



L'uso di tecniche nucleari per lo studio del particolato atmosferico al LABEC

Massimo Chiari, Giulia Calzolari, Franco Lucarelli, Silvia Nava
INFN Firenze e Dipartimento di Fisica e Astronomia, Univ Firenze

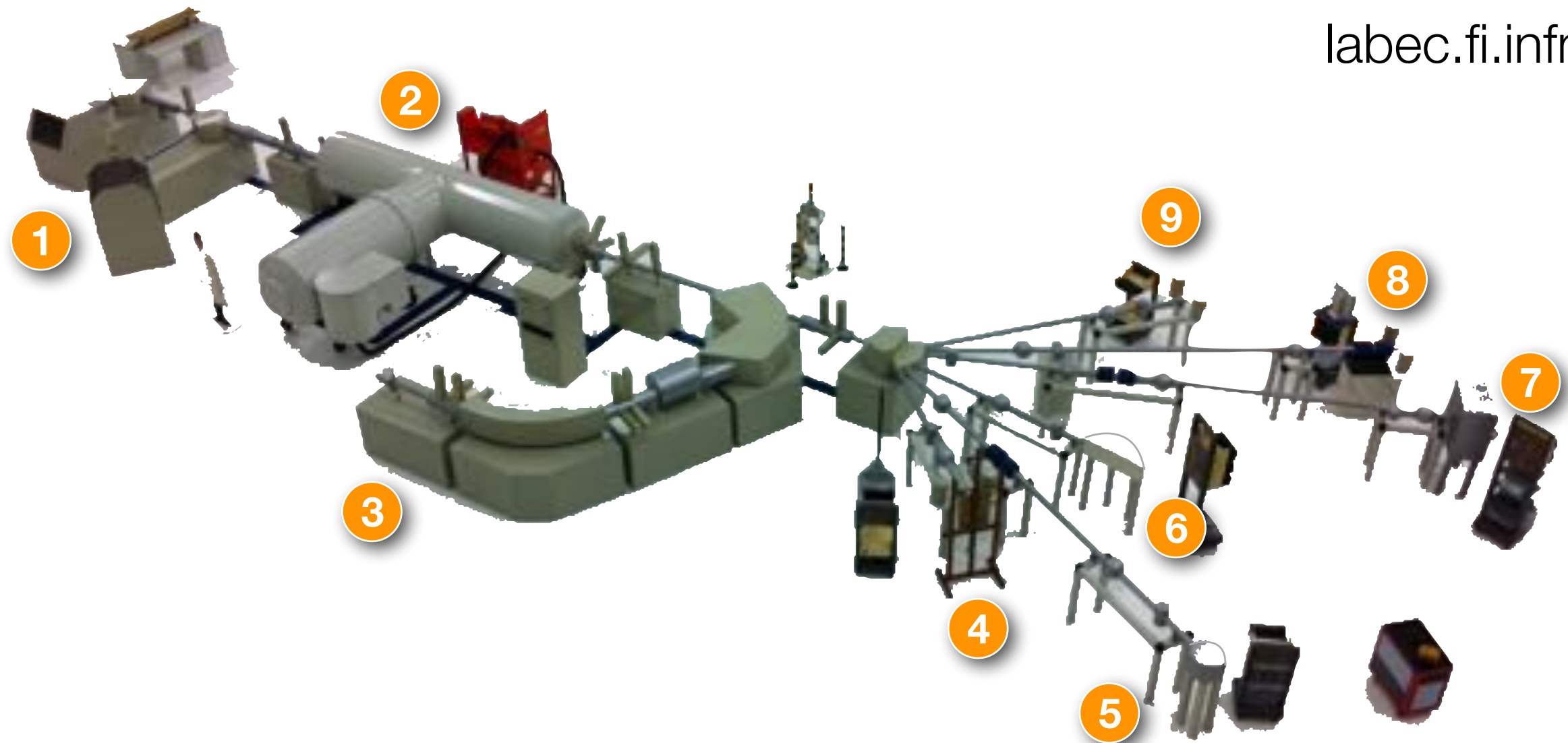
“Inquinamento atmosferico: giornata di studio e confronto fra i gruppi dell'area di ricerca di Firenze”

Area della Ricerca CNR di Firenze 28 Marzo 2017



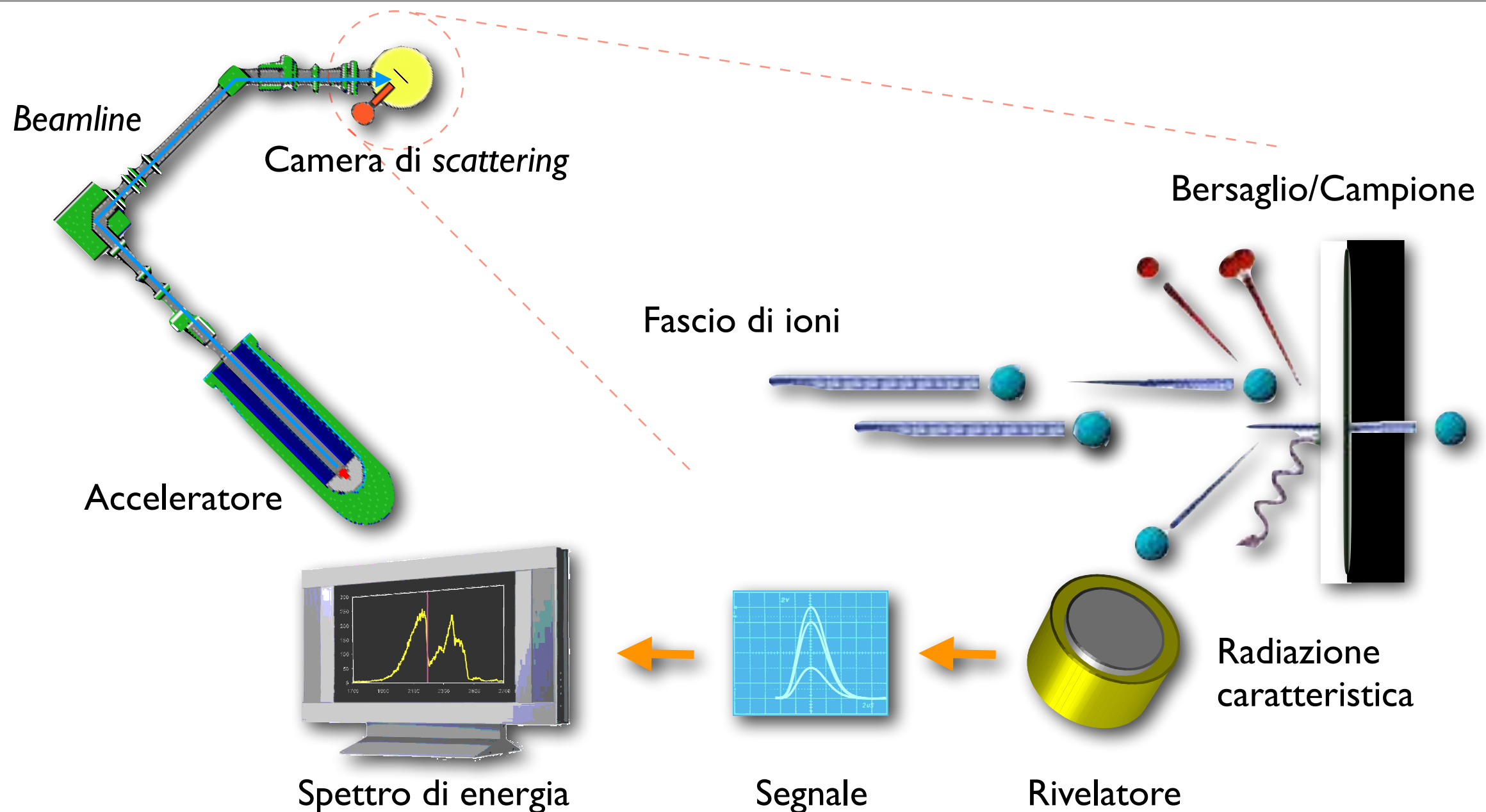
Il laboratorio LABEC dell'INFN a Firenze

labec.fi.infn.it



- | | | | |
|---|---------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1 | Sorgenti di ioni | 6 | Camera di scattering (fis. nucleare) |
| 2 | Acceleratore 3MV Tandetron | 7 | Fascio pulsato |
| 3 | Linea AMS | 8 | Microfascio esterno |
| 4 | Fascio esterno (beni culturali) | 9 | Fascio esterno (aerosol) |
| 5 | Camera di scattering (IBA) | | |

Principi delle tecniche IBA



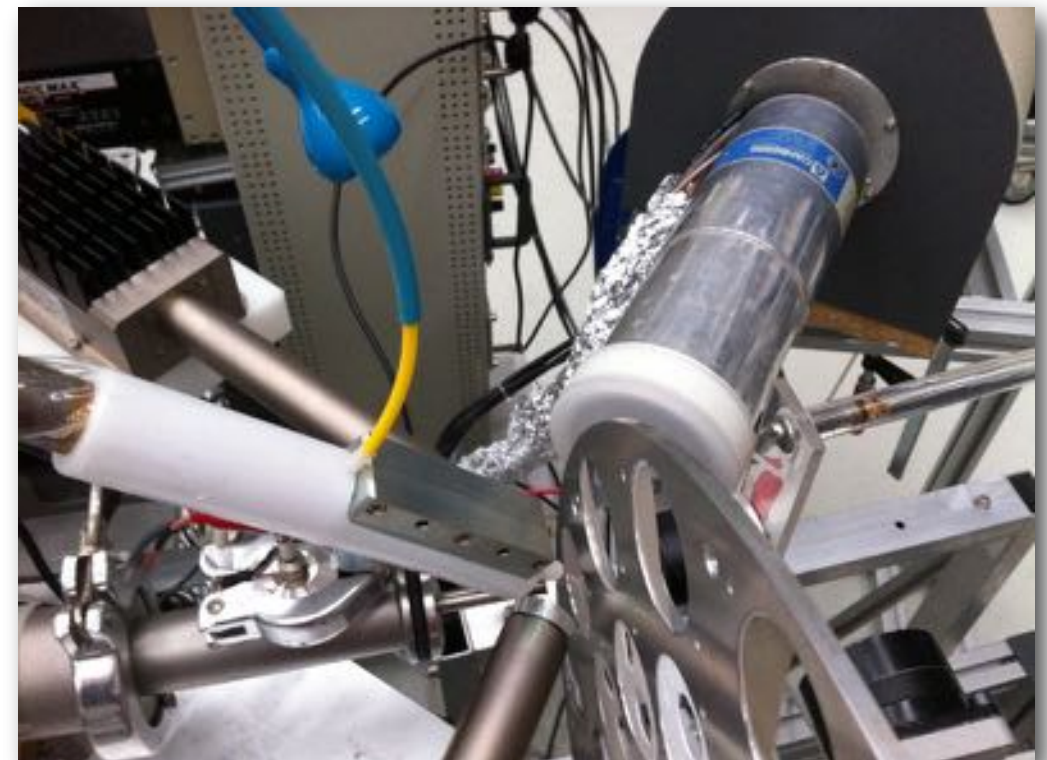
Con il termine Ion Beam Analysis (IBA) si indica un insieme di tecniche analitiche che si basano sull'interazione di particelle cariche dell'energia del MeV con la materia per determinare la composizione elementare e la struttura della superficie del campione a partire da quantità misurate come gli spettri energetici di raggi X, raggi gamma e particelle cariche

Le tecniche IBA e lo studio degli aerosol

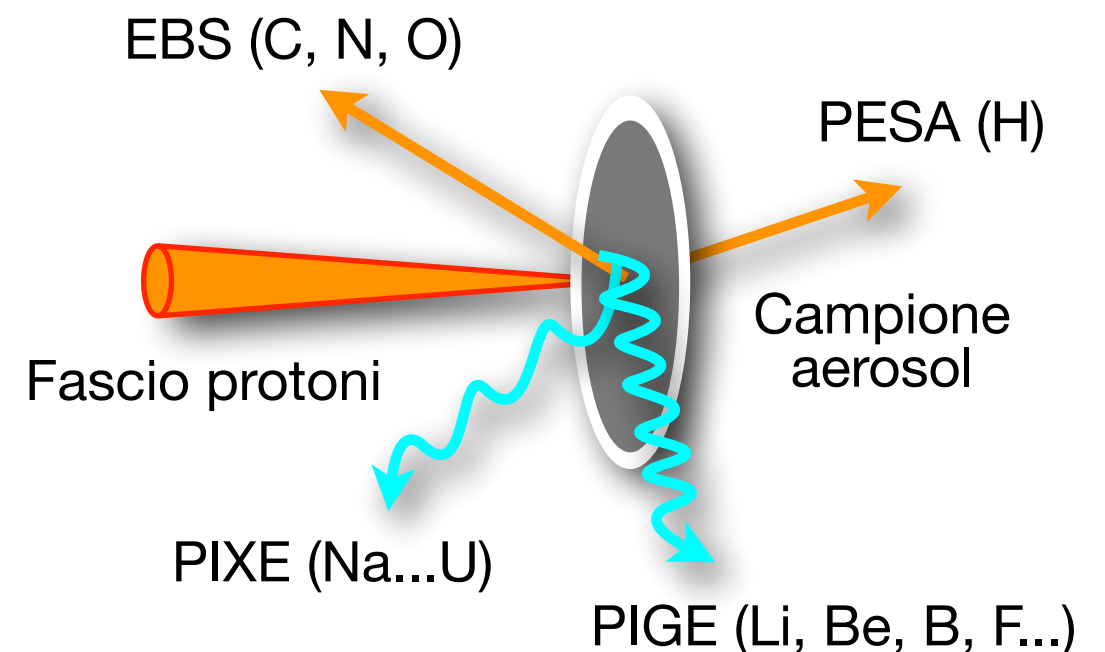
Acceleratore *Tandetron* da 3 MV del LABEC, Firenze



