

1-6-23

FABIO GIARDI

COMITATO SCIENTIFICO LABEC
REVIEW DEL LABORATORIO

TECNICHE COMPLEMENTARI E DI CAMPIONAMENTO

PER LO STUDIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO



TECNICHE COMPLEMENTARI E DI CAMPIONAMENTO

PER LO STUDIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

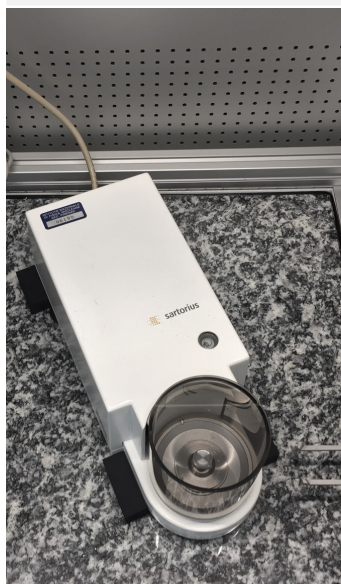
Campionamento

- Preparazione campionatori: manutenzione, test, calibrazione
- Sviluppo prototipi



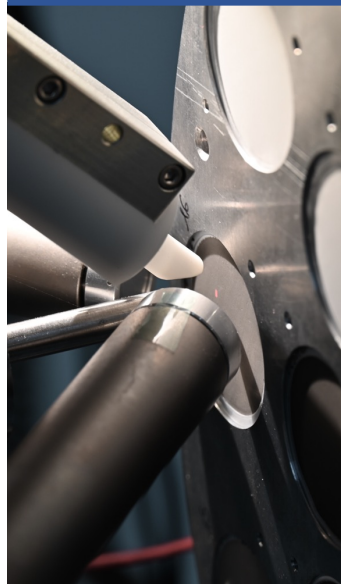
Pesata

- Prima e dopo il camp. per ottenere la massa
- Procedura normata



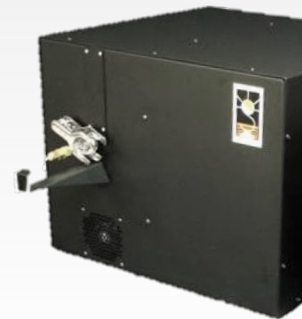
Misure PIXE

- Analisi della composizione chimica dei campioni per elementi con $Z > 10$



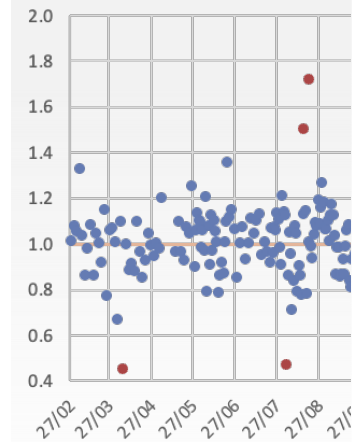
Misure EC/OC

- Misure termo-ottiche
- Determinazione di carbonio elementare e organico



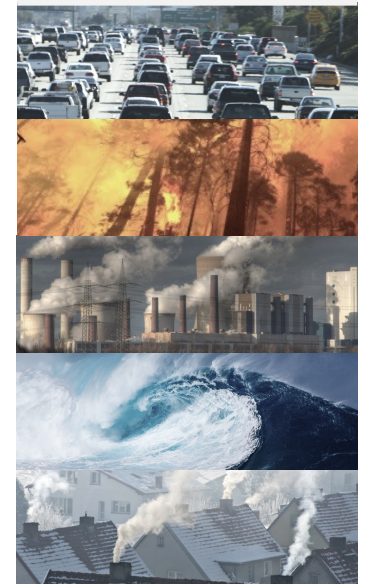
Controllo qualità dei dati

- Rimozione outlier
- Confronto con altre tecniche
- Studio incertezze
- Chiusura di massa



Identificazione sorgenti

- Utilizzo di tecniche di analisi multivariata (PMF)



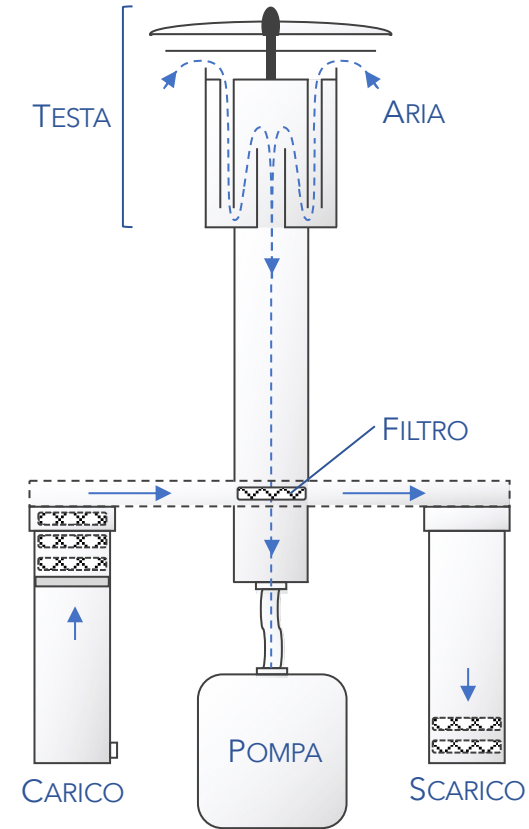
STRUMENTAZIONE DI CAMPIONAMENTO

Attrezzatura:

- 4 campionatori doppia linea
(2 Dadolab Gemini, 2 FAI Hydra)
- 1 campionatore singola linea
(Dadolab Giano)
- 6 campionatori ad alta risoluzione temporale
(4 Dadolab Giano custom, 2 Streaker)

Operazioni di routine:

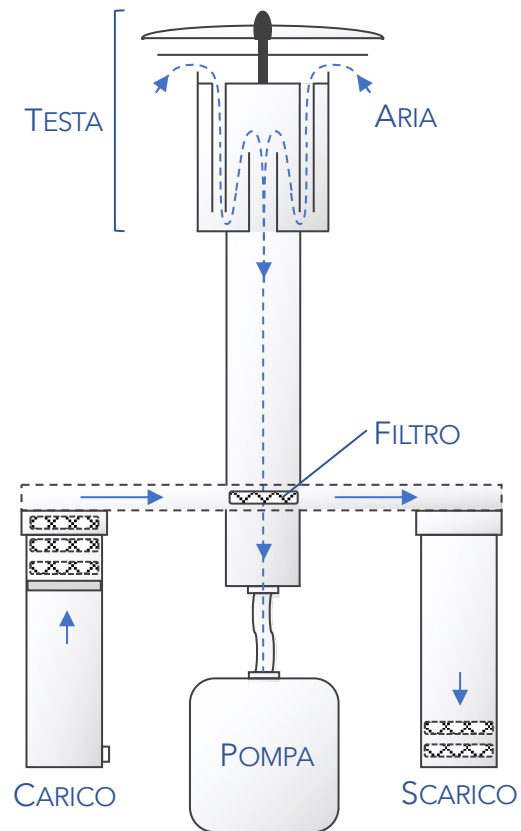
- Manutenzione
- Test di funzionamento
- Calibrazione
- Confronti



