

# MISSMARPLE (MIlan Small-SaMple Automated Radiocarbon Preparation LinE for atmospheric aerosol): validazione e primi dati ambientali

F. Crova<sup>1</sup>, F. Salteri<sup>1</sup>, S. Barone<sup>2,3</sup>, G. Calzolari<sup>2</sup>, A. Forello<sup>1,3</sup>, M. Fedi<sup>2</sup>,  
L. Liccioli<sup>2</sup>, G. Valli<sup>1</sup>, R. Vecchi<sup>1</sup>, V. Bernardoni<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica «A. Pontremoli» - Università degli Studi di Milano e INFN-Milano;

<sup>2</sup> INFN-Firenze;

<sup>3</sup> Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università degli Studi di Firenze

*mailto:* [vera.bernardoni@unimi.it](mailto:vera.bernardoni@unimi.it)



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI MILANO



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI FISICA

# Aerosol carbonioso: sorgenti e macro-classificazione

Aerosol carbonioso:

> 50% massa in area urbana!!!

Molto complesso in termini di:

- Specie chimiche (migliaia di composti)
- Numero di sorgenti
- Processi di trasformazione

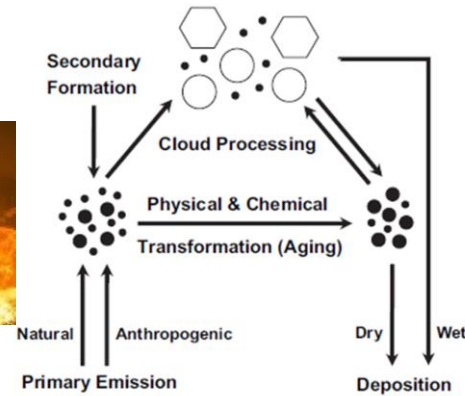


Fig. 23. Primary emissions, secondary formation, and atmospheric processing of natural and anthropogenic aerosols (Fuzzi et al., 2006; Pöschl, 2005).

Combustione  
di combustibili fossili



Combustione  
di legna

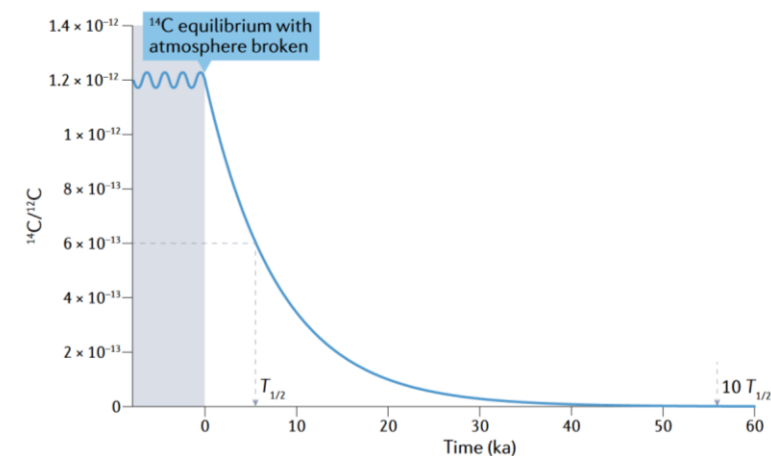
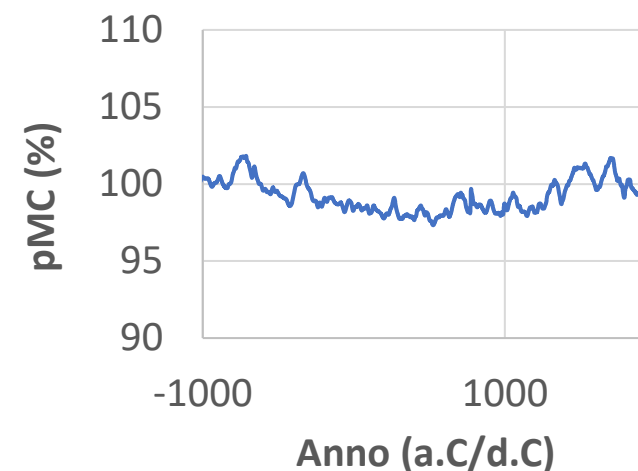