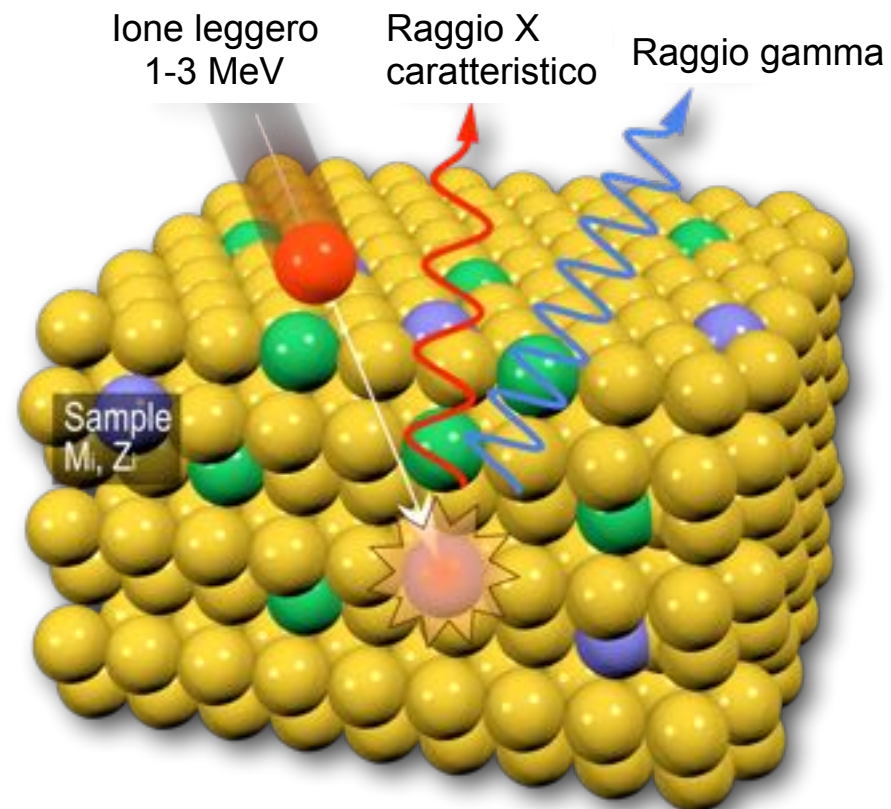
Linea di fascio esterno per analisi PIXE-PIGE



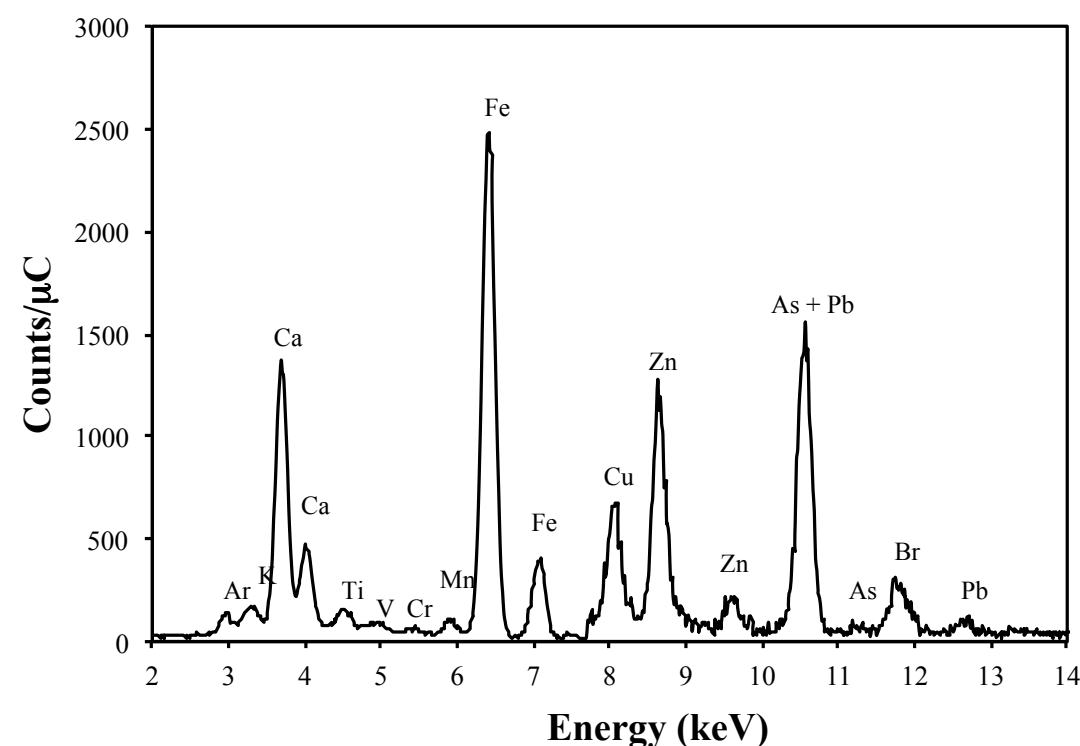
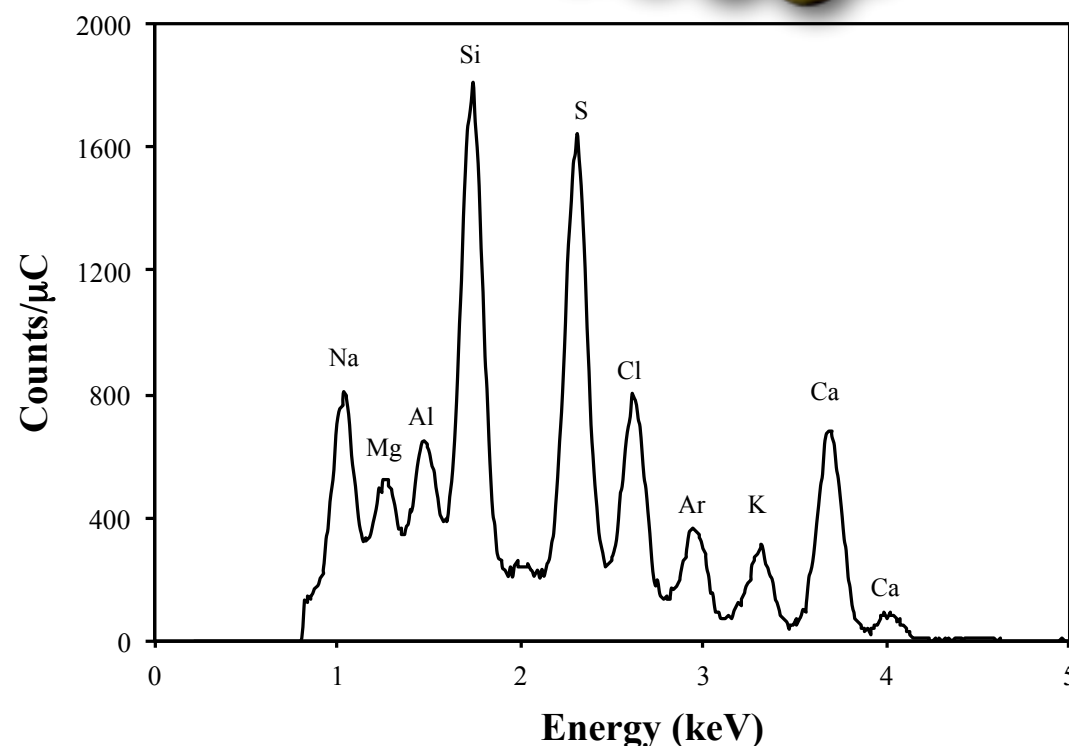
- Fasci di protoni di energia del MeV “sparati” sul campione
- Le tecniche IBA coprono la Tavola Periodica (da H a U)
- Molto sensibili ($\mu\text{g/g}$) per campioni di massa ridotta ($<\mu\text{g}$)
- Rapide (<5 min), non distruttive



Principi della tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission)



- Le energie degli elettroni nei diversi livelli atomici sono caratteristiche di ciascuna specie atomica.
- Dunque, anche le differenze tra di esse, cioè le energie dei raggi X, sono caratteristiche della specie atomica da cui sono emessi.
- La rivelazione e classificazione delle energie X permette di identificare e quantificare i differenti elementi presenti nel campione-bersaglio del fascio.



Spettri PIXE di PM_{10} su Teflon campionato in area industriale (Montelupo Fiorentino).

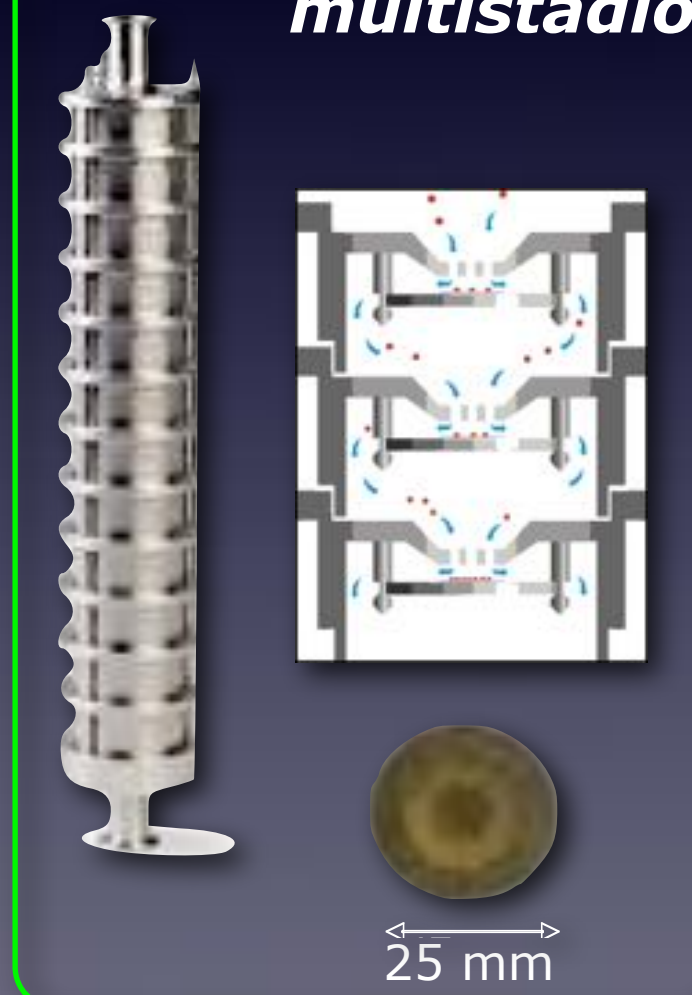
Perché usare le tecniche IBA?

- Campagne di studio dell'aerosol producono un'ingente mole di campioni di piccola massa ($10\text{-}300\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

**Campionatori
sequenziali**



**Impattori
multistadio**



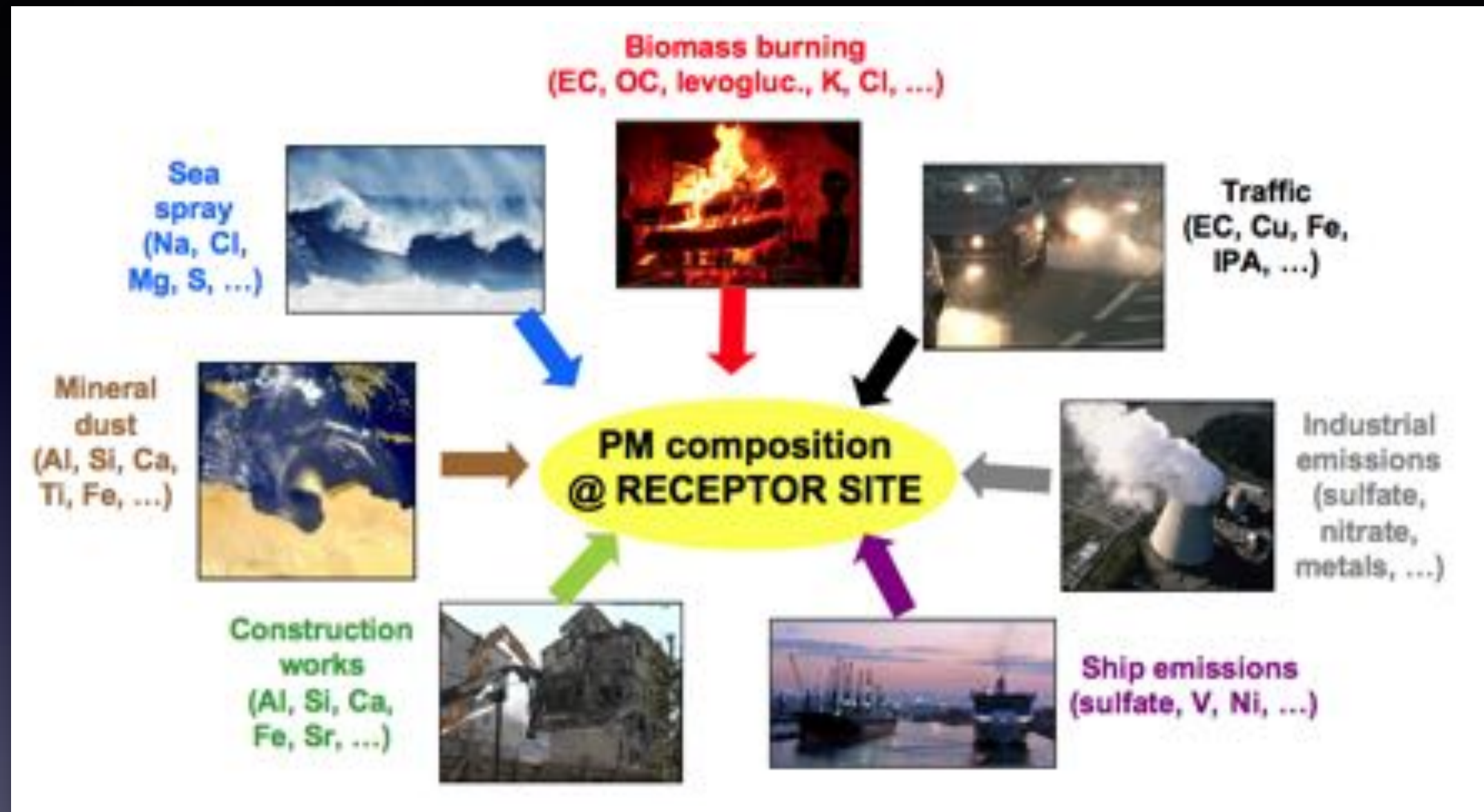
**Campionatori
continui**



"campioni orari"