STRUMENTAZIONE DI CAMPIONAMENTO

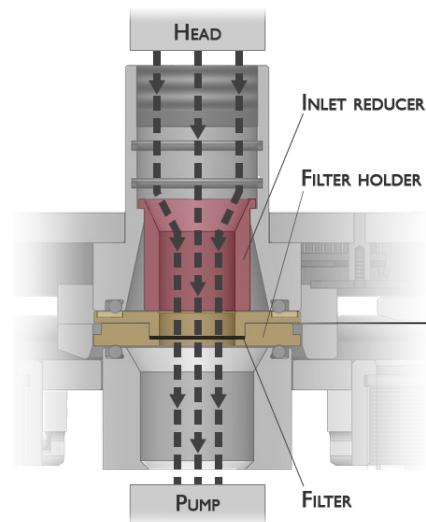
Attrezzatura:

- 4 campionatori doppia linea (2 Dadolab Gemini, 2 FAI Hydra)
- 1 campionatore singola linea (Dadolab Giano)
- 6 campionatori ad alta risoluzione temporale (4 Dadolab Giano custom, 2 Streaker)



Operazioni straordinarie:

- Montaggio campionatori
- Riparazioni in loco durante le campagne di campionamento
- Modifiche / miglioramenti



Aggiunta di un riduttore

Riduce la sezione del tubo per l'utilizzo di filtri con diametro di 25 mm



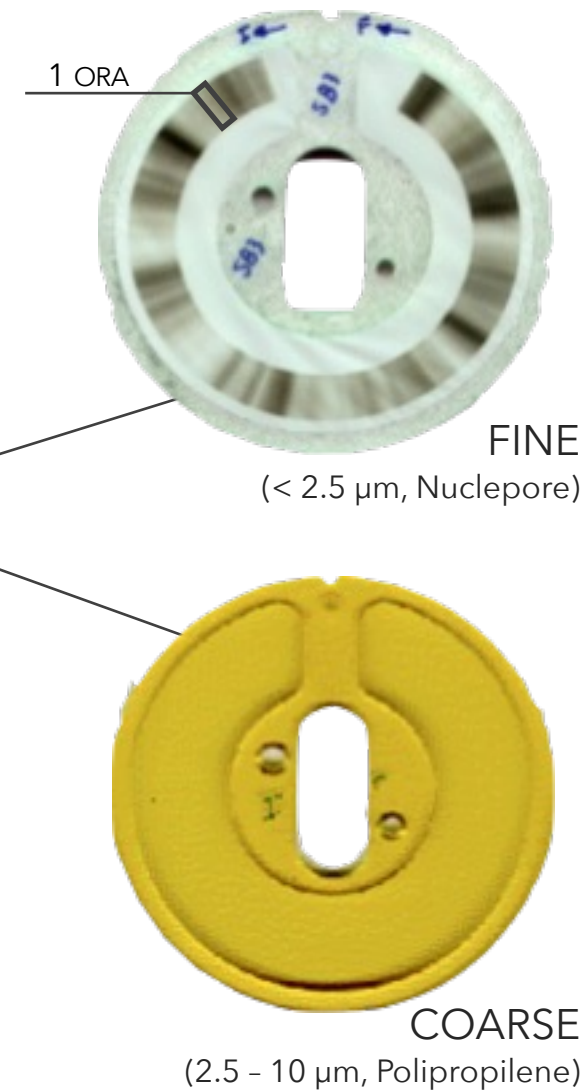
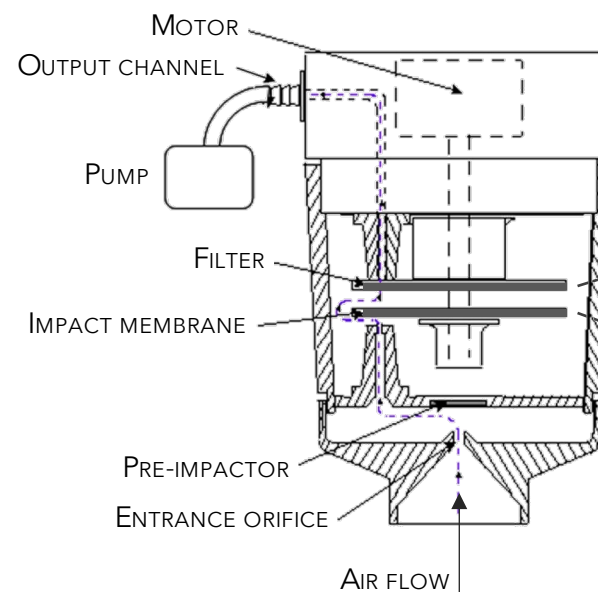
STRUMENTAZIONE DI CAMPIONAMENTO

Campionatori ad alta risoluzione temporale

- Due frazioni (classi dimensionali) raccolte contemporaneamente su due supporti diversi:
 - Stadio 1 Coarse 2.5 - 10 μm
 - Stadio 2 Fine < 2.5 μm
- Ogni traccia corrisponde a un'ora
- Ogni filtro può contenere 168 tracce



CAMPIONATORE **STREAKER**



STRUMENTAZIONE DI CAMPIONAMENTO

Campionatori ad alta risoluzione temporale

- Due frazioni (classi dimensionali) raccolte contemporaneamente su due supporti diversi:
 - Stadio 1 Coarse 2.5 - 10 μm
 - Stadio 2 Fine < 2.5 μm
- Ogni traccia corrisponde a un'ora
- Ogni filtro può contenere 168 tracce

Sviluppo di un nuovo campionatore:

STRAS

(Size and Time Resolved Aerosol Sampler)



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE



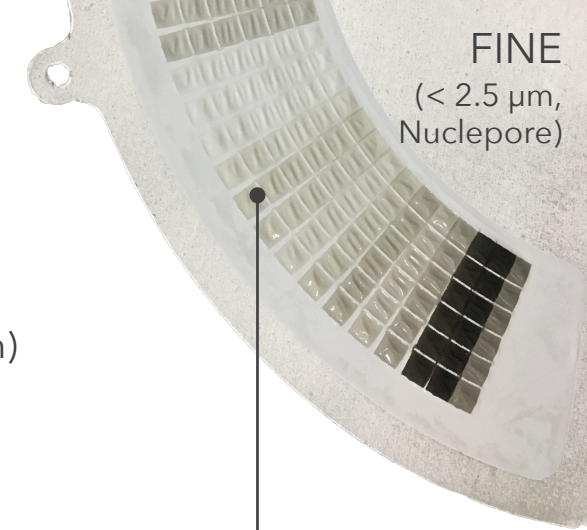
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI MILANO



