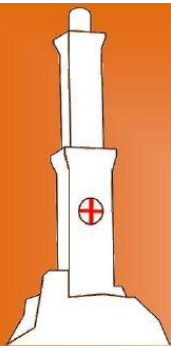


Intercomparison sulla misura termo-ottica del Carbonio Organico: i risultati dell'attività effettuata dal WG2 di IAS

C. Colombi, V. Gianelle, U. Dal Santo, P. Fermo, A. Piazzalunga,
P. Prati, M.C. Bove, D. Massabò, M. Giannoni, M. Chiari, G.
Degennaro, A. Di Gilio, S. Iacobellis, A. Giove, M.C. Pietrogrande,
C. Zigola, S. Castellazzi



PM2014 – SESTO CONVEGNO SUL PARTICOLATO ATMOSFERICO
Genova, 20-23 Maggio 2014

Obiettivo dell'intercomparison

Rispondere alla esigenza dei partecipanti su:

- **verifica della confrontabilità dei dati prodotti;**
- **verifica sulla necessità di azioni correttive;**
- **verifica della possibilità di armonizzazione delle metodiche analitiche.**

Partecipazione all'intercomparison su base volontaria

I partecipanti all'intercomparison

- ARPA Lombardia
- ENEL I&R
- LABEC Firenze
- Università degli Studi di Bari
- Università degli Studi di Genova
- Università degli Studi di Milano
- IDAEA Barcellona
- ISCII Barcellona

Partecipazione all'intercomparison su base volontaria

Le definizioni di Carbonio Organico e Carbonio Elementale

CEN TR 16243

2.1.1 Total Carbon (TC)

Total quantity of carbon atoms in a PM sample, whatever the constituent it belongs to, This includes EC, OC and IC

2.1.2 Elemental Carbon (EC)

Fraction of the non-IC total carbon in a PM sample, characterized by its non-volatility according to a [specified thermal/optical protocol](#). EC evolves from the sample by oxidation only

2.1.3 Organic Carbon (OC)

Fraction of the non-IC total carbon in a sample that is volatilised or pyrolyzed in a [specified thermal/optical protocol](#)

2.1.4 Inorganic Carbon (IC)

Fraction of carbon belonging to mineral species, including carbonates and other molecules

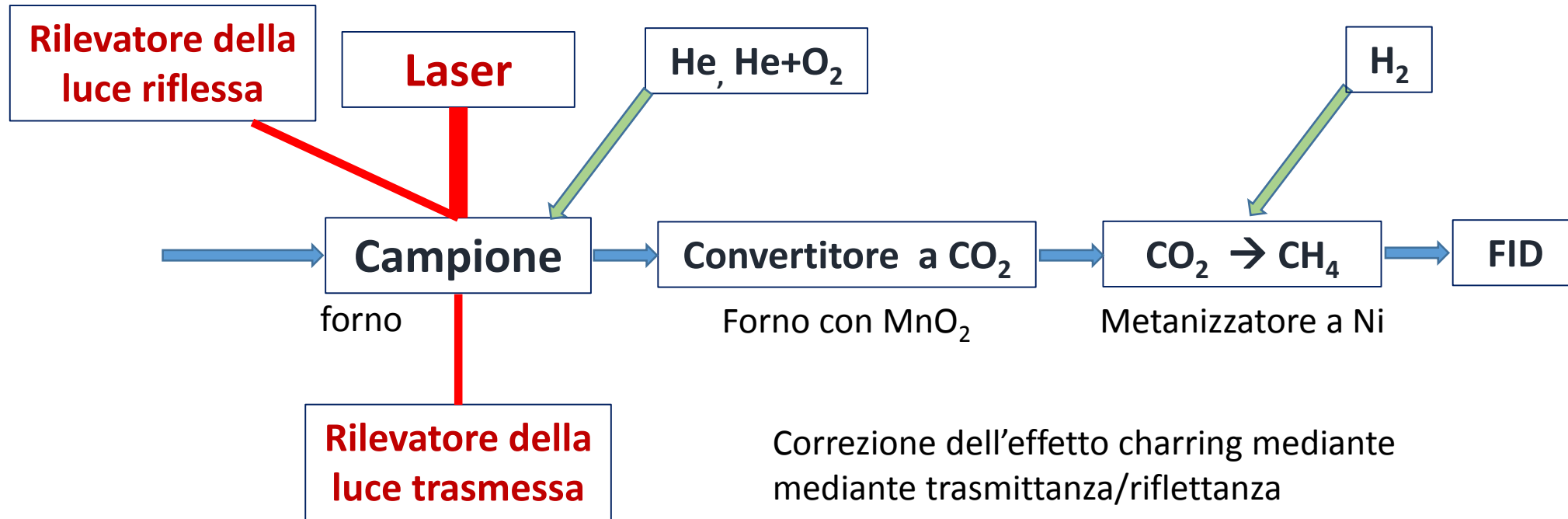
2.1.5 Carbonatic Carbon (CC)

Fraction of carbon belonging to a carbonate group mineral species, including carbonate and other molecules