- Sono necessarie tecniche analitiche multi-elementali, rapide, altamente sensibili, quantitative e non distruttive

Identificazione delle sorgenti dell'aerosol



- Le tecniche IBA possono produrre un grande database di concentrazioni elementali (giornaliere o ad alta risoluzione temporale) a partire dai campioni di particolato atmosferico di massa ridotta.
- Le tecniche IBA forniscono l'identificazione e la caratterizzazione quantitativa delle sorgenti, estremamente utili alle agenzie regionali di protezione ambientale e ai decisori.

Strategia di campionamento e di analisi



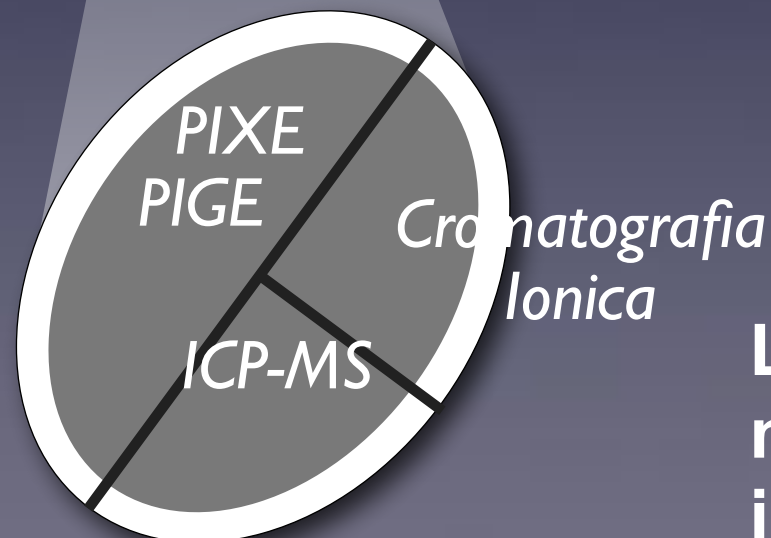
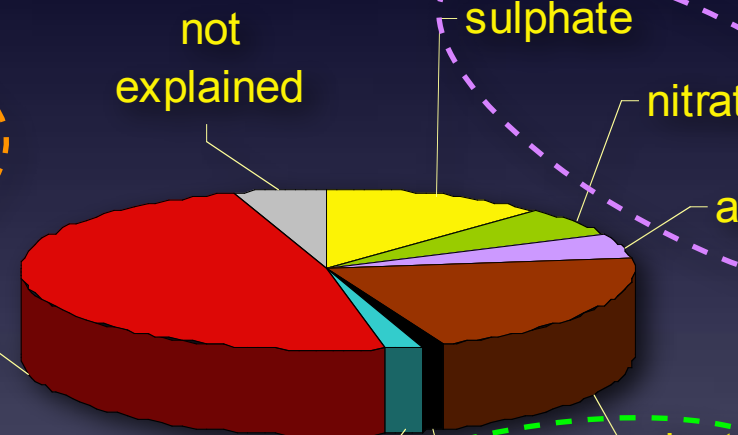
Due campionatori sequenziali in parallelo

PM raccolto per 24h
su filtri in Quarzo

PM raccolto per 24h
su filtri in Teflon

Analizzatore Termo-Ottico
GC-MS

Cromatografia Ionica



Le campagne di studio all'aerosol
necessitano di un approccio
integrato che comprenda
differenti tecniche analitiche

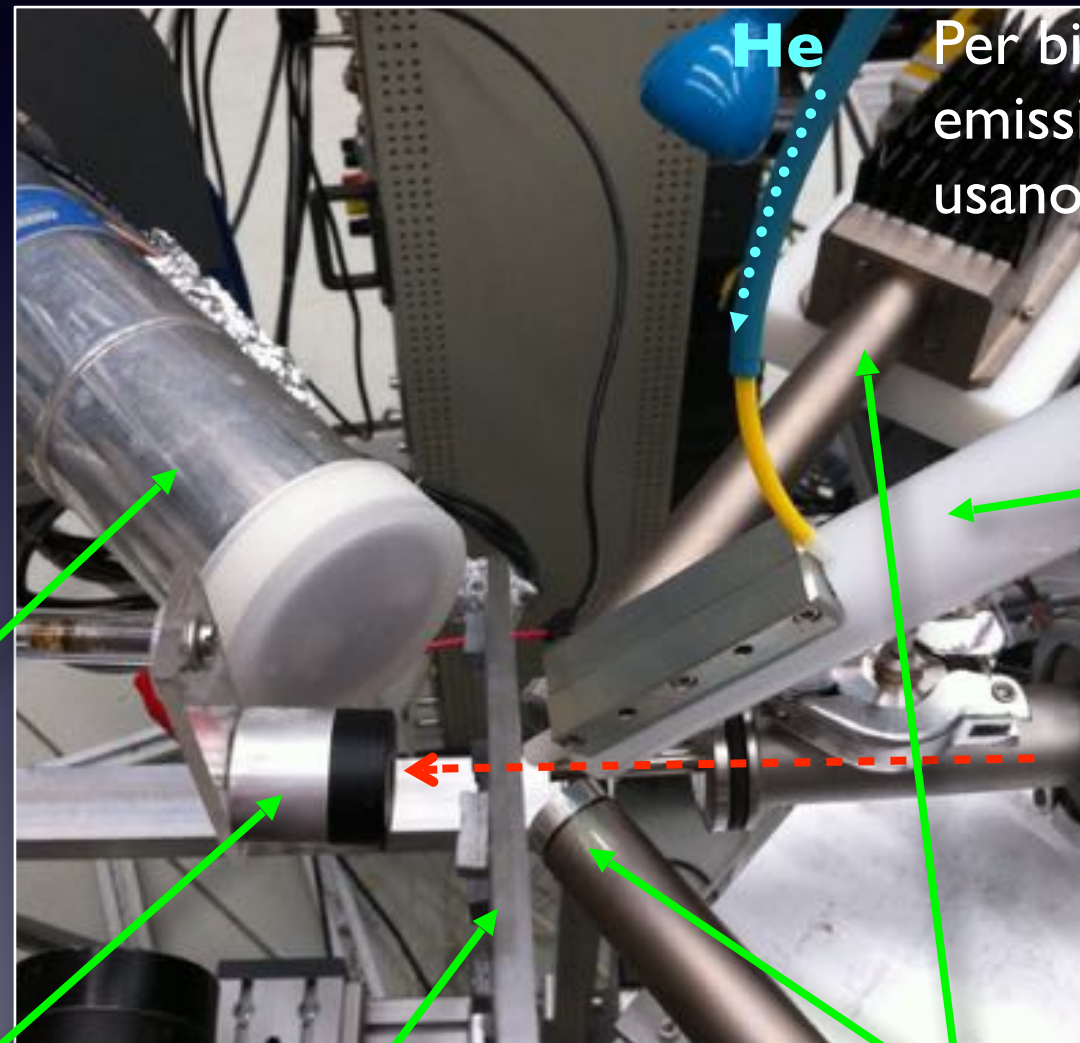
Il set-up di misura PIXE-PIGE per campioni di aerosol

Fascio esterno

- Facile gestire, posizionare, cambiare e/o scansionare i campioni
- Buona dissipazione termica: riduce la perdita di elementi volatili (Cl, Br)
- Nessuno stress meccanico durante i transitori da/verso le condizioni di vuoto

3 rivelatori di raggi X per PIXE

Per bilanciare i differenti rate di emissione X (necessari quando si usano alte correnti di fascio)



Rivelatore di raggi gamma per PIGE

“Faraday cup”

Campioni

rivelatore “SMALL” ($X < 6$ keV):
sinistra sottile ($8 \mu\text{m}$ Be), flusso He, deflettore magnetico di protoni

rivelatori “BIG” ($X > 5$ keV)
grande angolo solido, assorbitore raggi X bassa energia

“High speed PIXE”