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI GENOVA



Testa PM₁₀
(16.67 l/min)



FINE
(< 2.5 μm ,
Nuclepore)

1 ORA

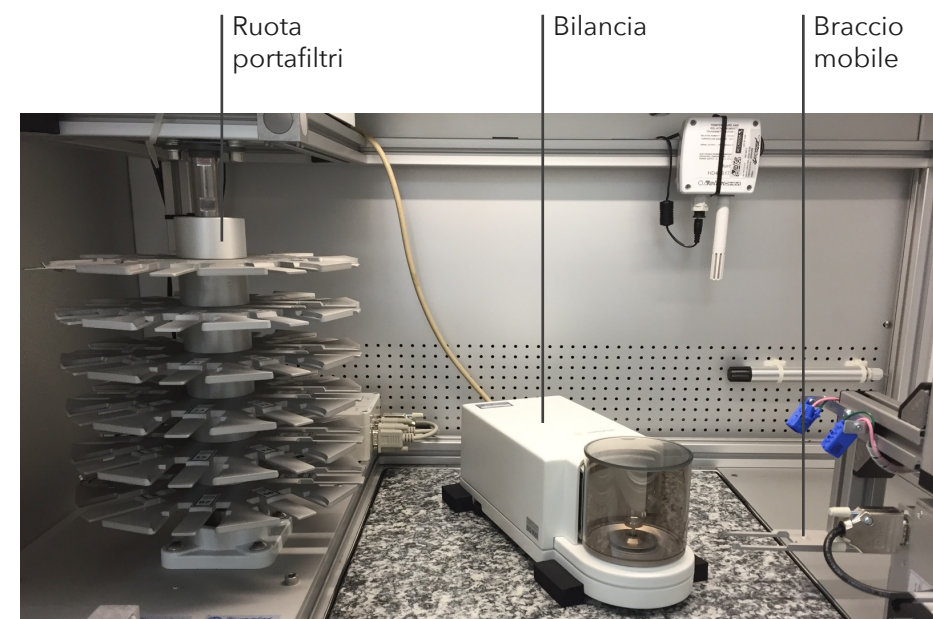
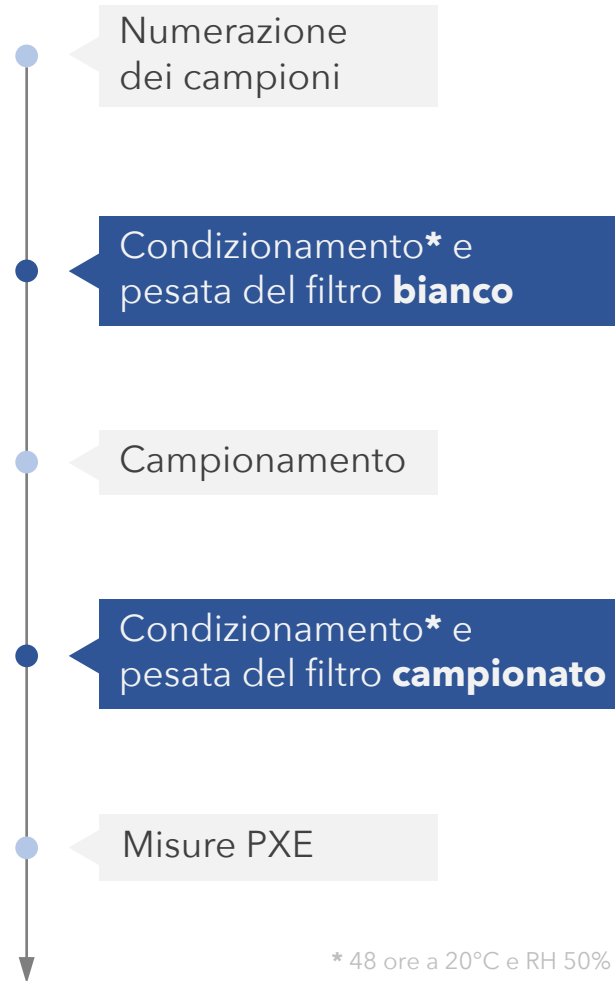


COARSE
(2.5 - 10 μm ,
Polipropilene)

PESATA DEI FILTRI

Bilancia

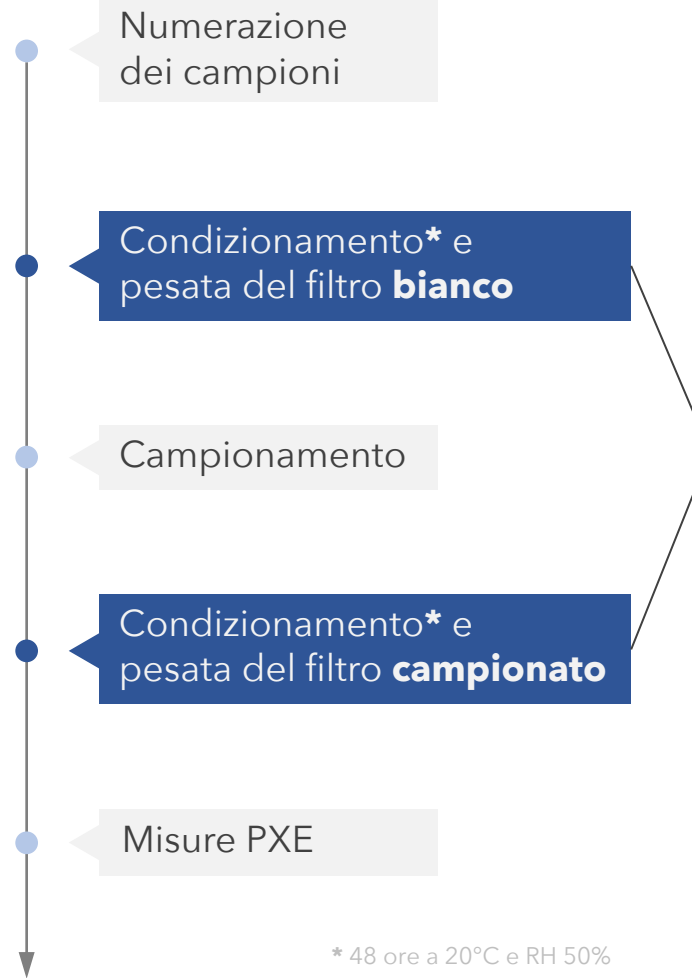
- Peso dei filtri in PTFE
- Sensibilità: $\pm 1 \mu\text{g}$
- Pesata automatica permette di risparmiare tanto tempo
- Massa dalla media di 3 pesate consecutive