I protocolli termici della CEN TR 16243

Step	NIOSH-Like (quartz)		NIOSH 5040		IMPROVE		EUSAAR 2	
	T °C	duration s	T °C	duration s	T °C	duration s	T °C	duration s
He1	310	60-80	250	60	120	150-580	200	120
He2	475	60	500	60	250	150-580	300	150
He3	615	60	650	60	450	150-580	450	180
He4	870	90	850	90	550	150-580	650	180
He	no heating	50					no heating	30
He/O ₂ 1	550	45-60	650	30	550	150-580	500	120
He/O ₂ 2	625-650	45-60	750	30	700	150-580	550	120
He/O ₂ 3	700	45-60	850	30	800	150-580	700	70
He/O ₂ 4	770-775	45-60	940	120			850	80
He/O ₂ 5	870-890	110-165						
He/O ₂ 90%/10%								

Schema del sistema di misura



Correzione dell'effetto charring mediante
mediante trasmittanza/riflettanza

4 protocolli
X

2 modi per la correzione dell'effetto charring



Per un campione reale si possono avere
potenzialmente 8 diversi risultati analitici differenti

Il protocollo dell'intercomparison

Materiale distribuito a ciascun laboratorio partecipante:

- 3 soluzioni di saccarosio denominate A, B e C
- 3 filtri in quarzo presi da una unica confezione e pretrattati in muffola a 700°C per 2 ore

Fase 1: taratura degli off-set di temperatura del fornello secondo le istruzioni del costruttore

Fase 2: taglio di 4 punch (1.5 cm²) da ciascun filtro

Per ciascun protocollo previsto dalla CEN TR 16243 :

- analisi di «bianco»
- 3 analisi ripetute di 10 µl di ciascuna soluzione

Dati restituiti:

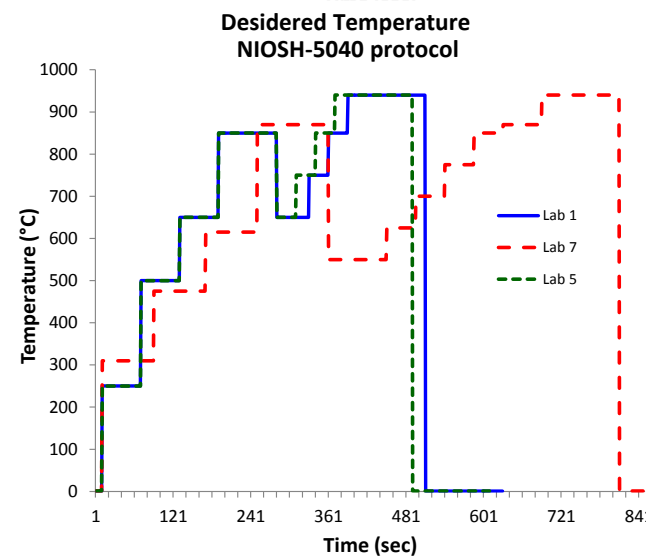
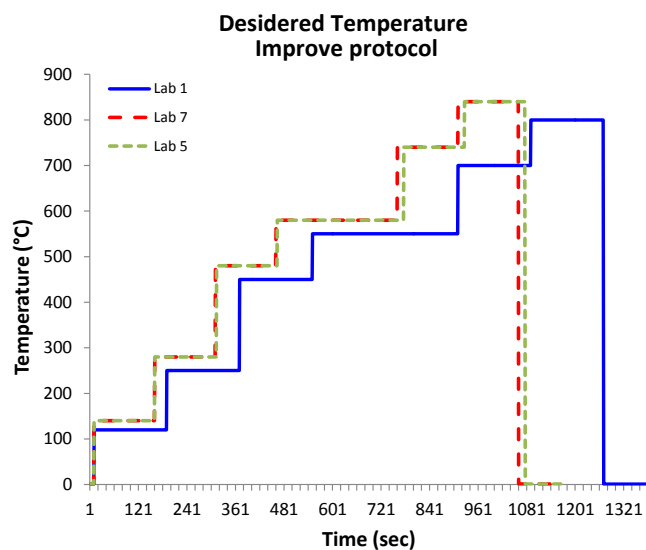
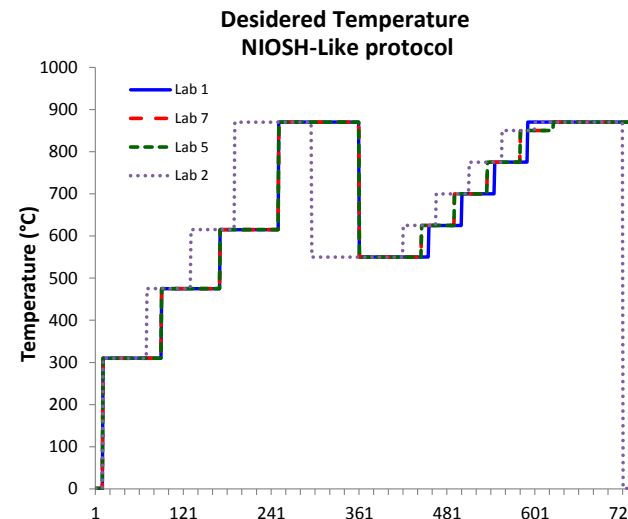
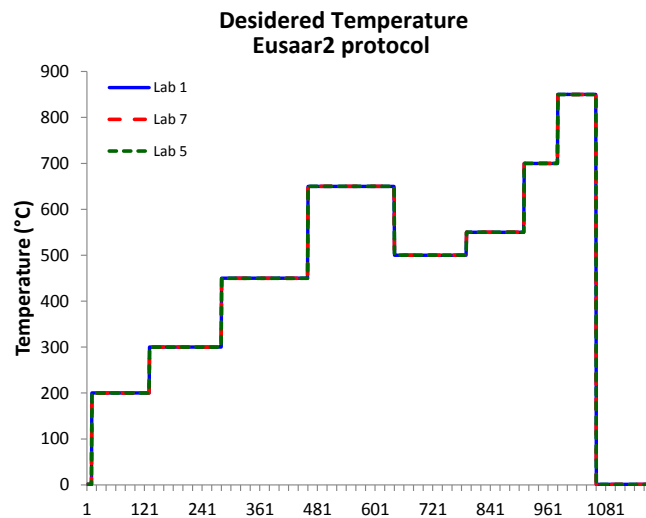
- costante di calibrazione in uso prima della interconfronto
- valori di OC determinati (trasmittanza/riflettanza)
- «raw data file» contenenti l'andamento durante l'analisi dei segnali del FID, della luce trasmessa, della luce riflessa, della temperatura del forno programmata, della temperatura del forno effettiva.