Campioni giornalieri

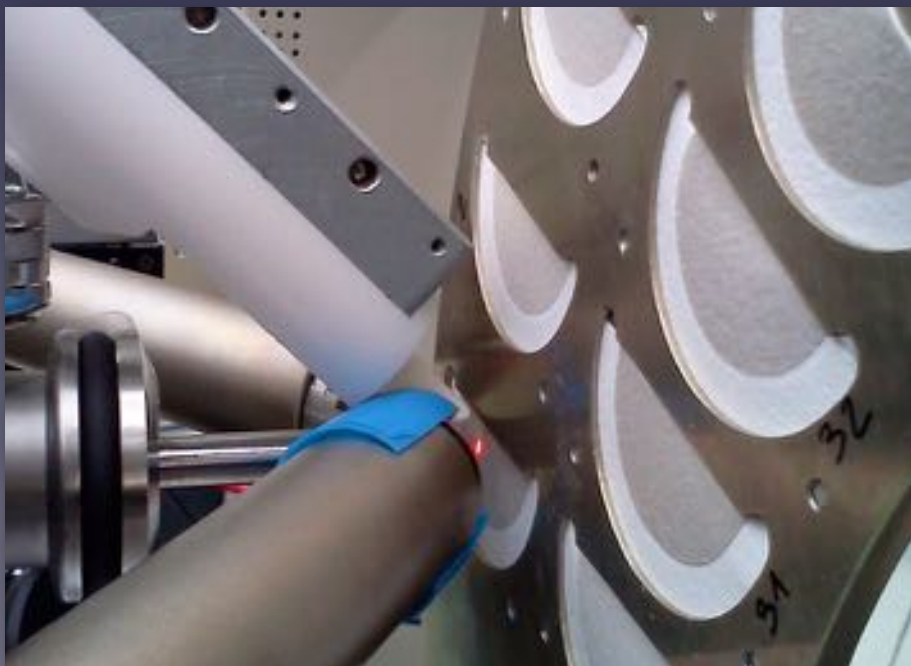
Fascio: protoni 2.5 o 3 MeV

Spot fascio: 1 mm x 2 mm

Intensità fascio ~ 10-200 nA

Tempo misura: ~ 1 min/campione

I anno di campionamento:
~ 8 ore



Campioni orari

Fascio: protoni 2.5 MeV

Spot fascio: 1 mm x 2 mm

Intensità fascio ~ 100-400 nA

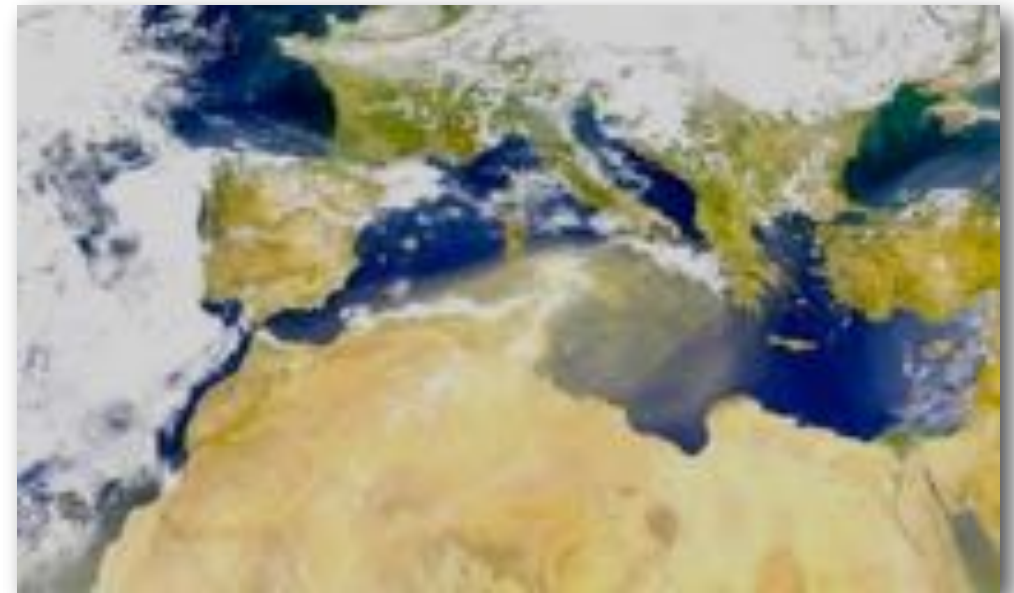
Tempo misura: < 1 minuto/spot

7 giorni di campionamento:
~ 3-4 ore

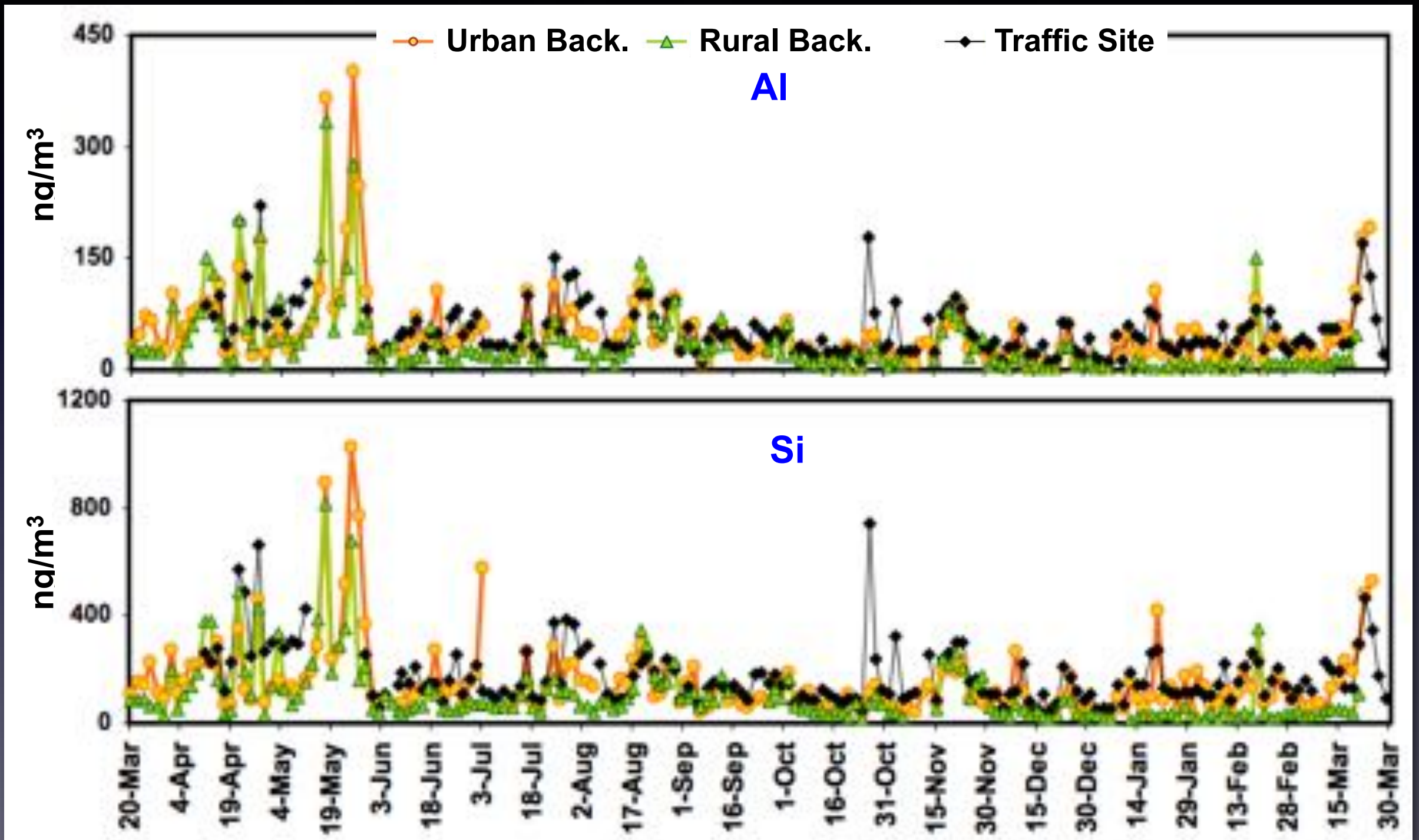


Applicazioni ideali della PIXE

- Analisi della polvere minerale (es. identificazione di episodi di trasporto di polveri Sahariane)
- Analisi di un grande numero di campioni
- Analisi di campioni di massa ridotta, es. alta risoluzione temporale, separazione dimensionale, da aree remote o a basso impatto antropico (Artide e Antartide)

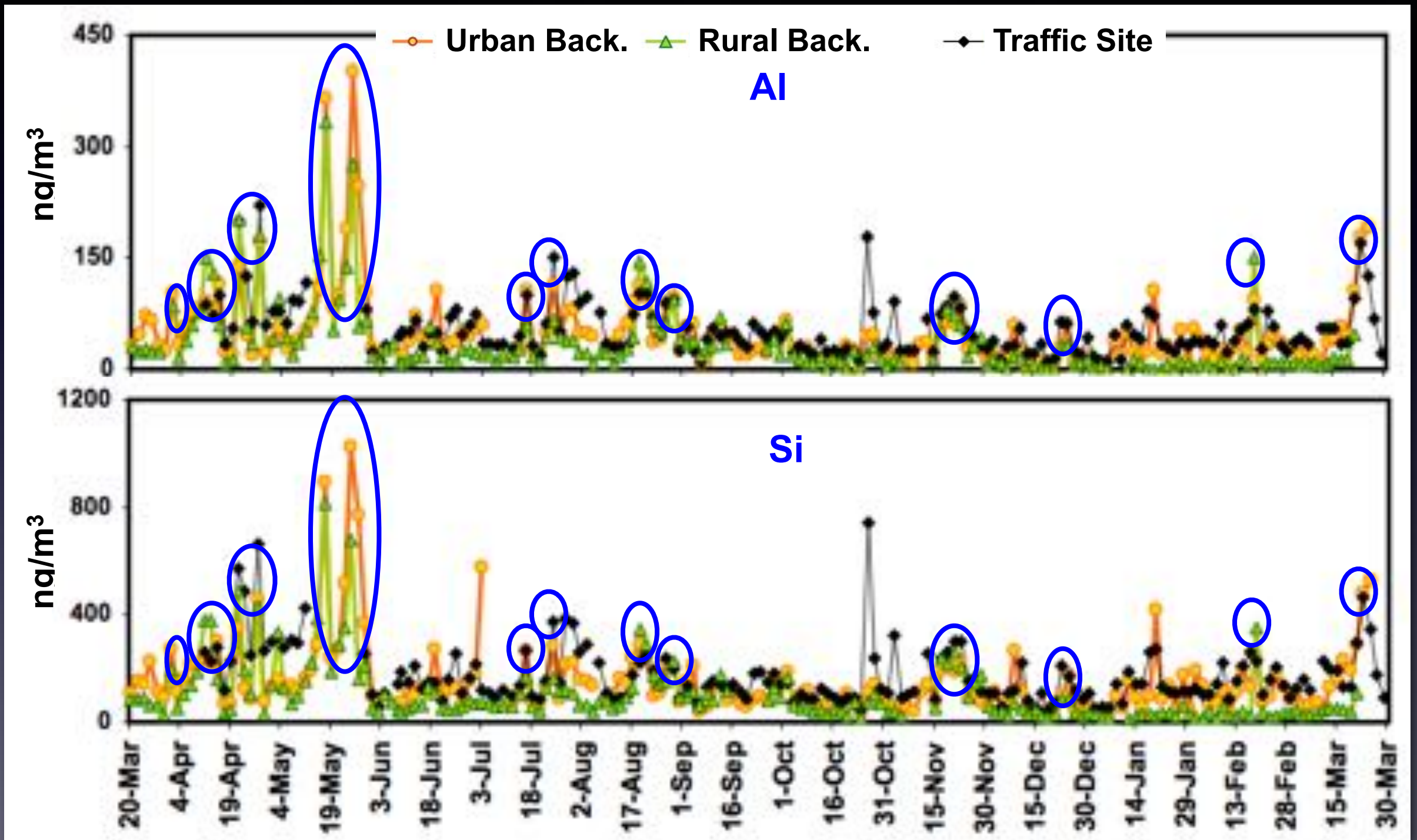


Evento di trasporto di polvere Sahariana



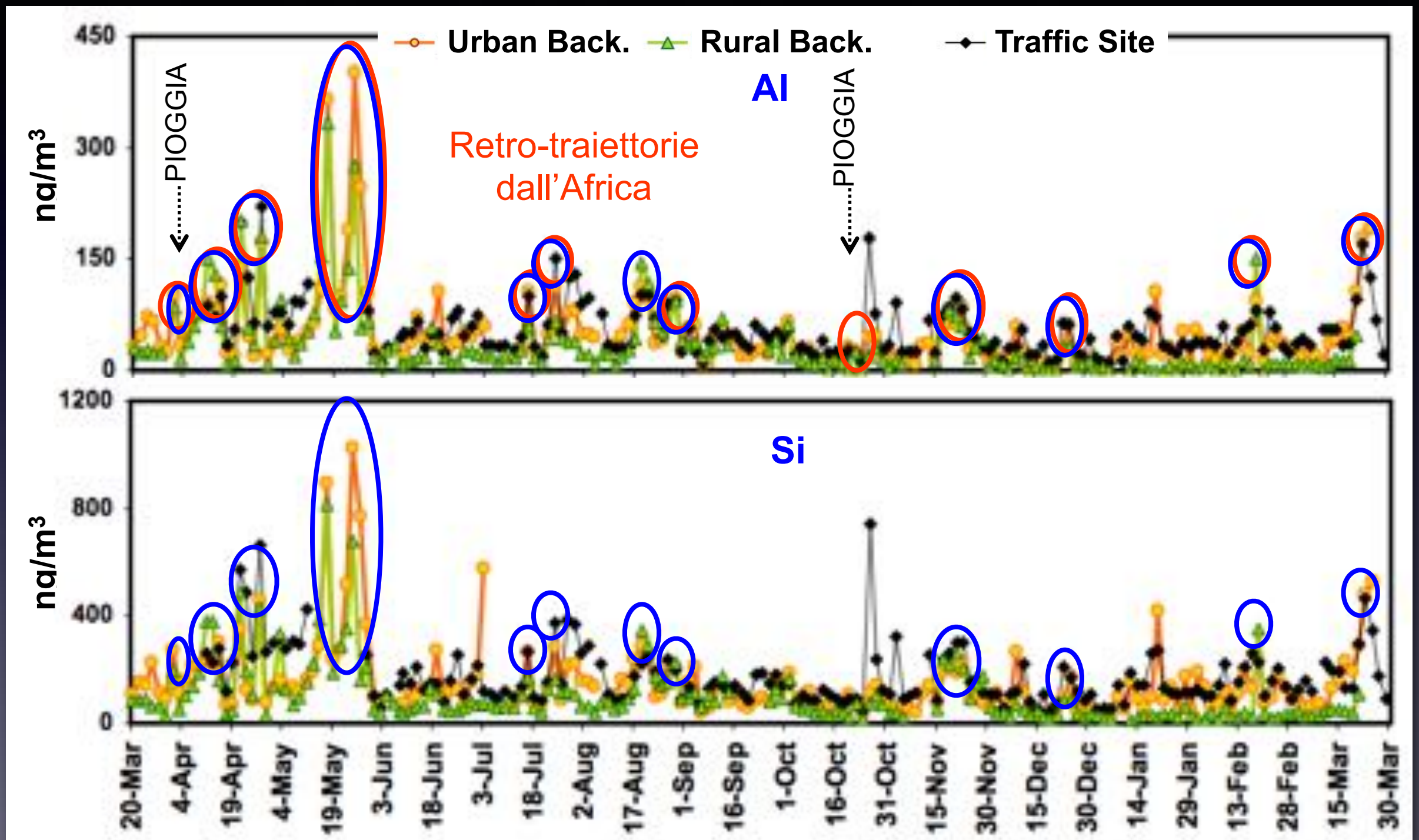
Un anno di campionamento (2009-2010), PATOS2, Toscana

