilevante le proprietà dell'aerosol poiché interagiscono con la radiazione e possono fungere da nuclei di condensazione per la formazione delle nubi.

I metodi maggiormente impiegati per la quantificazione degli HULIS comportano una estrazione in fase solida seguita da analisi TOC (Total Organic Carbon).

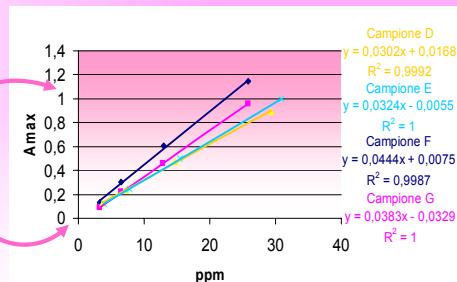
I metodi analitici: quantificazione

1. UV-VIS



Quantificazione degli HULIS utilizzando per la calibrazione uno standard di acido umico (Fluka); il coefficiente di estinzione molare è pari a 0.04.

Il coefficiente di estinzione molare dello standard è risultato essere simile a quello ottenuto analizzando singolarmente quattro porzioni di uno stesso campione; si è quindi proceduto con la quantificazione degli HULIS e del relativo contenuto di carbonio utilizzando lo standard Fluka (sottoposto ad analisi CHN per determinarne il contenuto di carbonio).



2. Confronto TOT/UV-VIS

Porzioni prelevate dal medesimo filtro sono state analizzate con entrambe i metodi; la differenza tra il contenuto di carbonio, ottenuto indipendentemente con i due metodi, è mediamente pari al 10%.

Obiettivo

Nel presente studio è stata messa a punto una metodica per la quantificazione degli HULIS utilizzando sia un analizzatore TOT (Thermal Optical Transmittance) sia la spettroscopia UV-VIS.

La tecnica TOT, comunemente utilizzata per l'analisi di OC ed EC, è stata impiegata per quantificare l'estratto contenente gli HULIS che è stato depositato su un punch in fibra di quarzo. Parallelamente è stata condotta una quantificazione indipendente mediante UV-VIS utilizzando per la costruzione della curva di calibrazione uno standard commerciale di acido umico (Fluka).

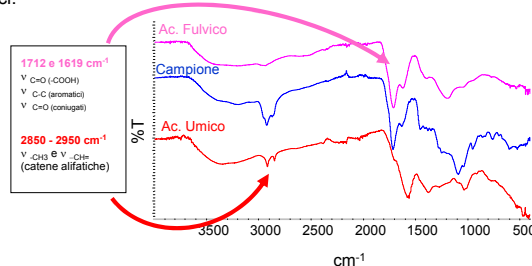
I metodi analitici: caratterizzazione

3. UV-VIS: gradi di aromaticità

Valutando il rapporto tra le assorbanze a date lunghezze d'onda (es. E_{250}/E_{365}) è possibile stimare il grado di aromaticità, e quindi l'invecchiamento, degli HULIS presenti nel particolato atmosferico. I campioni da noi esaminati mostrano un rapporto attorno a 4-5, rispetto ad un valore di 2.5 dello standard Fluka. Essi, in accordo con la letteratura, sono quindi più simili agli acidi fulvici che, essendo "meno invecchiati" mostrano valori del rapporto più elevati rispetto agli acidi umici.

4. FT-IR

Su campioni di particolato atmosferico sono state eseguite analisi qualitative tramite spettroscopia infrarossa nella modalità ATR. È stato quindi possibile discriminare tra la componente umica e quella fulvica che, all'interno dell'aerosol atmosferico, rappresenta in generale quella più abbondante.



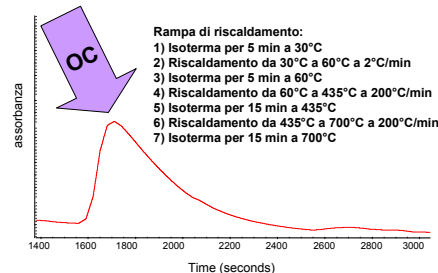
Procedura sperimentale:

- ❖ Estrazione di una porzione di filtro con acqua MQ in ultrasuoni per 30 minuti
- ❖ Acidificazione del campione con HCl (0.1 M)
- ❖ Estrazione su cartuccia (OASIS HLB, Waters)
- ❖ Eluizione con CH₃OH
- ❖ Recupero dell'eluato che è stato portato a secco e ripreso poi con acqua per l'analisi UV-VIS e con CH₃OH per le altre analisi

5. TGA/FT-IR

Il campione di HULIS è stato portato a secco e ripreso con 100 µL di CH₃OH; 25 µL sono stati pesati esattamente ed analizzati mediante TGA/FT-IR (Fermo et al. Atmos. Chem. Phys., 6, 225-266, 2006); è stato così possibile ricavare il fattore moltiplicativo che permette di convertire OC in OM (organic matter):

$$OM = OC \cdot 1.7$$



Il campione così preparato è stato caratterizzato mediante:

TOT (Thermal Optical Transmittance)
UV-VIS
FT-IR
TGA/FT-IR
CHN

6. CHN

Analisi CHN di un campione di HULIS

C = 61,57%
H = 9,37%
N = 4,28%
O = 24,78% (per differenza)

formula minima:
C₁₇H₃₁N₁O₅
In accordo con OM/OC = 1.7

Bibliografia

Graber E. R., Rudich Y., Atmos. Chem. Phys., 6, 729-753, 2006
Fermo et al., Atmos. Chem. Phys., 6, 255-256, 2006