I dati restituiti

Thermal Protocol:					
Laboratorio:	NIOSH-like	NIOSH 5040	EUSAAR_2	IMPROVE	Raw data
Lab 1	X	X	X	X	X
Lab 2	X				X
Lab 3	X		X	X	
Lab 4	X		X		
Lab 5	X	X	X	X	X
Lab 6	X		X		X
Lab 7	X	X	X	X	X
Lab 8		X			X

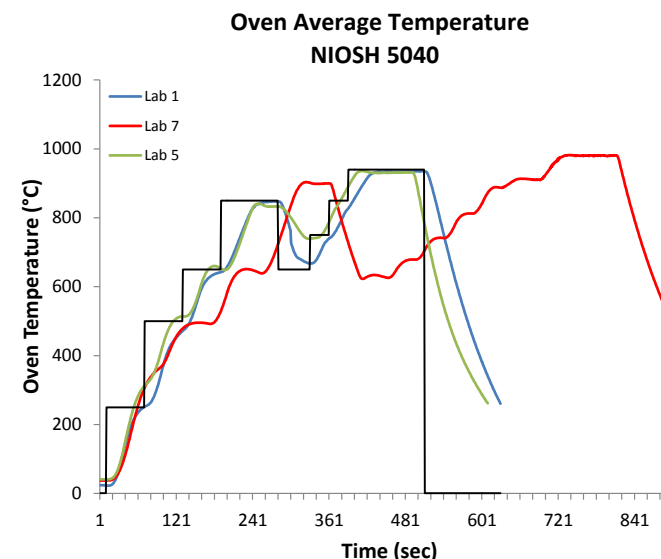
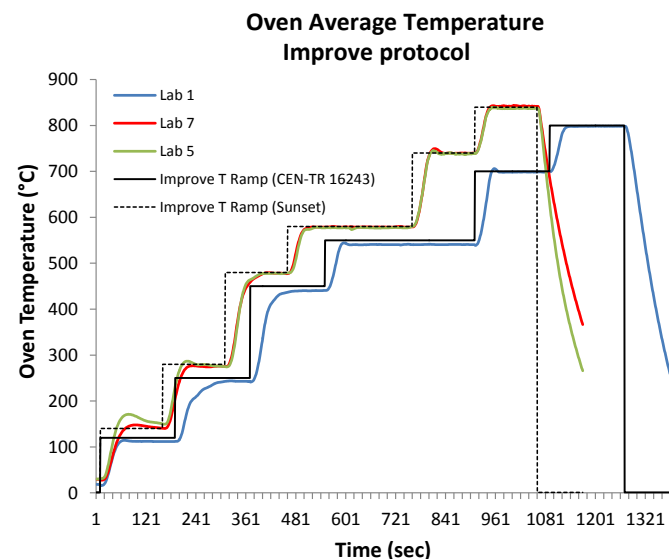
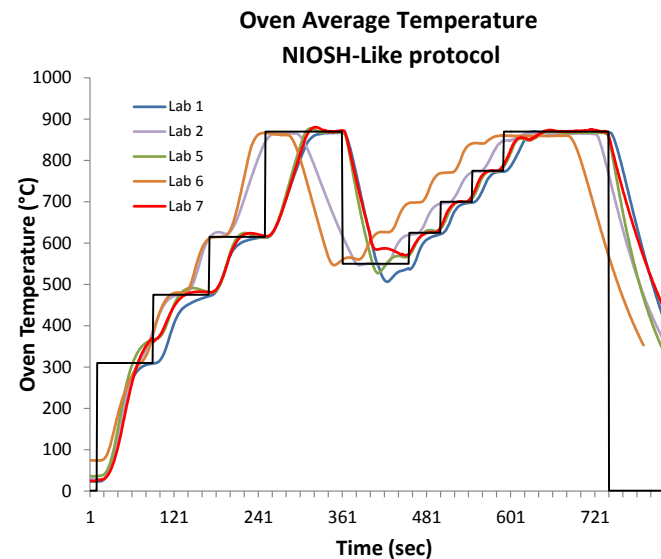
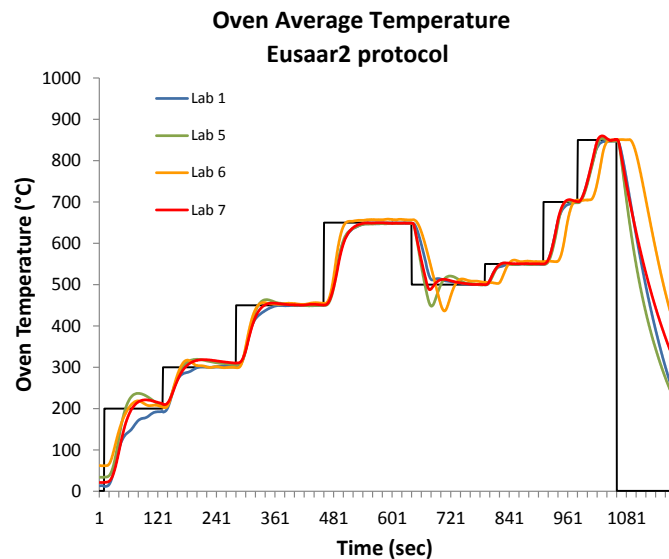
Trattandosi di attività volontaria non tutti hanno ritenuto effettuare tutte le prove previste