Evento di trasporto di polvere Sahariana



I 4 picchi Al-Si simultaneamente nei 3 siti di campionamento

Evento di trasporto di polvere Sahariana

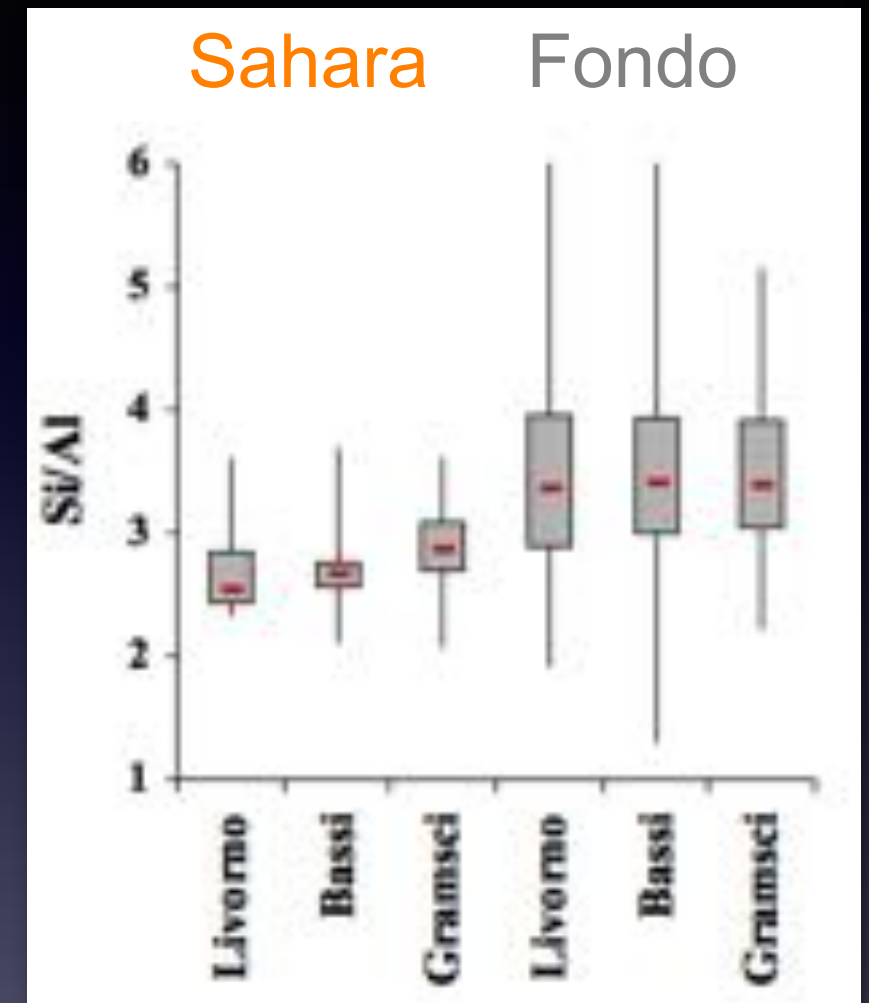


I 4 picchi Al-Si simultaneamente nei 3 siti di campionamento

I 4 picchi (32 giorni sui 180 di campionamento) dovuti a polvere desertica

Rapporti inter-elementali

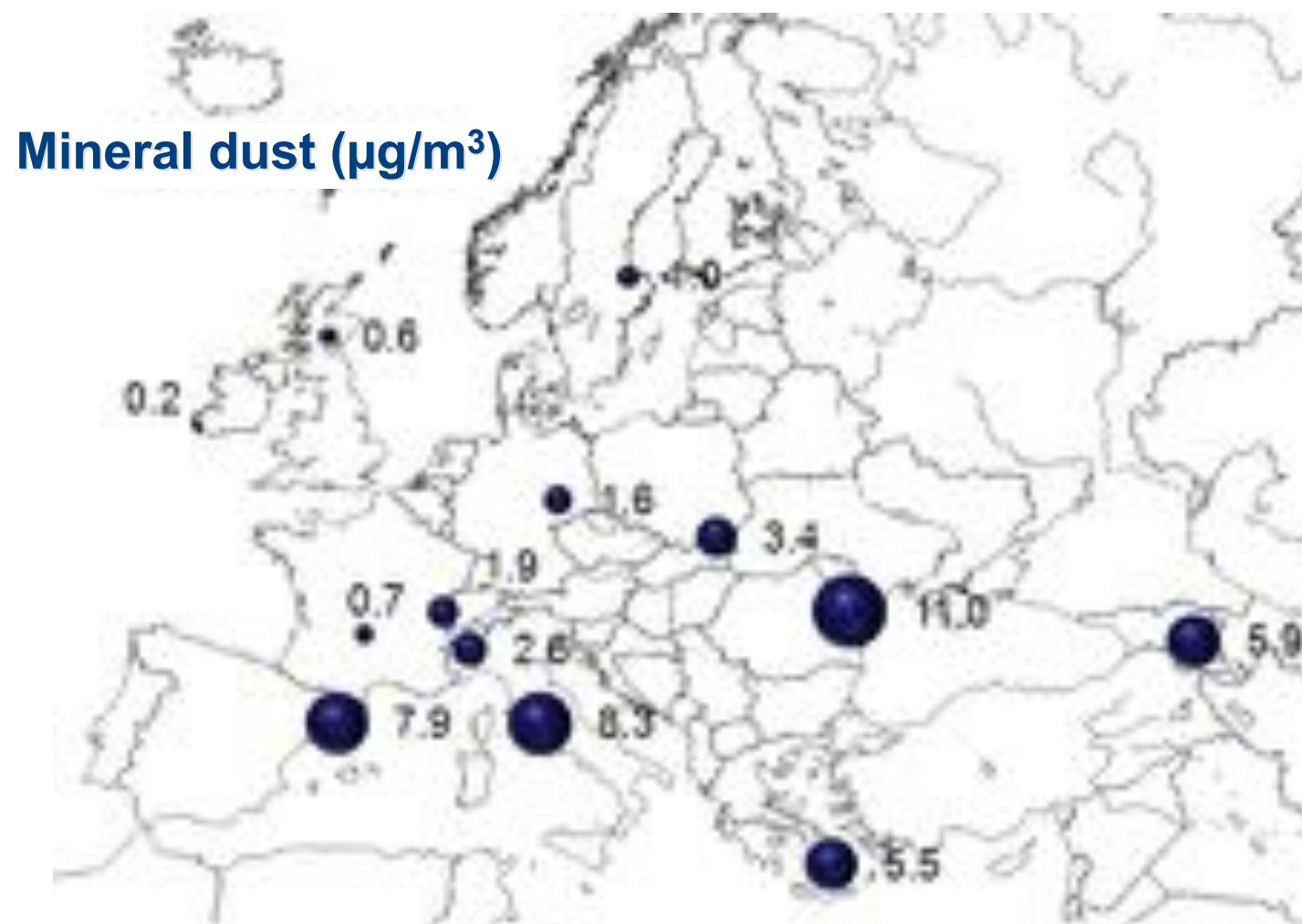
		Si/Al	Al/Ca	Si/Ca	Al/Fe	Si/Fe
Sito rurale	Sahara	2.5	1.05	2.6	1.37	3.4
	Fondo	3.7	0.55	1.9	0.70	2.4
Sito urbano	Sahara	2.6	0.71	1.8	0.91	2.4
	Fondo	3.5	0.36	1.2	0.43	1.3
Sito traffico	Sahara	2.7	0.60	1.5	0.42	1.1
	Fondo	3.5	0.27	0.9	0.16	0.5



- Si/Al più basso nella polvere desertica (con valori molto simili nei tre siti di campionamento)
- Rapporti su Ca e Fe più alti nella polvere desertica, dovuti ad arricchimenti in Ca e Fe nella polvere del suolo locale (dipende dal sito)
- Comportamento simile osservato nel PM10 in Toscana [Nava et al., 2012] and in altri siti Italiani [Bonelli et al. 96, Marengo et al. 06]

Polvere minerale

- Analisi di tutti i filtri (1000) raccolti in due campagne intensive nel 2012-2013 per la determinazione del contributo degli episodi naturali (tipo trasporto di polvere dal Sahara) per conto di EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme).



Courtesy A. Alastuey

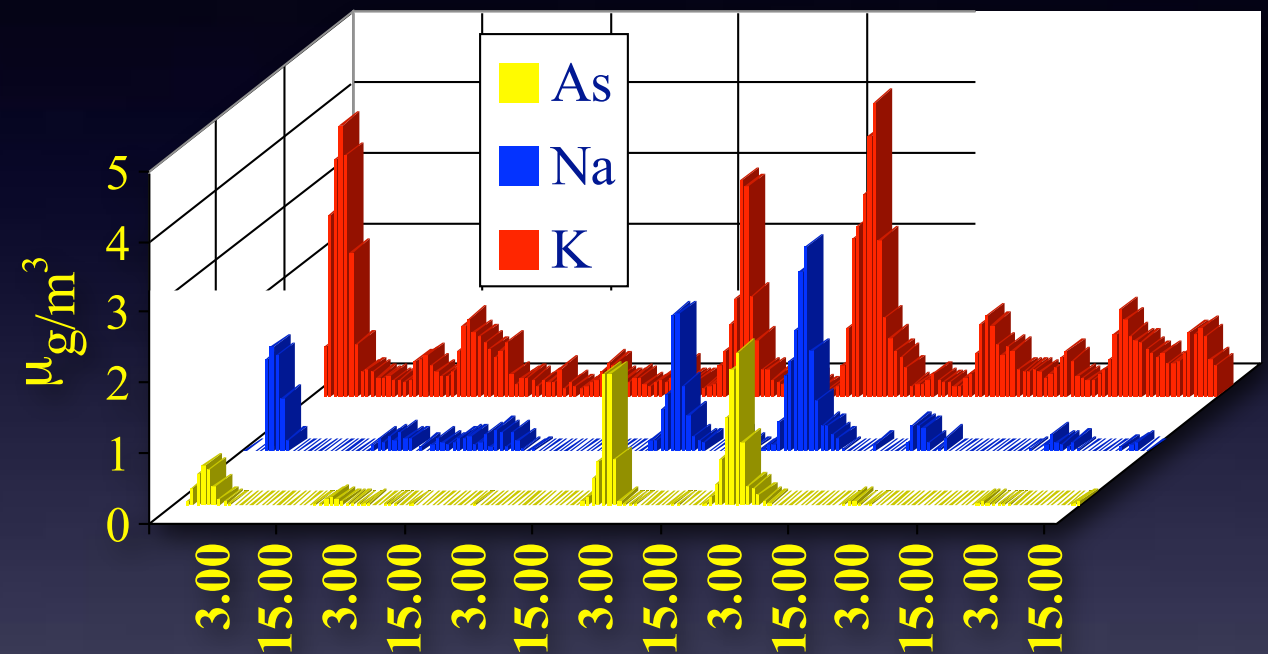
Mineral load: obtained by the addition of the SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 concentrations, and the dust contribution of Na_2O , K_2O , CaO and MgO after the subtraction of their marine contribution from the bulk concentrations

Serie temporali delle concentrazioni elementali con risoluzione oraria

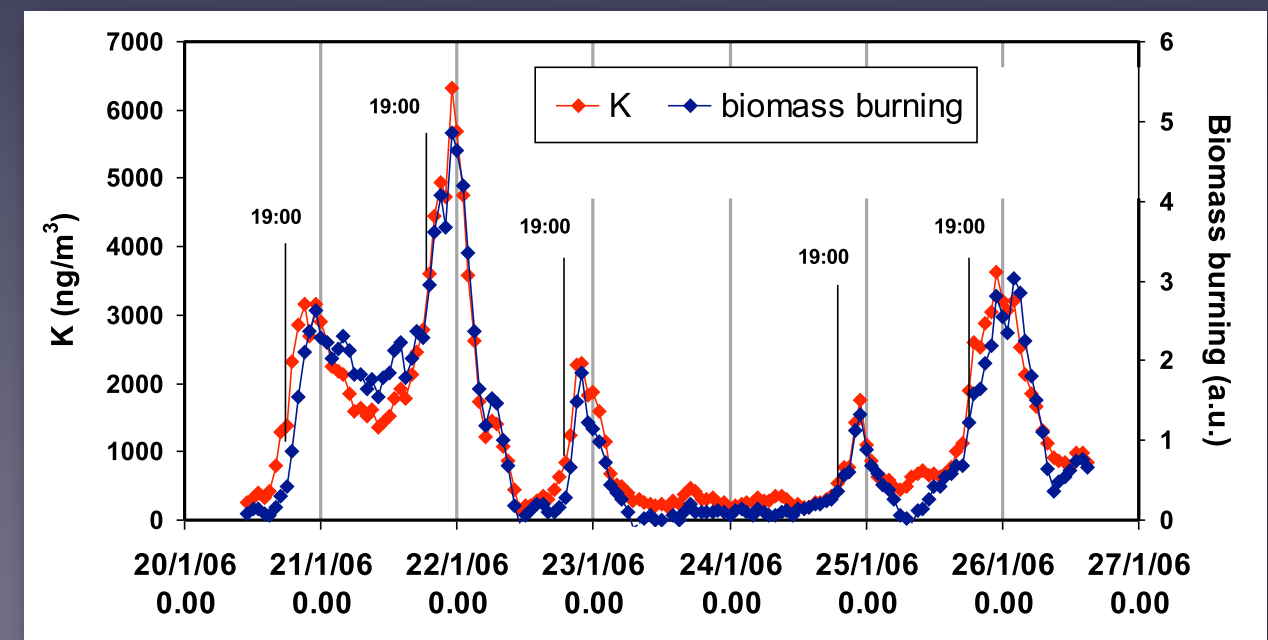
Alta risoluzione temporale
+
Separazione nelle frazioni
+
Bassi limiti di rivelabilità
+
Ampia sensibilità elementale
=

Studio innovativo delle
dinamiche su breve periodo
dell'inquinamento
atmosferico attraverso
elementi traccianti

Emissioni industriali fuggitive



Combustione di biomasse per riscaldamento



Campioni orari frazione “fine” e “coarse”



Campionatore
continuo
“Streaker”
(PIXE International)