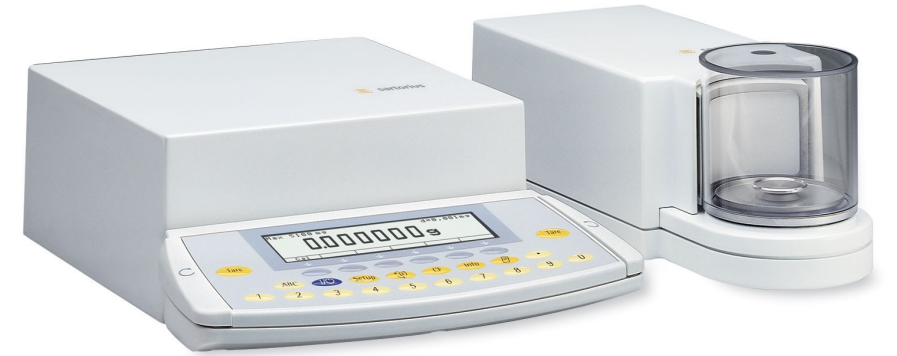
PESATA DEI FILTRI

Bilancia

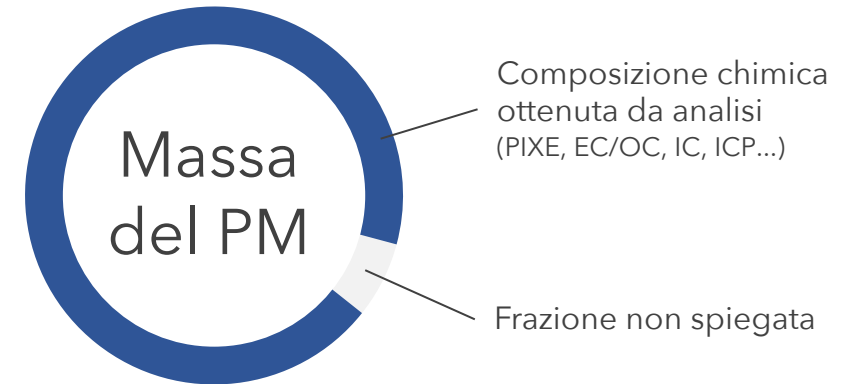
- Peso dei filtri in PTFE
- Sensibilità: $\pm 1 \mu\text{g}$
- Pesata automatica permette di risparmiare tanto tempo
- Massa dalla media di 3 pesate consecutive



* 48 ore a 20°C e RH 50%



Massa del particolato =
differenza delle due pesate



MISURE TERMO-OTTICHE

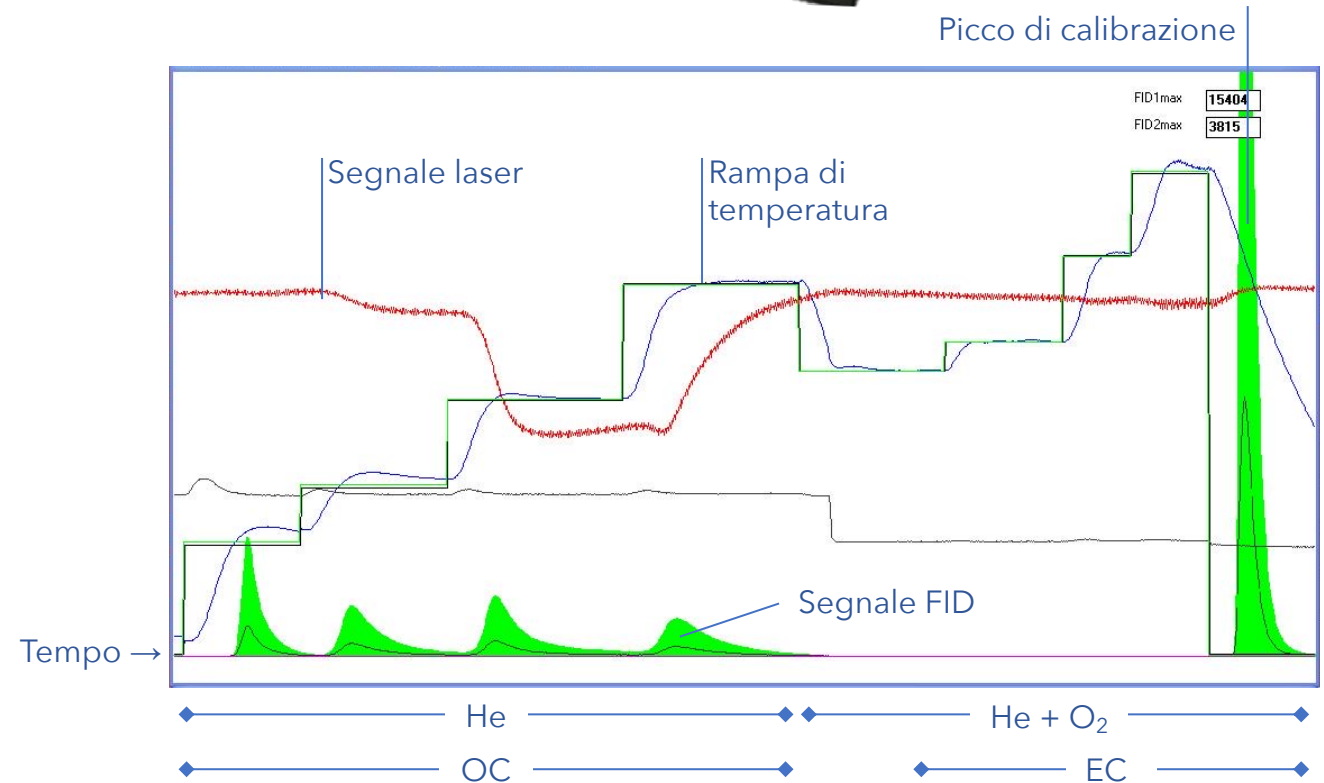
Attrezzatura:

- 1 analizzatore termo-ottico da banco (Sunset Laboratory)
- 1 analizzatore termo-ottico orario da campo (Sunset Laboratory)