Confronto tra le rampe di temperature nominali



Non tutti i laboratori hanno impostato le temperature nominali previste dalla CEN TR 16243

Confronto tra le temperature del forno «effettive»

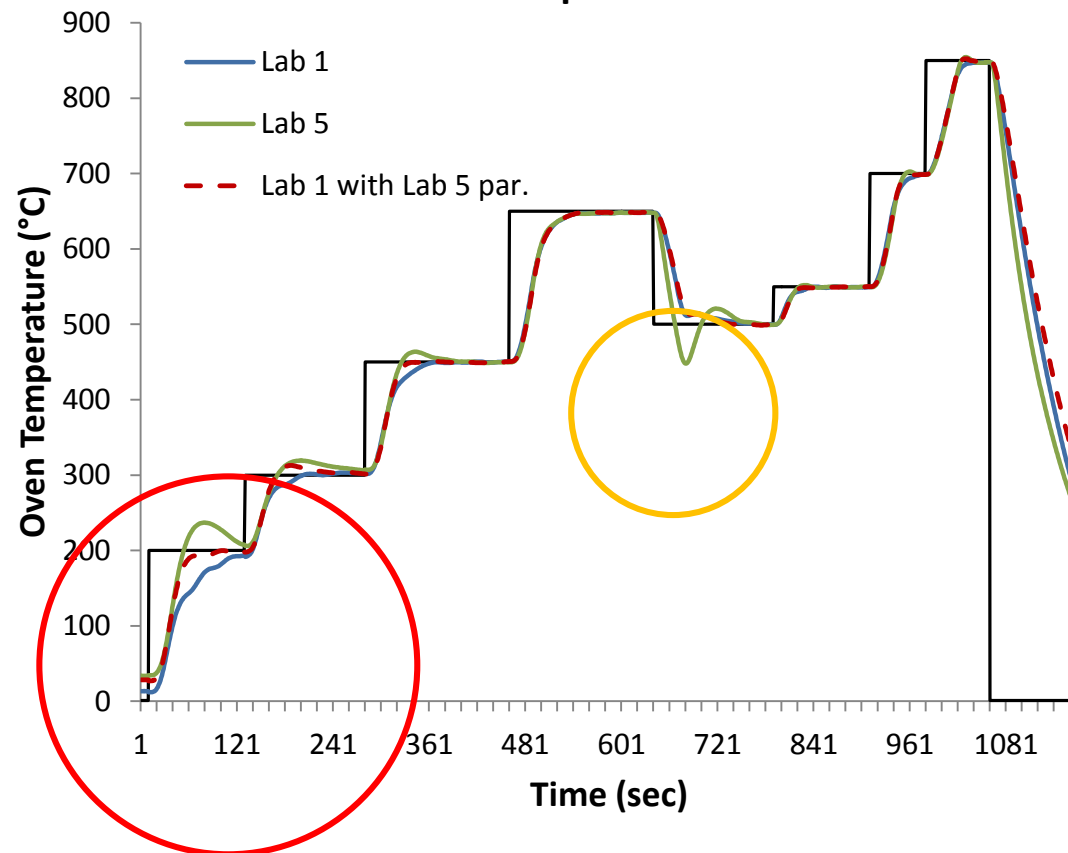


Le temperature effettive non sempre seguono l'andamento desiderato

Confronto tra le temperature del forno «effettive»