Contributo  
naturale

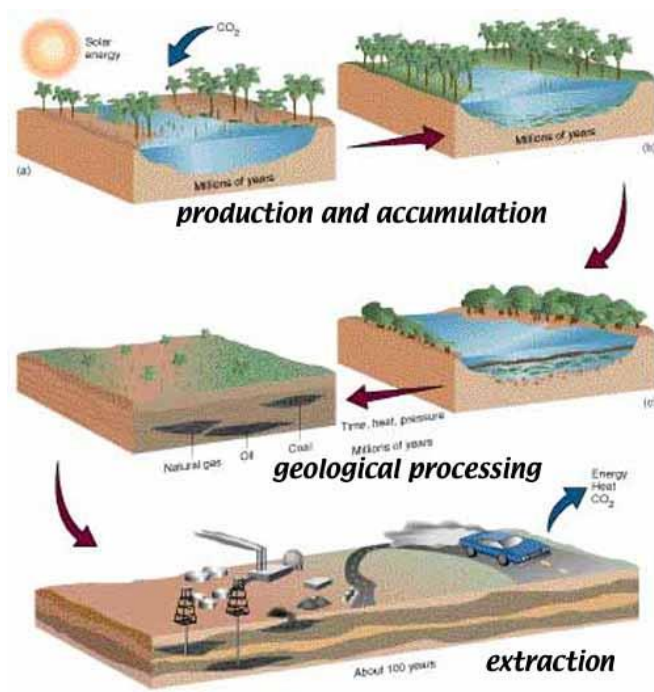


# Il radiocarbonio ( $^{14}\text{C}$ ):

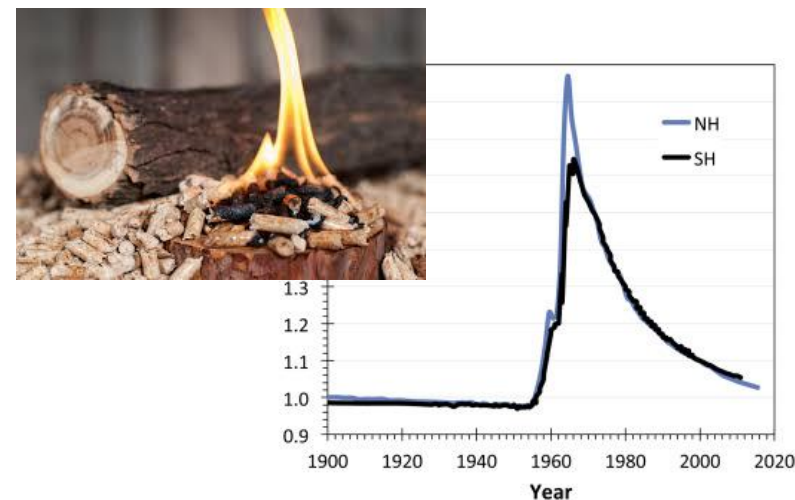
- Radiocarbonio:
  - isotopo naturale radioattivo del carbonio
  - **tempo di dimezzamento: 5700 anni**,
  - prodotto continuamente in atmosfera dai raggi cosmici e presente in **concentrazioni quasi costanti** (fino agli anni '50 del Novecento).
- Gli **esseri viventi** sono in equilibrio con l'atmosfera.
- Dopo la morte dell'essere vivente: decadimento radioattivo (concentrazioni si riducono con esponenziale decrescente).
- Il radiocarbonio **si misura** in **pMC** (percent modern carbon): rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  nel campione, paragonato a un valore di riferimento.



# Materiali e radiocarbonio



La **legna** mantiene il segnale «integrato» della pMC atmosferica negli anni di crescita → hanno **pMC<sub>WB</sub> ~100%**