Foglio Kapton/Kimfol/PP
Filtro Nuclepore



PM_{2.5+10}

100 mm

1 Ora

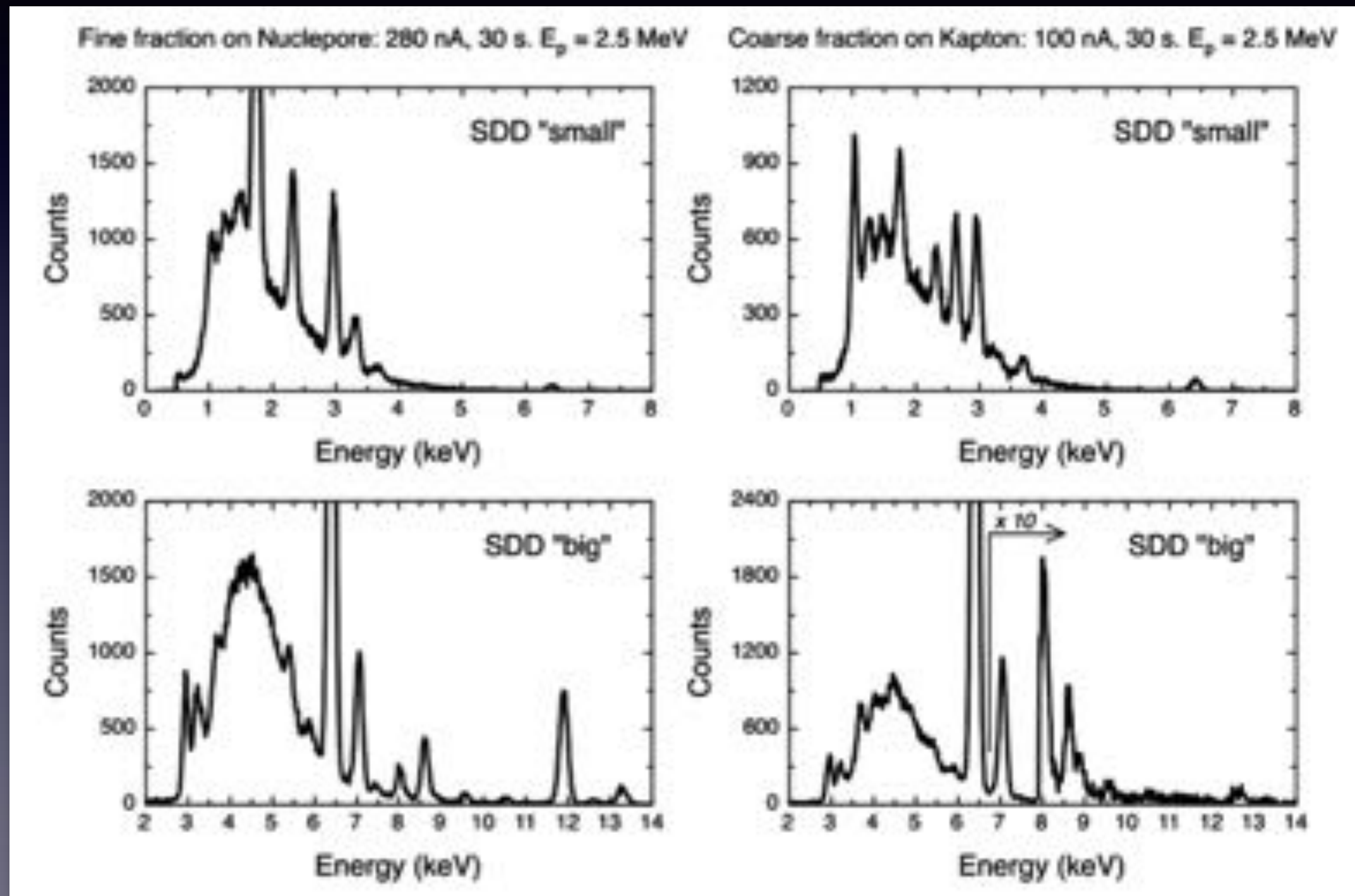
PM_{2.5}



Lo spot del fascio copre un settore del filtro corrispondente a 1h di campionamento. L'analisi della striscia punto per punto fornisce le concentrazioni elementari con risoluzione oraria

7 giorni = **168 (x2)** campioni orari!
ogni campione è solo **pochi µg**

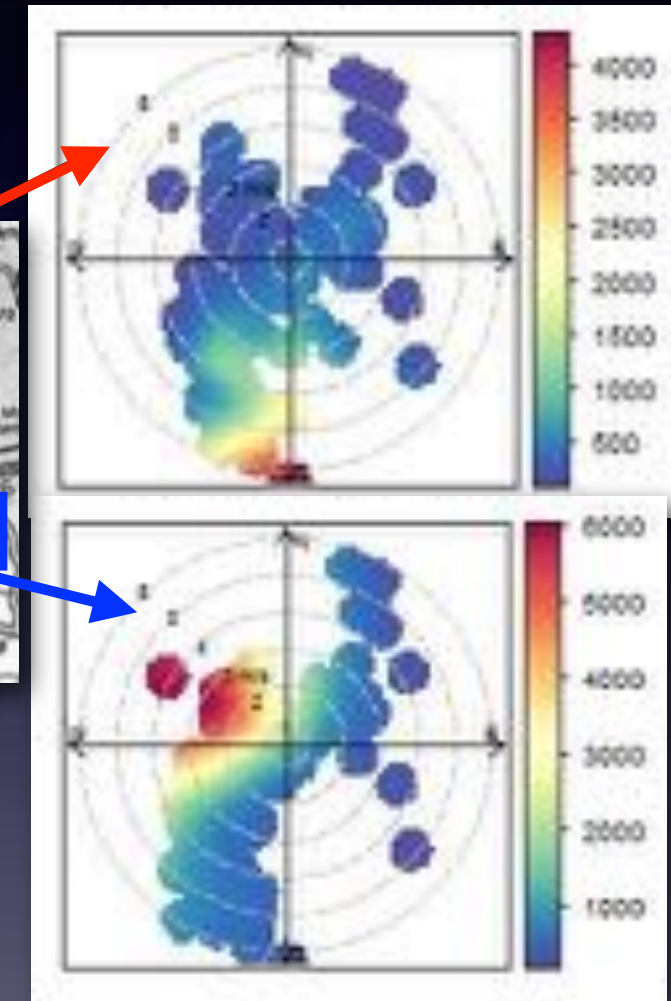
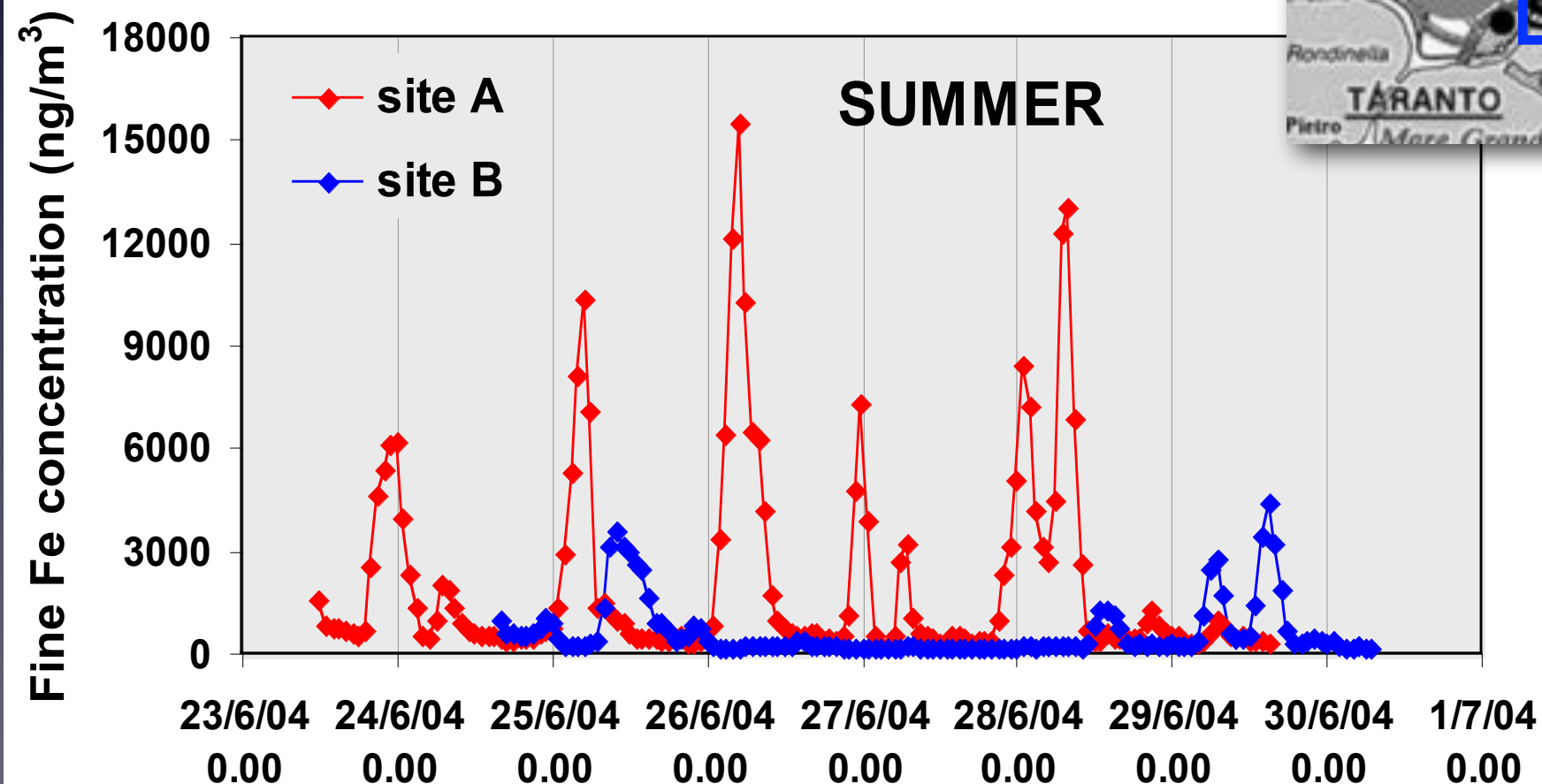
Analisi “High-speed PIXE” di campioni streaker