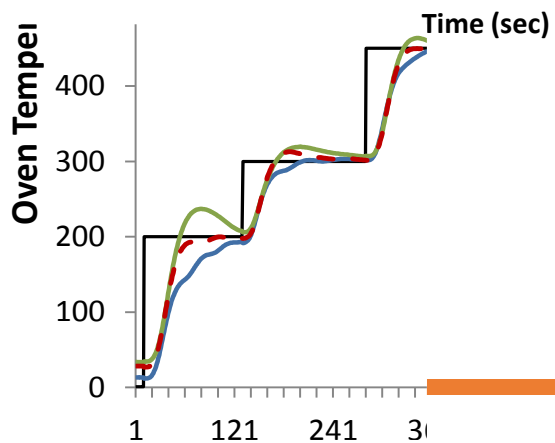
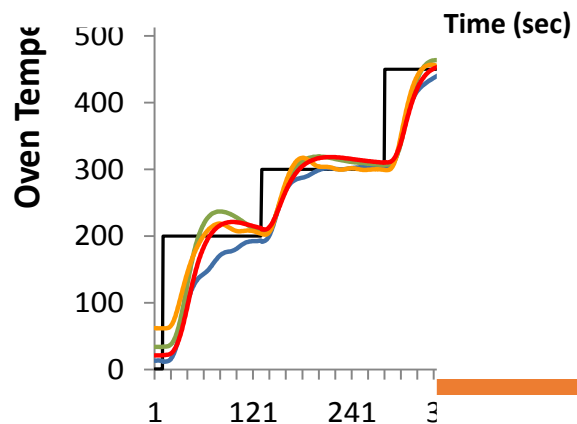
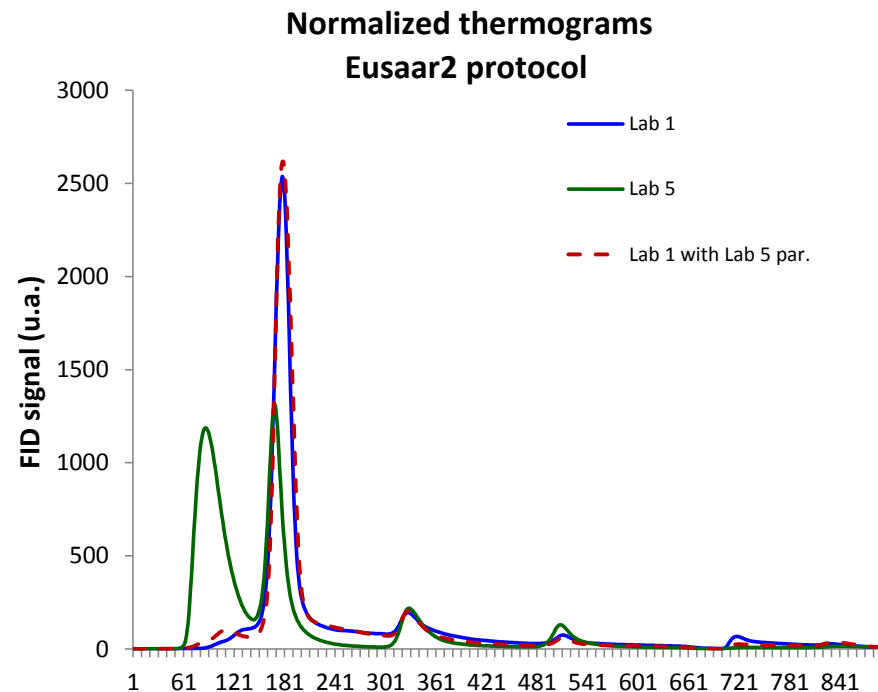
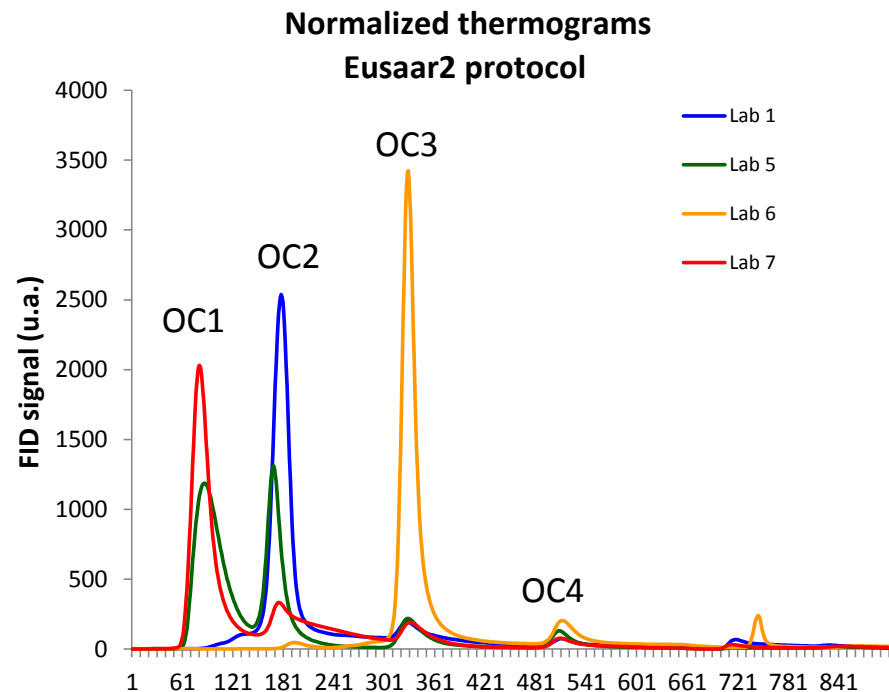
Oven Average Temperature

Eusaar2 protocol



L'utilizzo degli stessi parametri strumentali su due esemplari dello stesso sistema evidenzia differenze caratteristiche