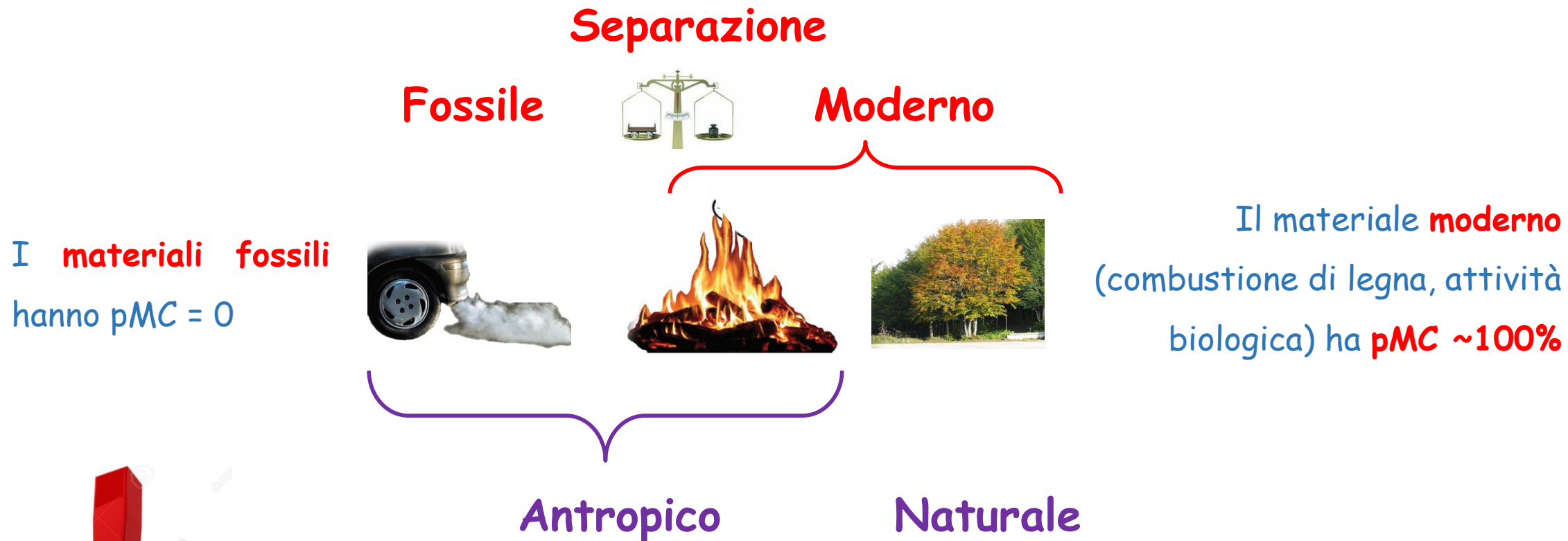


I **materiali fossili** (a causa dei tempi di formazione) sono sostanzialmente privi di radiocarbonio (**pMC<sub>FF</sub>=0**)  
(ricorda:  $T_{1/2} = 5700 \pm 30$  anni)

Aerosol da **attività biologica** delle piante (frammentazione foglie, composti secondari) hanno pMC dell'anno di raccolta campioni (**pMC<sub>bio</sub> ~100%**)