Identificazione di emissioni industriali: acciaieria di Taranto

Sito A: Tamburi, quartiere urbano
adiacente all'area industriale

Sito B: Statte, piccola città 7 km a
nord di Taranto

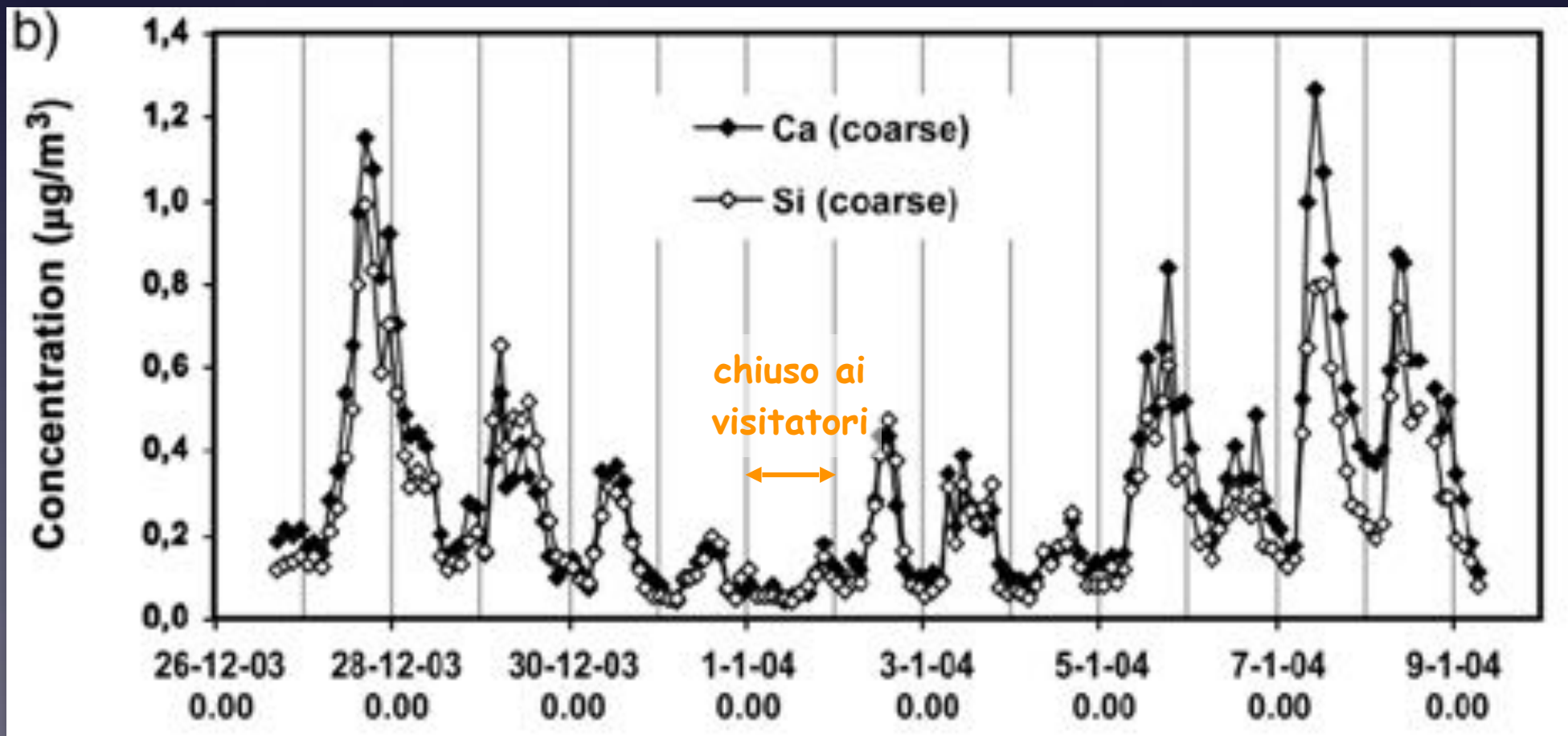


Diagrammi polari Fe

Impatto turistico sui beni culturali

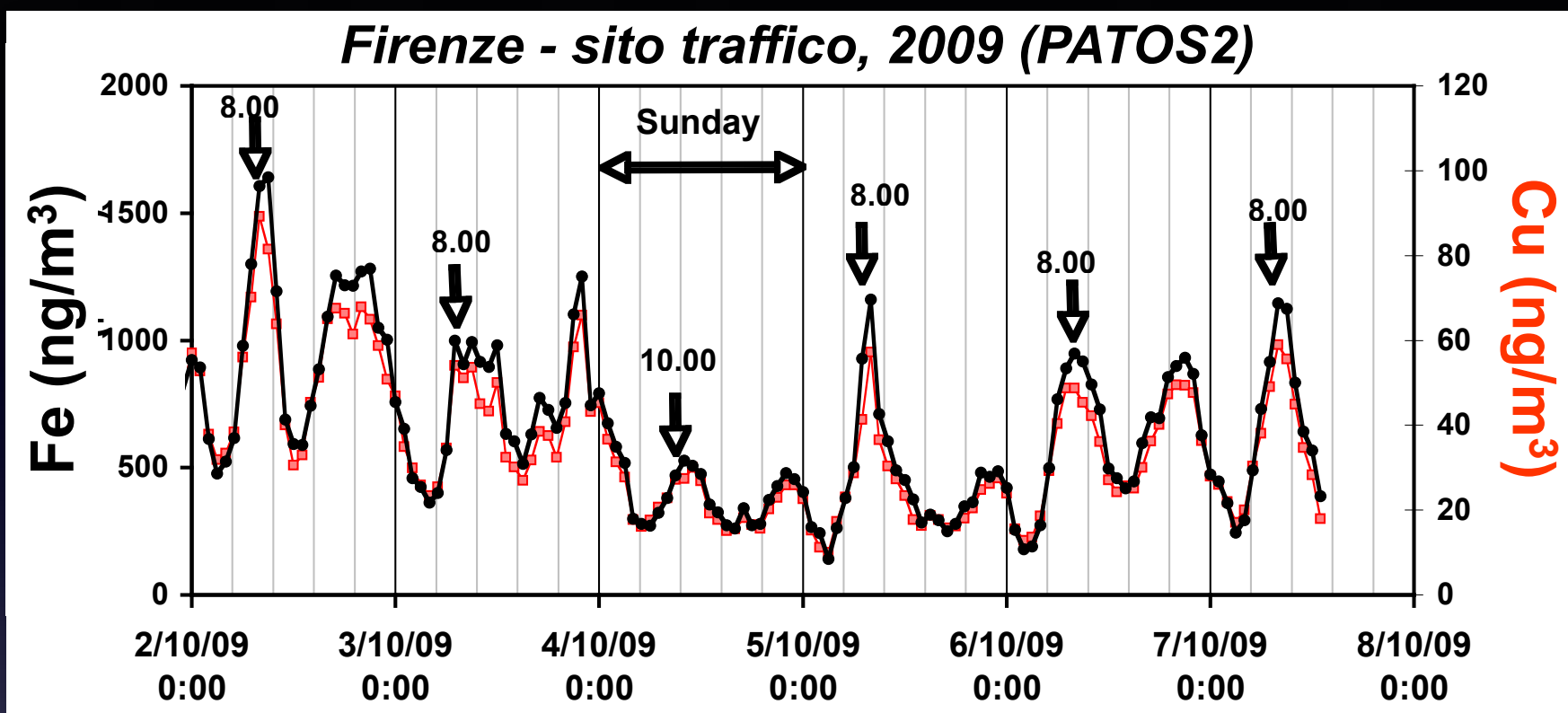


Cortile di Michelozzo
(Palazzo Vecchio, Firenze)



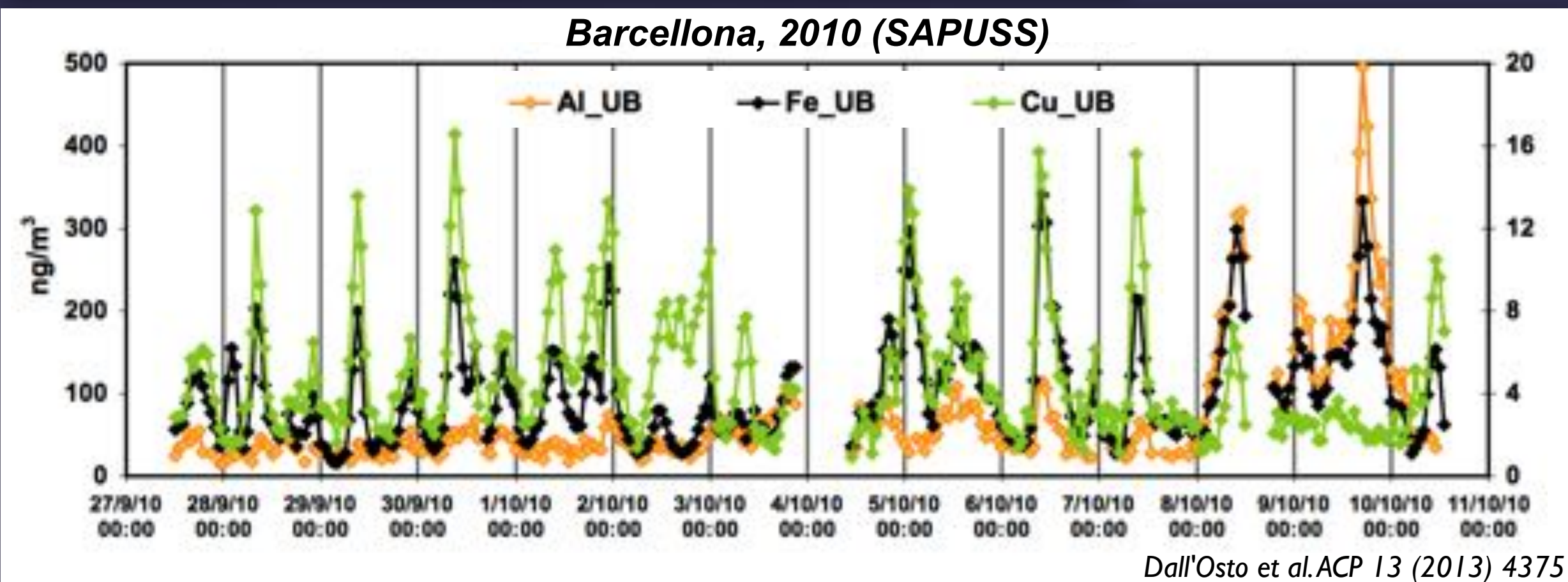
Aumento degli
elementi crostali
nelle ore di
apertura

Traffico



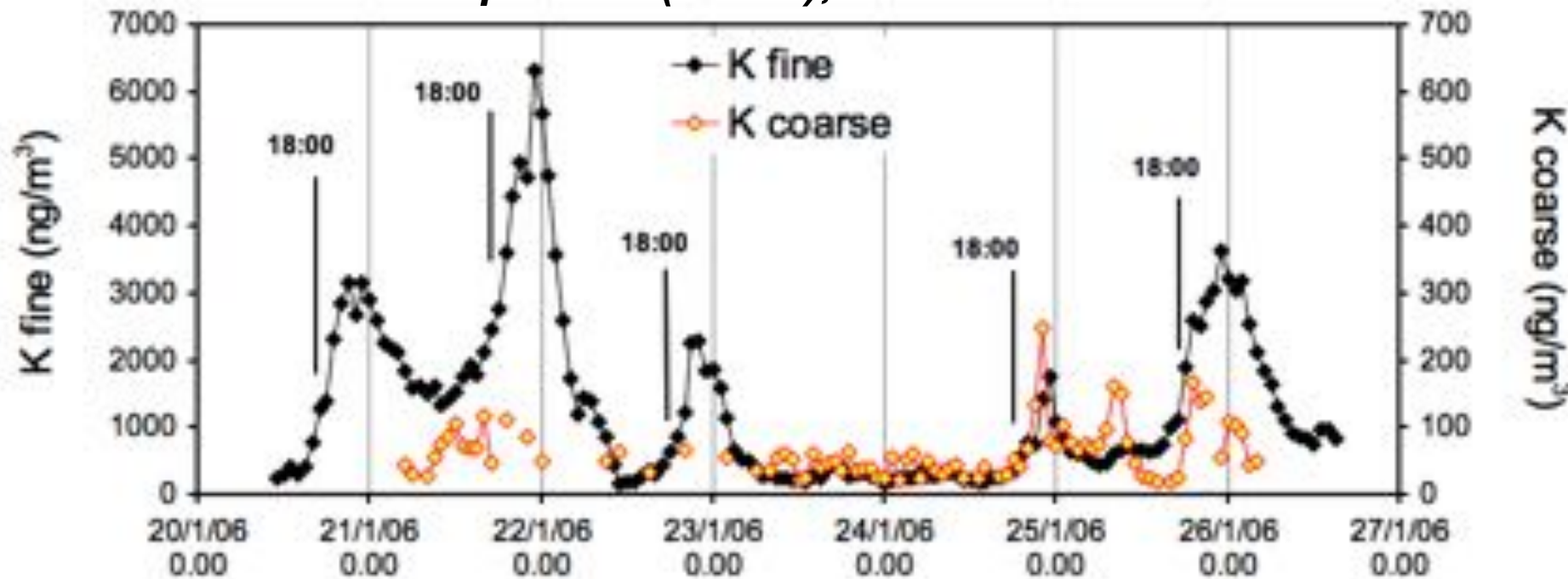
Andamento temporale periodico con picchi di Fe e Cu durante le ore di punta del traffico e concentrazioni più basse di domenica

La risoluzione oraria è molto utile in assenza di traccianti univoci



Combustione di biomasse

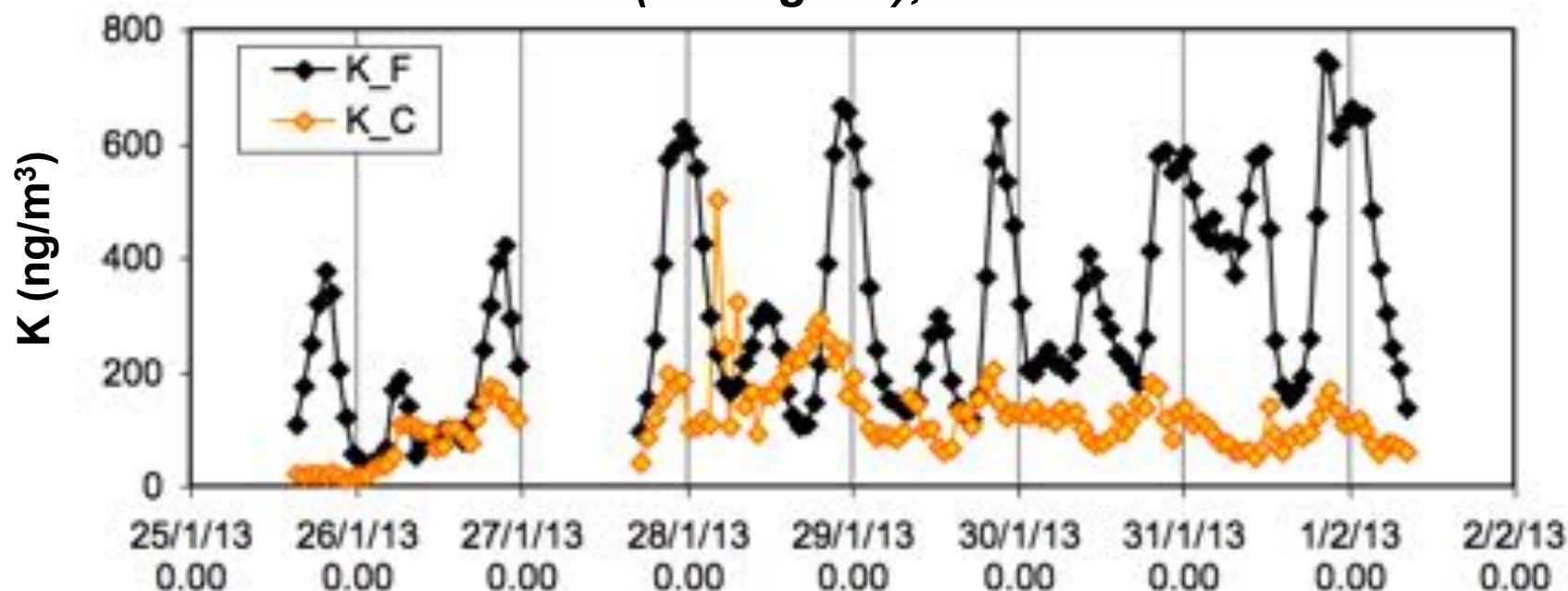
Capannori (Lucca), 2006 - PATOS1



Nava et al. Sc.Tot. Env. 511 (2015) 11

Andamento temporale periodico con picchi di K durante la sera/notte nella frazione fine, che suggeriscono la combustione di biomasse per riscaldamento domestico