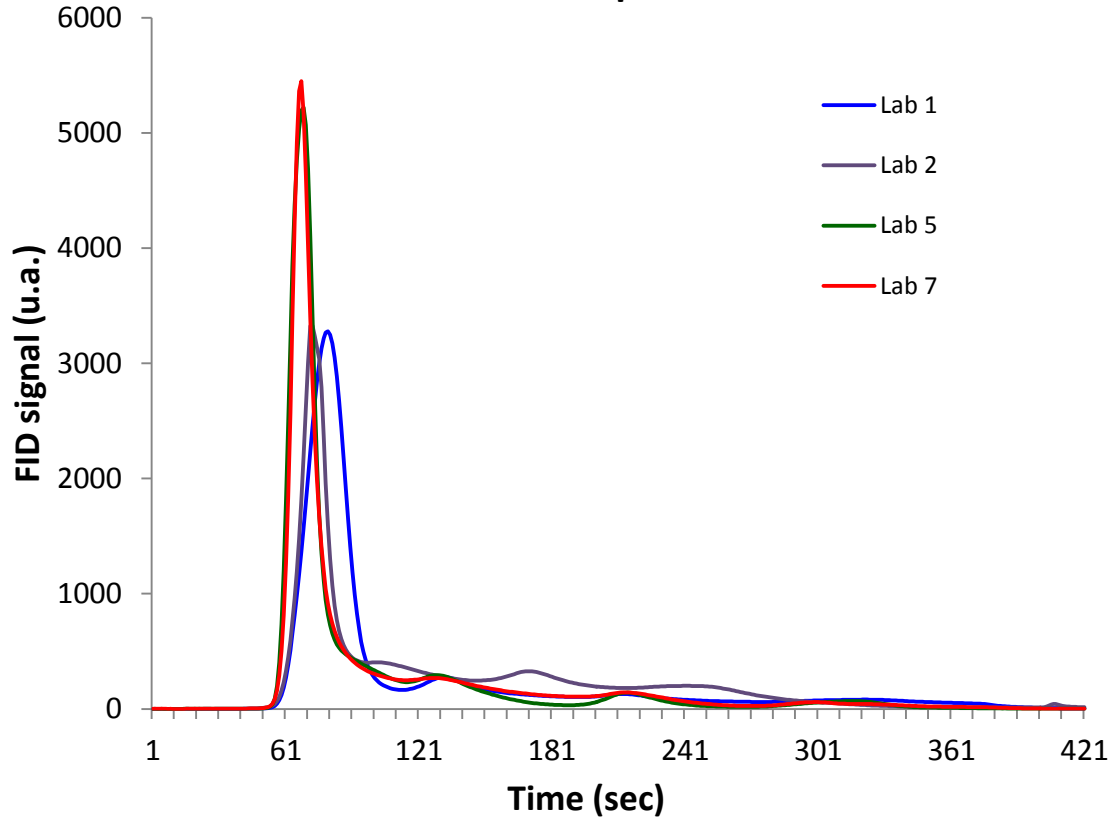
Confronto tra i segnali del FID



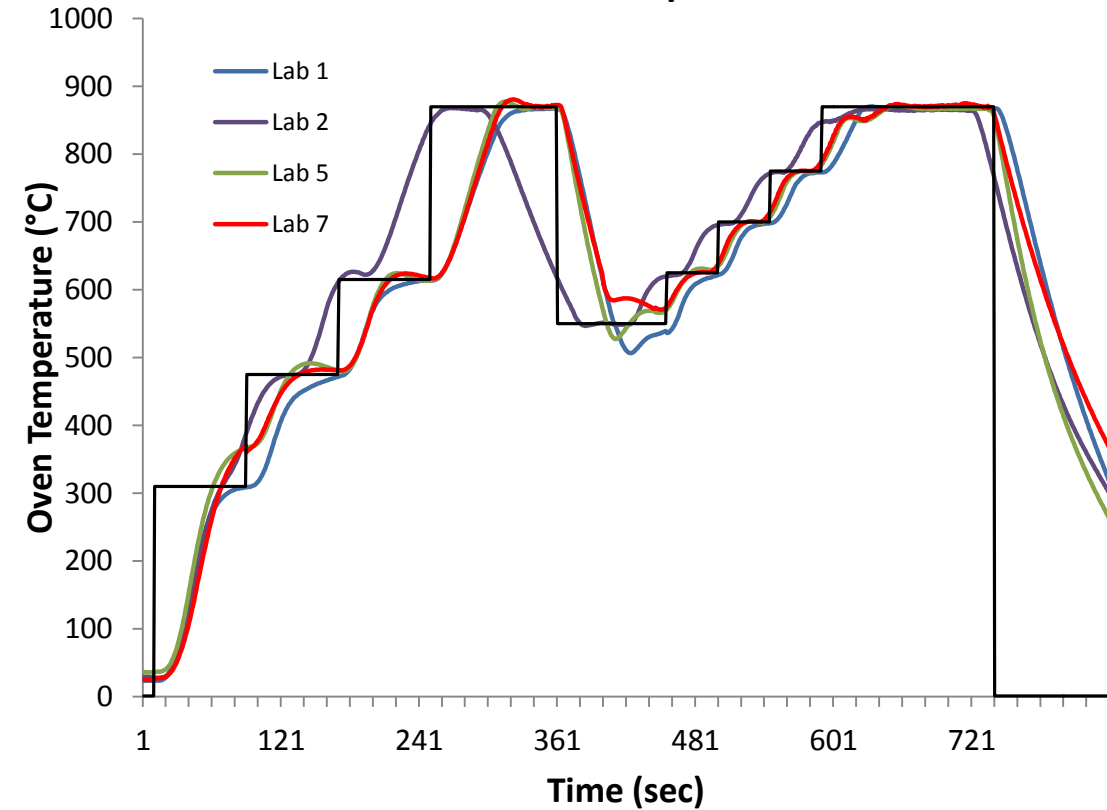
V. Gianelle, PM2014, Genova, 20-23 Maggio 2014