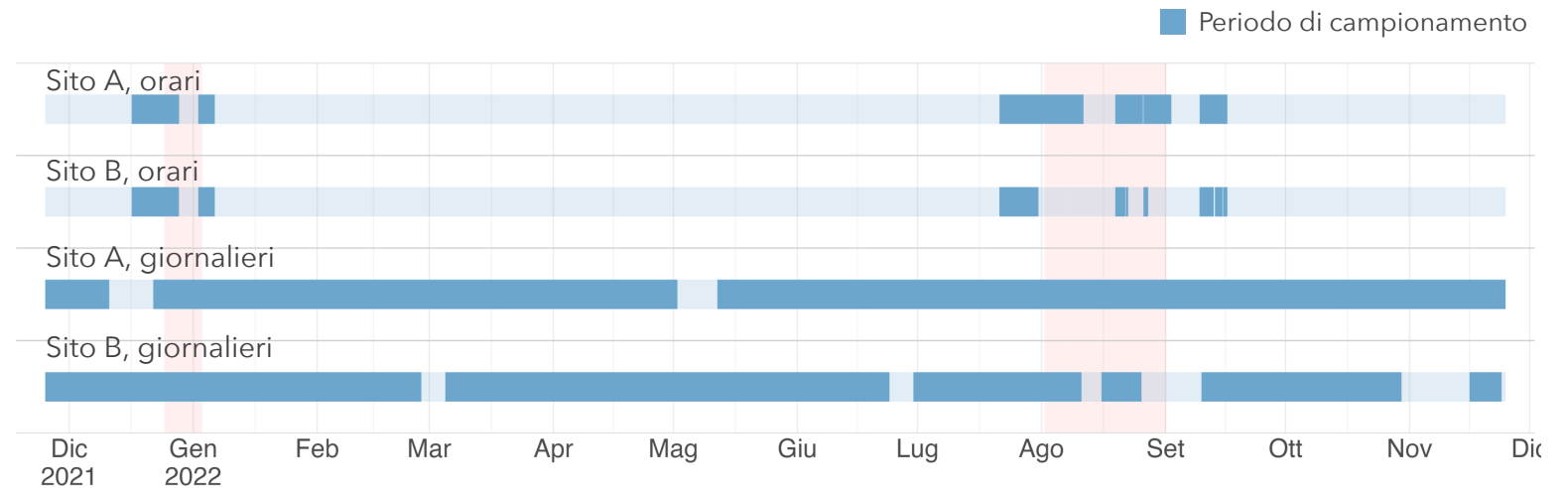
La frazione carboniosa

- Analisi sui filtri in quarzo
- Determinazione della frazione elementare e organica



Controllo della qualità dei dati

- Operazioni di routine ma da adattare ogni volta: rimozione outlier, controllo dei bianchi, calibrazione, chiusura di massa
- Dataset sempre diversi per: campioni, siti, risoluzione temporale, classi dimensionali, specie chimiche, metodi di analisi (incertezze e d.l. disomogenei)
- Vantaggi di avere risultati da più tecniche: composizione chimica più completa, confronto, informazioni complementari



Controllo della qualità dei dati

- Operazioni di routine ma da adattare ogni volta: rimozione outlier, controllo dei bianchi, calibrazione, chiusura di massa
- Dataset sempre diversi per: campioni, siti, risoluzione temporale, classi dimensionali, specie chimiche, metodi di analisi (incertezze e d.l. disomogenei)
- Vantaggi di avere risultati da più tecniche: composizione chimica più completa, confronto, informazioni complementari



Risultati

- Presentazione dei risultati
- Preparazione dei dati come input per modelli a recettore



POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)

modello a recettore basato sull'analisi multivariata, specificatamente sviluppato per dati ambientali che permette di identificare le sorgenti di particolato in lunghe serie di dati

Metodo di riferimento approvato ufficialmente dalla Comunità Europea:

*Technical Specification **CEN/TS 17458:2020**
"Ambient air - Methodology to assess the performance of receptor oriented source apportionment modelling applications for particulate matter"*

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

INPUT

X concentrazioni misurate

σ incertezze associate alle misure

P numero di fattori

EQUAZIONI E VINCOLI

Calcolo delle due matrici di risultati

Vincolo di positività

Minimizzazione dei residui

concentrazioni misurate peso della sorgente profilo della sorgente residui

$$x_{ij} = \sum_k^P g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

$$G \geq 0 \quad F \geq 0$$

$$Q = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \rightarrow \arg \min_{G,F} Q$$

x_{ij} = conc. della specie j nel campione i
 f_{kj} = frazione della specie j nella sorgente k

g_{ik} = contributo della sorgente k nel campione i
 e_{ij} = residuo, differenza tra conc. reale e ricostruita

OUTPUT

G contributi delle sorgenti

F profili chimici delle sorgenti

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

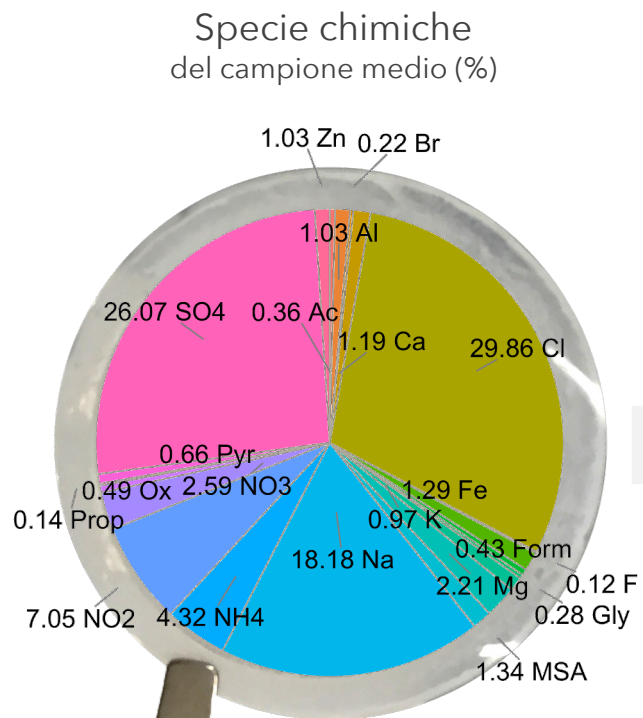
POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