Porto (Portogallo), 2013 - AIRUSE

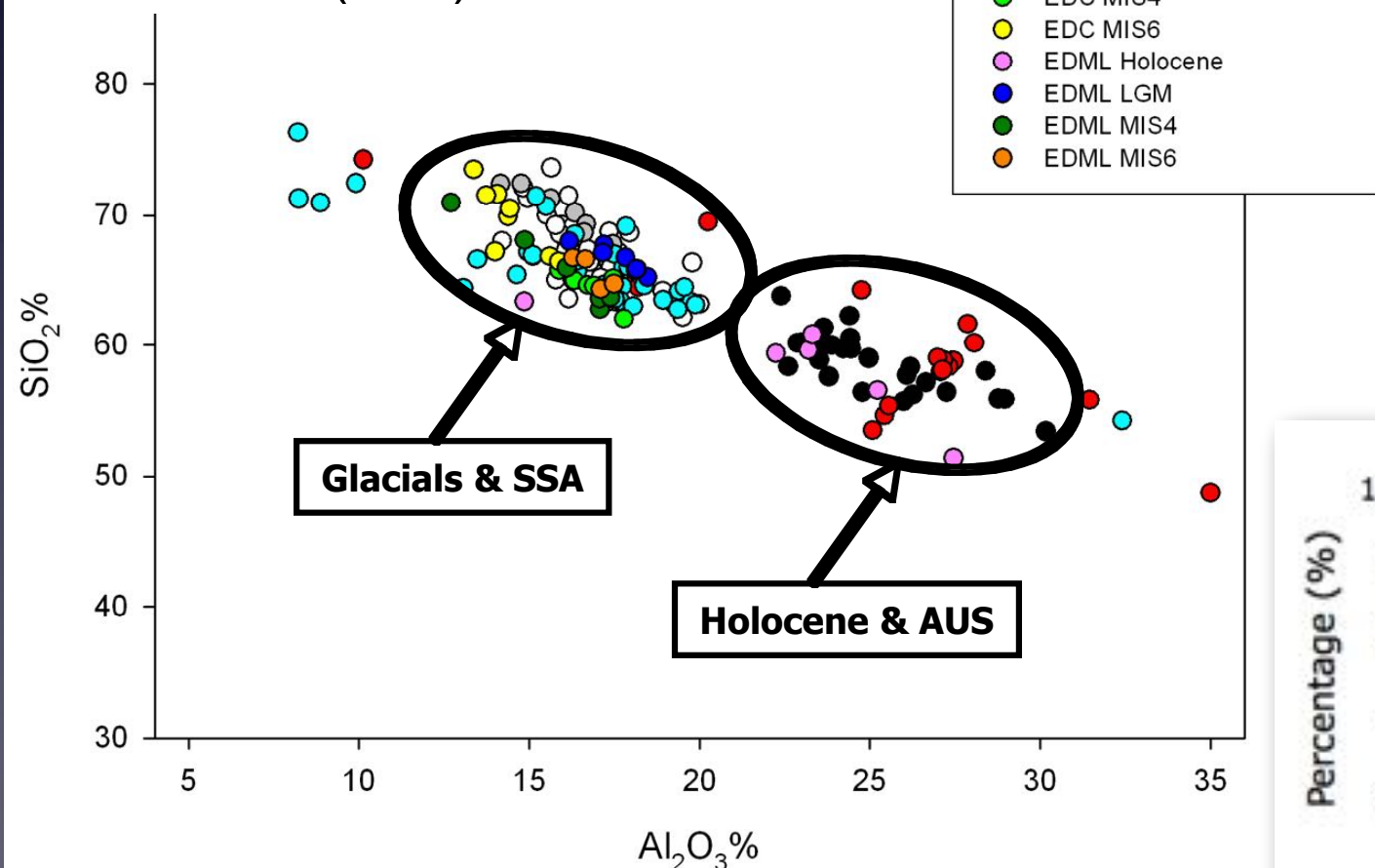


La risoluzione oraria e la separazione “fine”-“coarse” sono molto utili in assenza di traccianti univoci

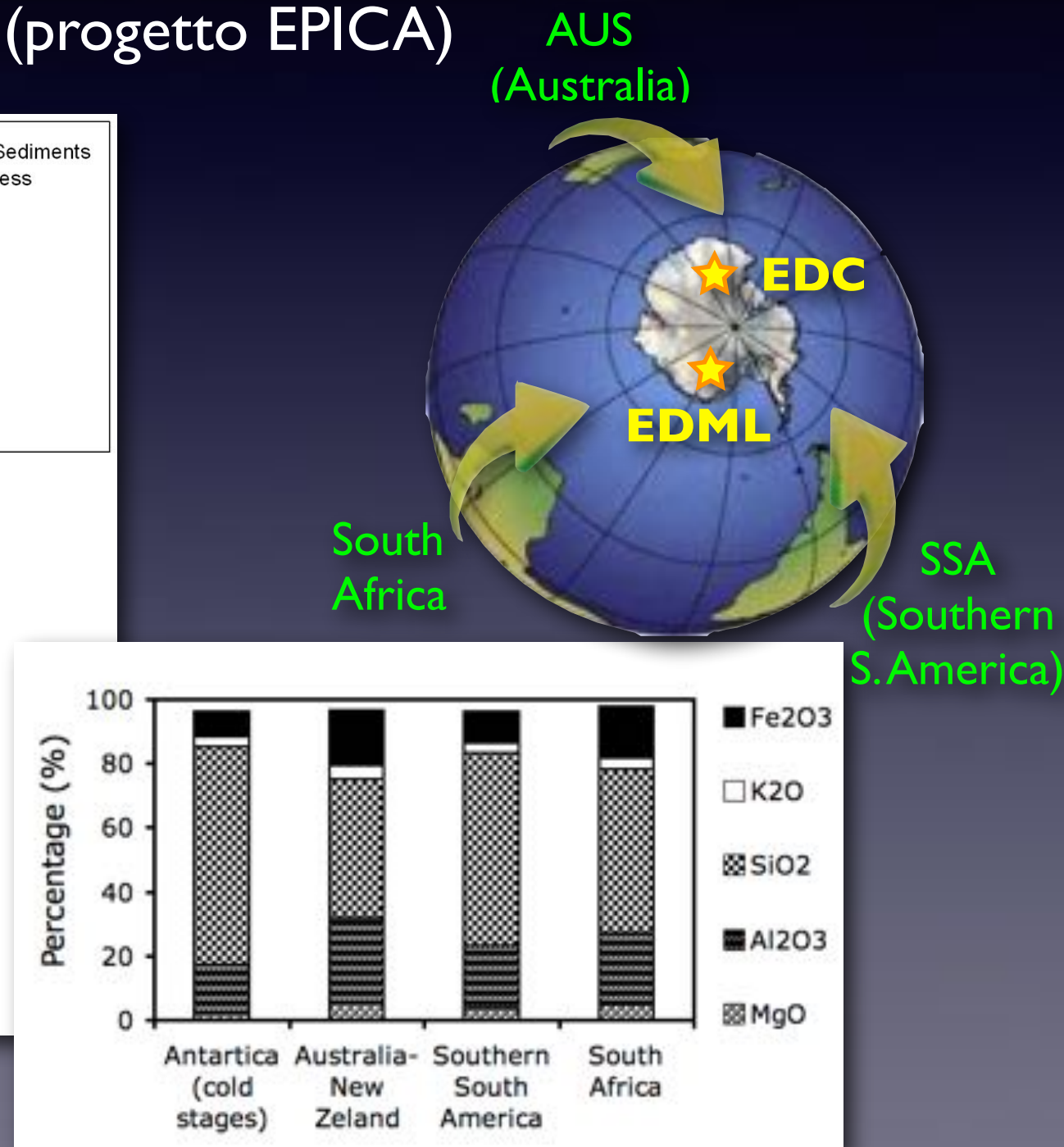
Composizione della polvere nelle carote di ghiaccio

Lo studio della composizione delle polveri depositate in Antartide e conservate nei campioni di carote di ghiaccio (che coprono gli ultimi 220000 anni) aiuta a investigare i cambiamenti climatici globali (progetto EPICA)

Composizione geochimica delle polveri nei ghiacci e dei sedimenti da "Potential Source Area" (PSA)



F. Marino et al., Geophys. Res. Lett. 36, 2009

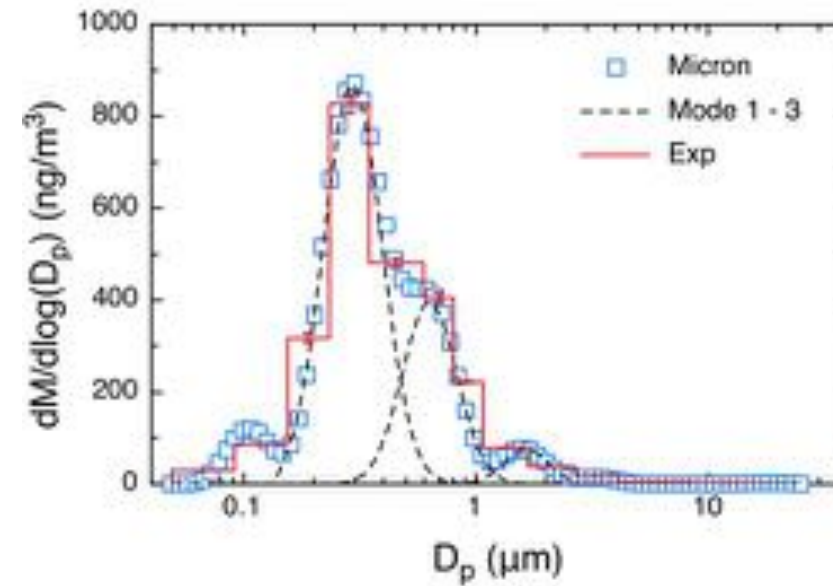
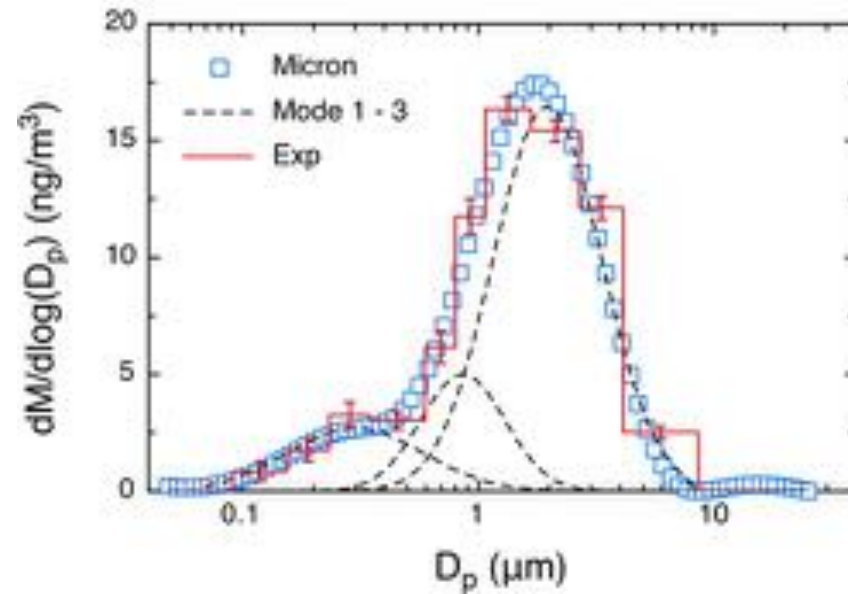


Aerosol artici

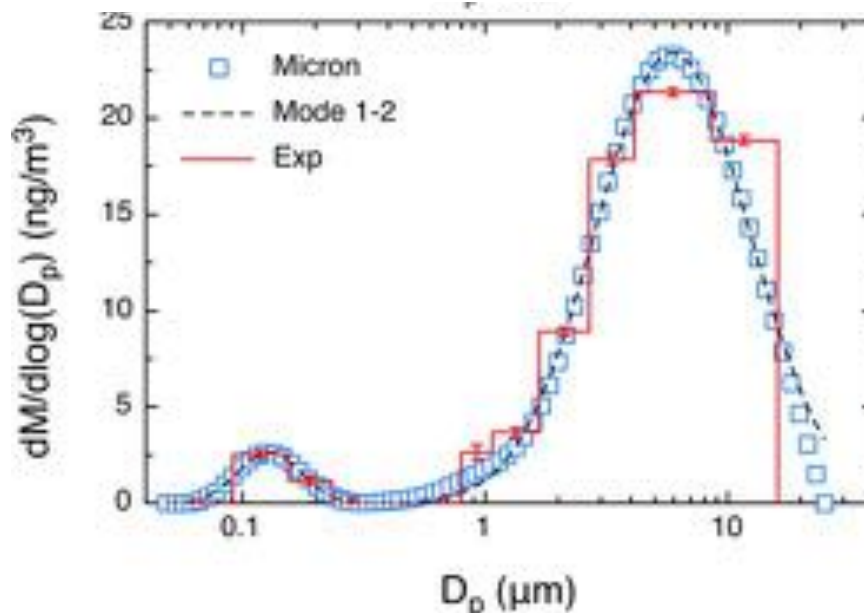
Al

S

Trasporto da
lunga distanza



Evento di
polvere locale:
la moda degli
elementi crostali
spostata verso
le particelle più
grosse



Grazie per l'attenzione

(contatti: chiari@fi.infn.it)