Confronto tra i segnali del FID

Normalized thermograms NIOSH-Like protocol

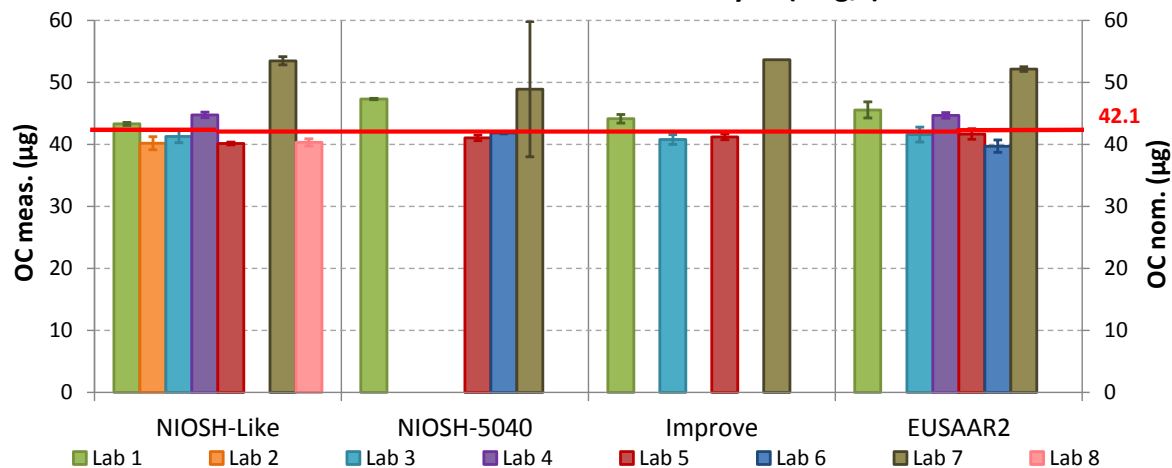


Oven Average Temperature NIOSH-Like protocol

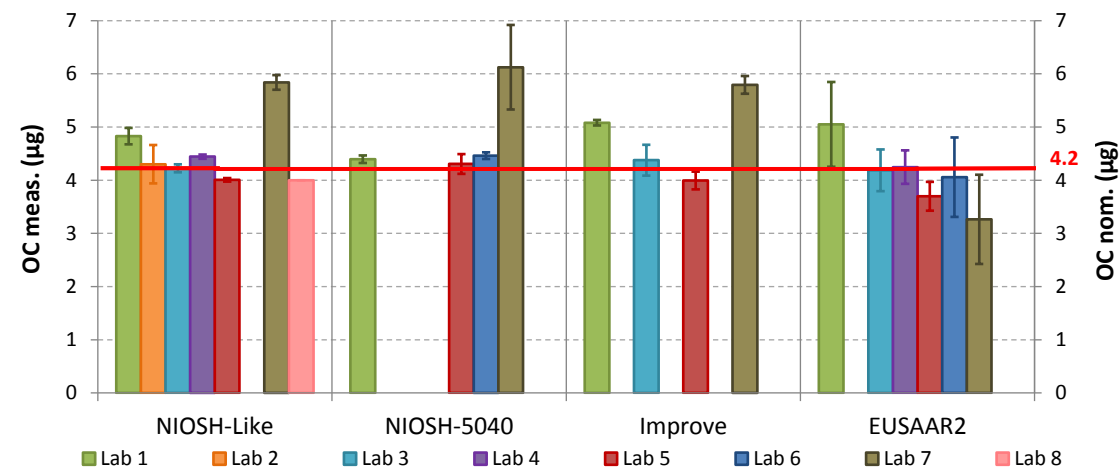


Confronto tra i risultati delle analisi delle soluzioni

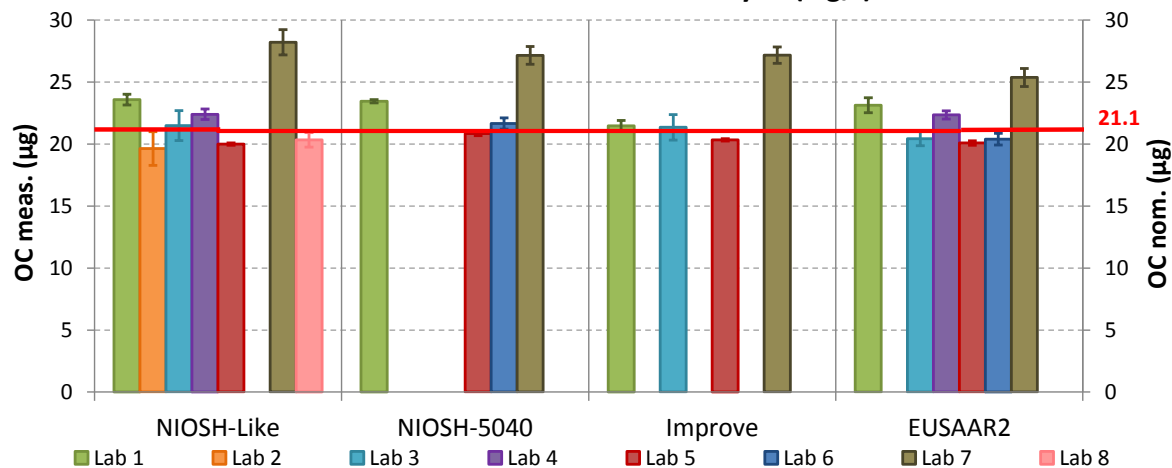
Results of A-sucrose solution analysis (10 g/l)