INPUT

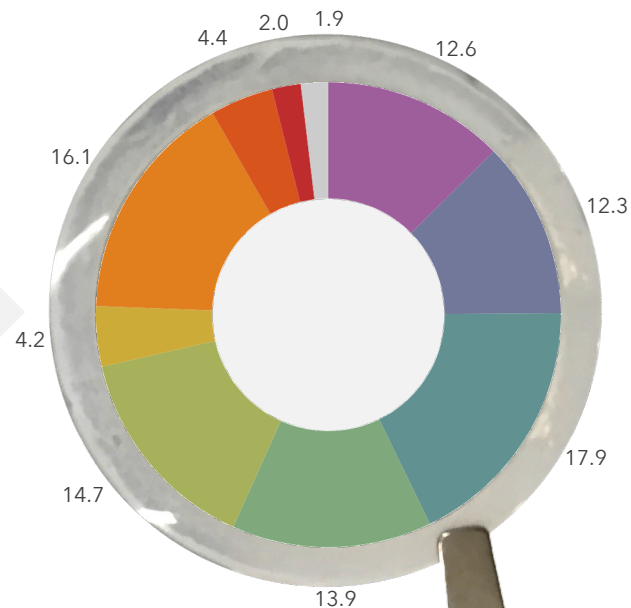
X concentrazioni misurate

σ incertezze associate alle misure

P numero di fattori



Sorgenti del campione medio (%)



- Traffico
- Suolo
- Acciaieria 1
- Solfati
- Combustione
- Acciaieria 2
- Nitrati
- Marino
- Industria

OUTPUT

G contributi delle sorgenti

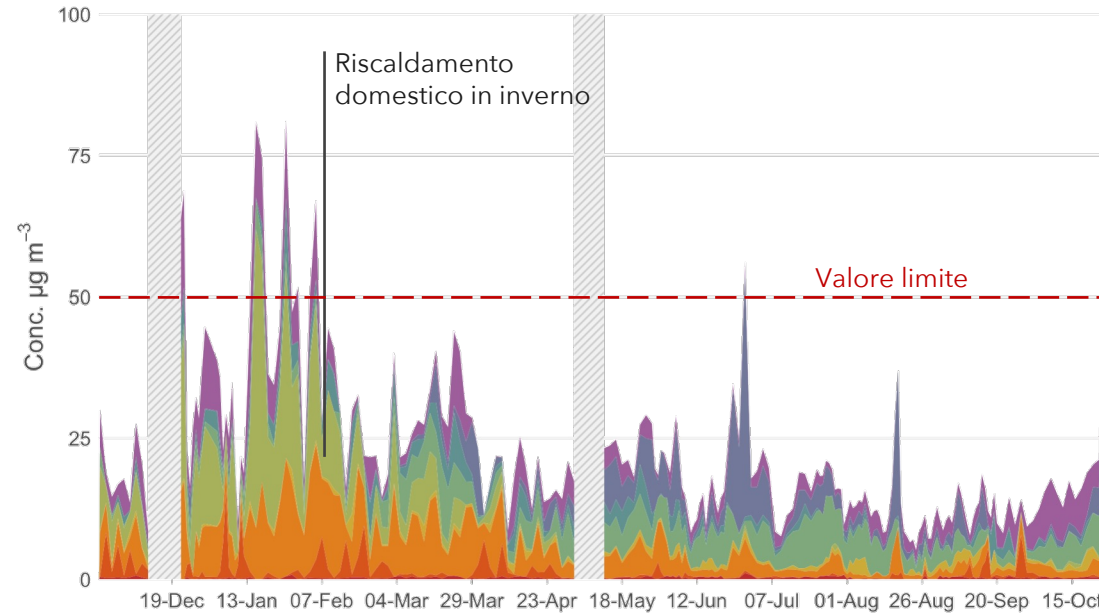
F profili chimici delle sorgenti

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

Risultati PMF

- La matrice dei contributi mostra l'andamento temporale delle sorgenti
- Nei profili chimici la massa di ogni specie chimica è suddivisa nelle sorgenti trovate

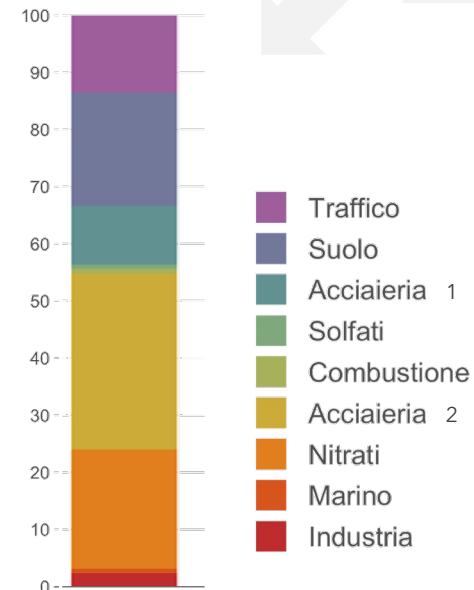


OUTPUT

G contributi delle sorgenti

F profili chimici delle sorgenti

Fe: %

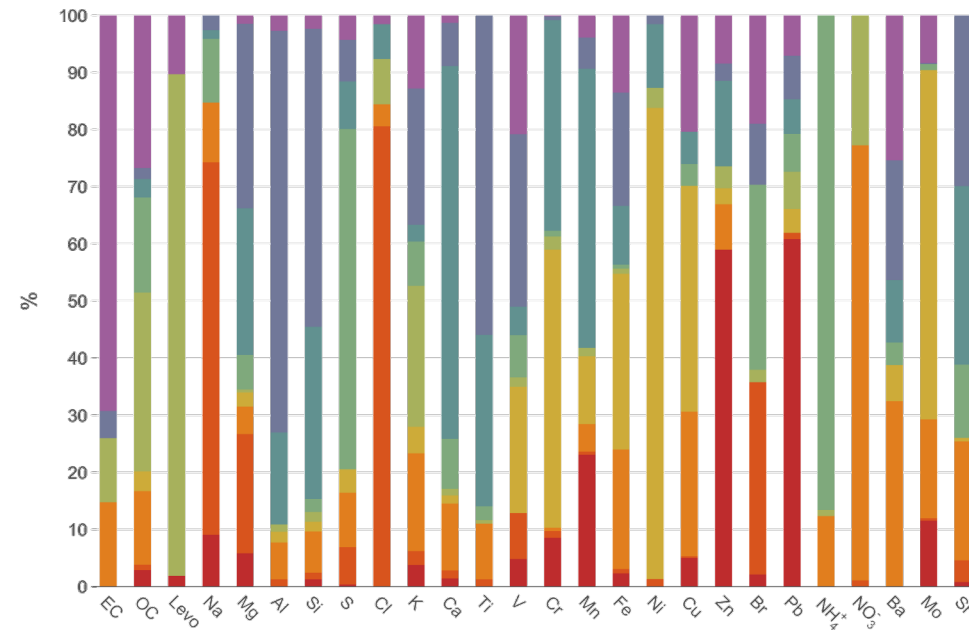
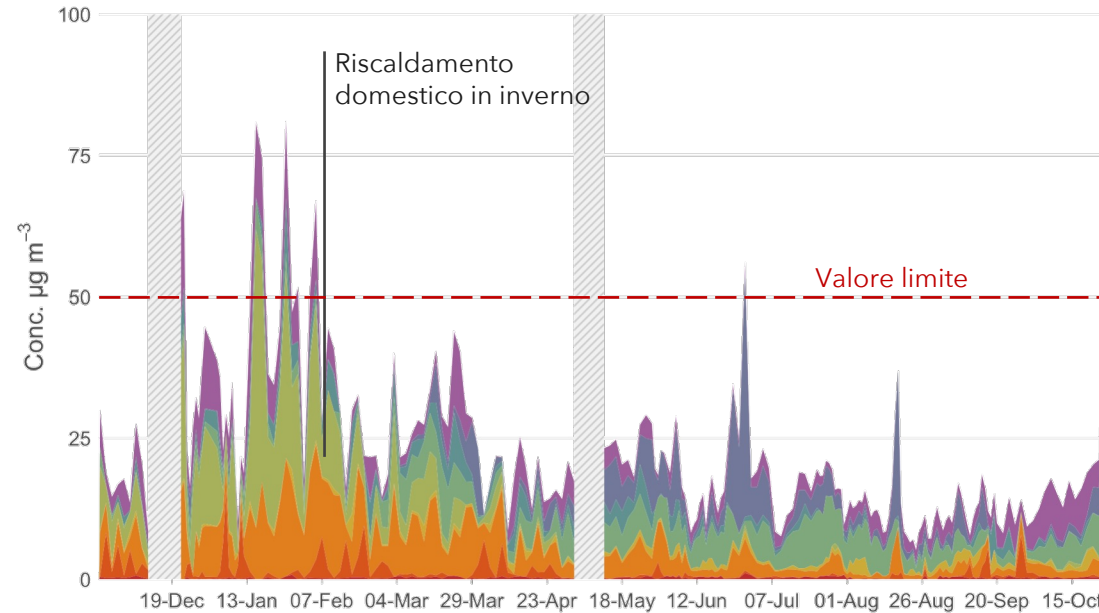


IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

Risultati PMF

- La matrice dei contributi mostra l'andamento temporale delle sorgenti
- Nei profili chimici la massa di ogni specie chimica è suddivisa nelle sorgenti trovate



OUTPUT

G contributi delle sorgenti

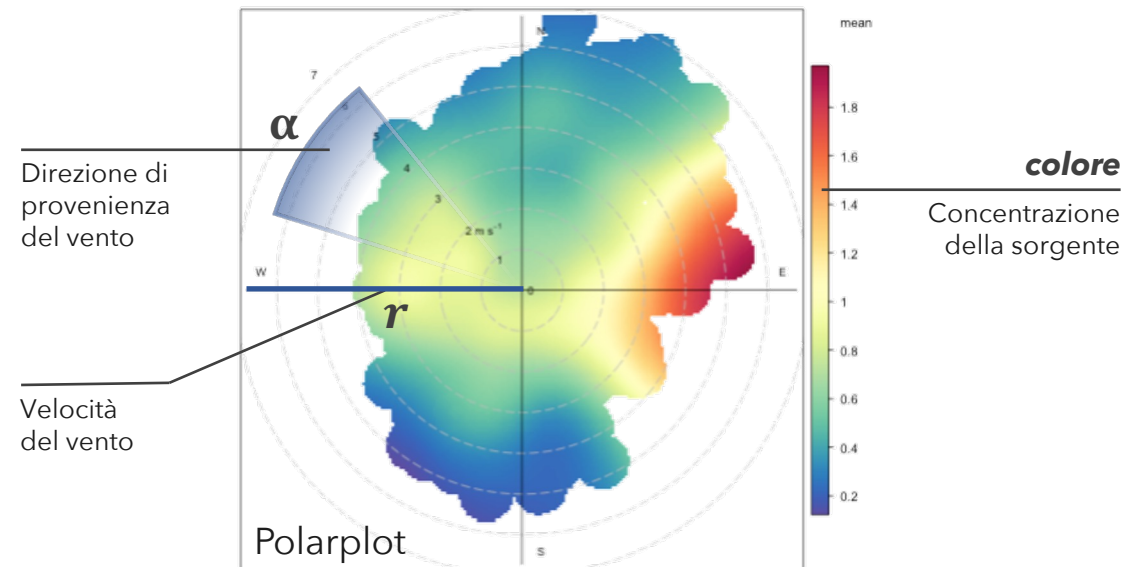
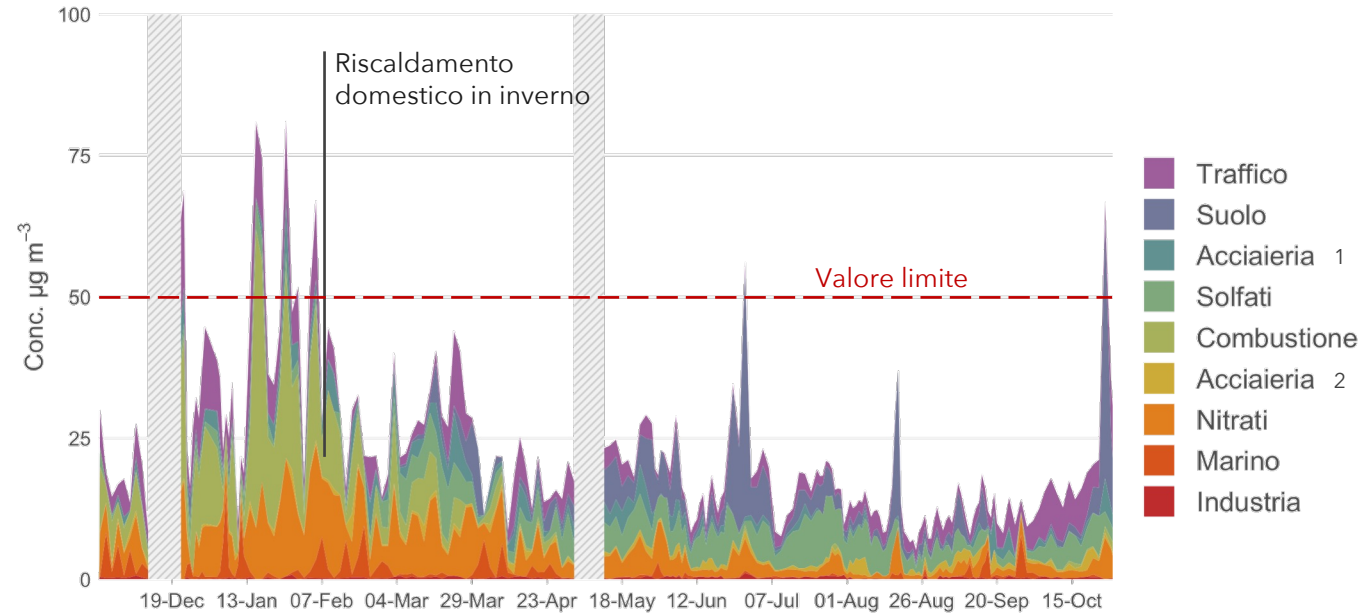
F profili chimici delle sorgenti