Results of C-sucrose solution analysis (1 g/l)



Results of B-sucrose solution analysis (5 g/l)



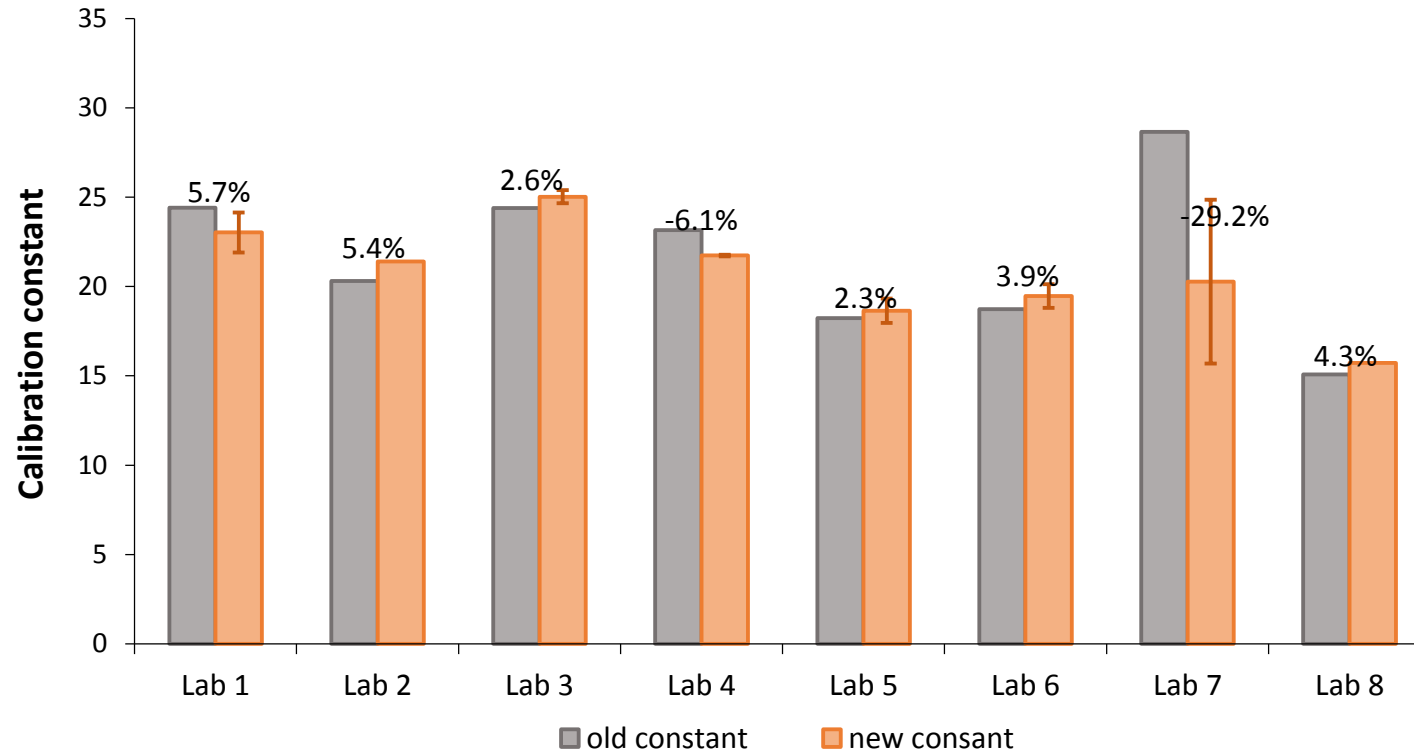
Errore standard tipico < 5%

Scarto quadratico medio

Soluzione	Tutti i Lab.	Escluso outlier
A	11.5%	5.1%
B	13.6%	6.0%
C	18.1%	9.0%

Confronto tra le costanti di calibrazione

Differences in old and new averaged calibration constants



Risultano evidenti differenze tra gli strumenti correlati all'efficienza del FID

Conclusioni

I picchi intermedi (OC1, OC2, ecc.) nell'evoluzione dei termogrammi **non sono confrontabili** se:

- Si utilizzano differenti rampe di temperatura del forno (**armonizzazione**);
- Pur utilizzando la stessa rampa di temperatura nominale i parametri strumentali non sono adeguatamente regolati (**azioni correttive**).

La ripetibilità delle misure può essere mantenuta entro il 5%

La **confrontabilità** delle misure di OC si mantiene all'interno del 10%

Prospettive

Inercomparison su **campioni reali** per verificare anche la correzione dell'effetto charring e le determinazioni del carbonio elementare