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

Integrazione con dati meteo

- Dati utilizzati: direzione e velocità del vento
- Elaborazione applicabile solo a dati ad alta risoluzione temporale (per i dati giornalieri si utilizzano le retro-traiettorie)
- Le informazioni sul vento sono utili per capire direzione e distanza di una sorgente dal punto di campionamento
- Aiutano l'identificazione delle sorgenti

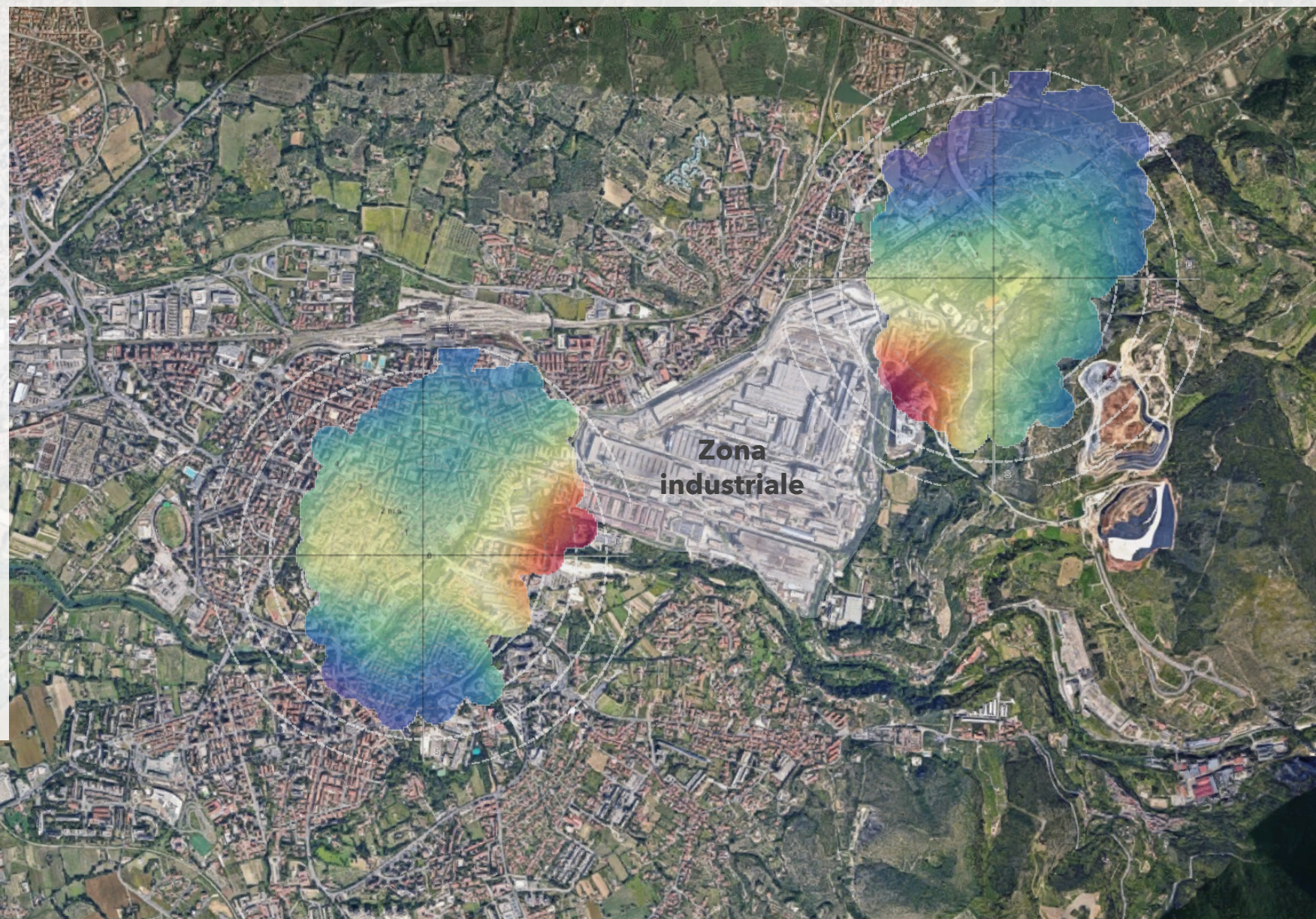


IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

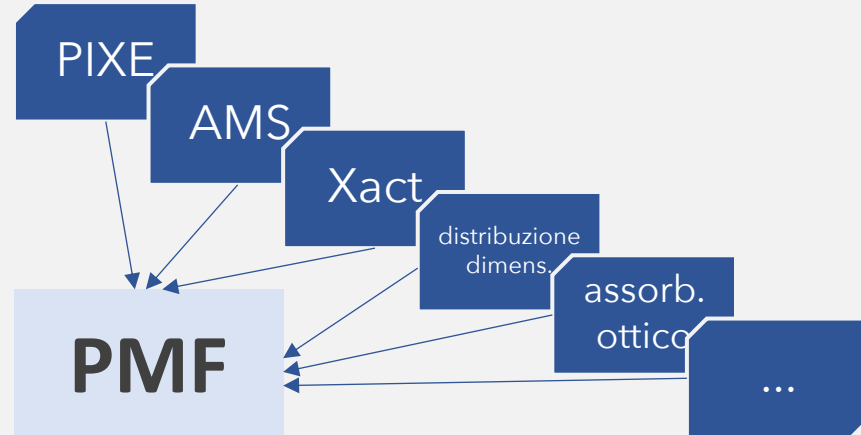
Integrazione con dati meteo

- Dati utilizzati: direzione e velocità del vento
- Elaborazione applicabile solo a dati ad alta risoluzione temporale (per i dati giornalieri si utilizzano le retro-traiettorie)
- Le informazioni sul vento sono utili per capire direzione e distanza di una sorgente dal punto di campionamento
- Aiutano l'identificazione delle sorgenti



Metodologia

- Sviluppo e ottimizzazione di un metodo di *source apportionment* per unire dataset con risoluzione temporale diversa e ottenuti con metodologie diverse (progetto PRIN)



Strumentazione

- **COOPER XACT 625i**
Campionamento e analisi online di metalli tramite fluorescenza a raggi X con dispersione energetica (ED-XRF)
- **OCEC Analyzer e autoloader**
Analizzatore termo-ottico della frazione carboniosa e autoloader per l'analisi automatica di 36 campioni