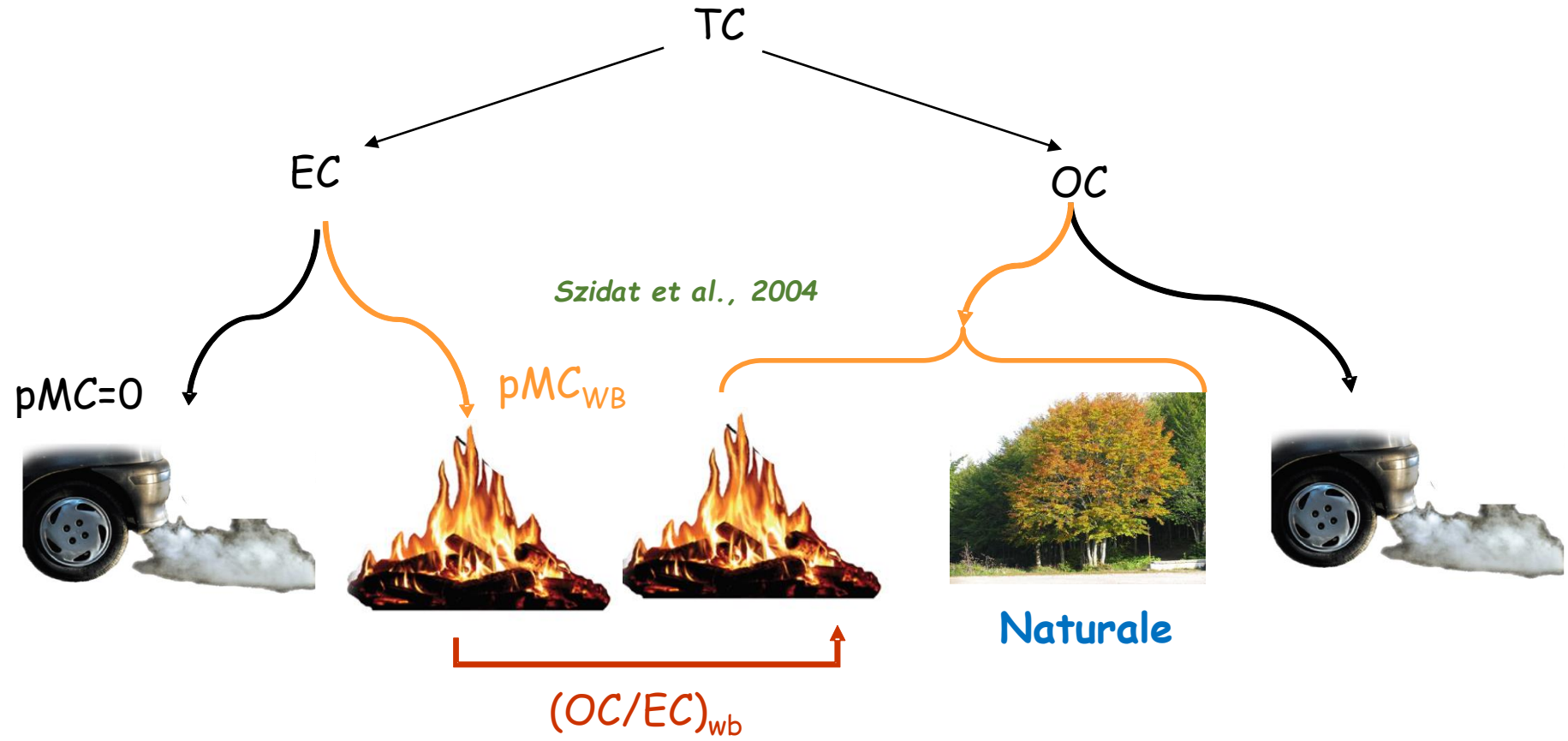
# Misura di pMC e proporzione carbonio fossile/moderno nell'aerosol

Misuro **pMC** nel materiale carbonioso del campione (**TC**) (risulterà un valore tra 0 e 100%)



Noi siamo interessati a **separazione antropico/naturale** che **NON COINCIDE** con separazione **fossile/non-fossile!!!**

# $^{14}\text{C}$ in EC/OC per separazione contributi naturale/antropico



La misura di radiocarbonio su diverse frazioni dell'aerosol atmosferico permette di separare il contributo naturale/antropico!!!

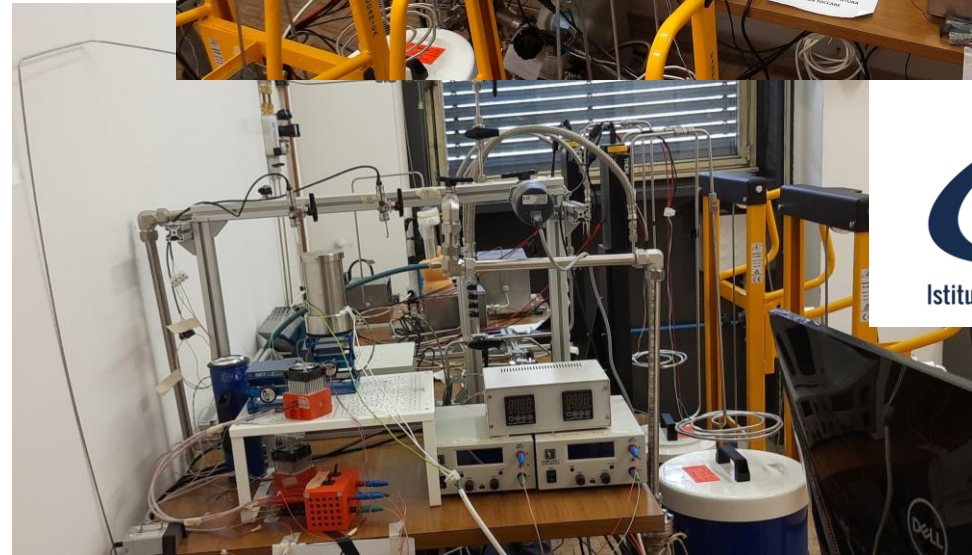
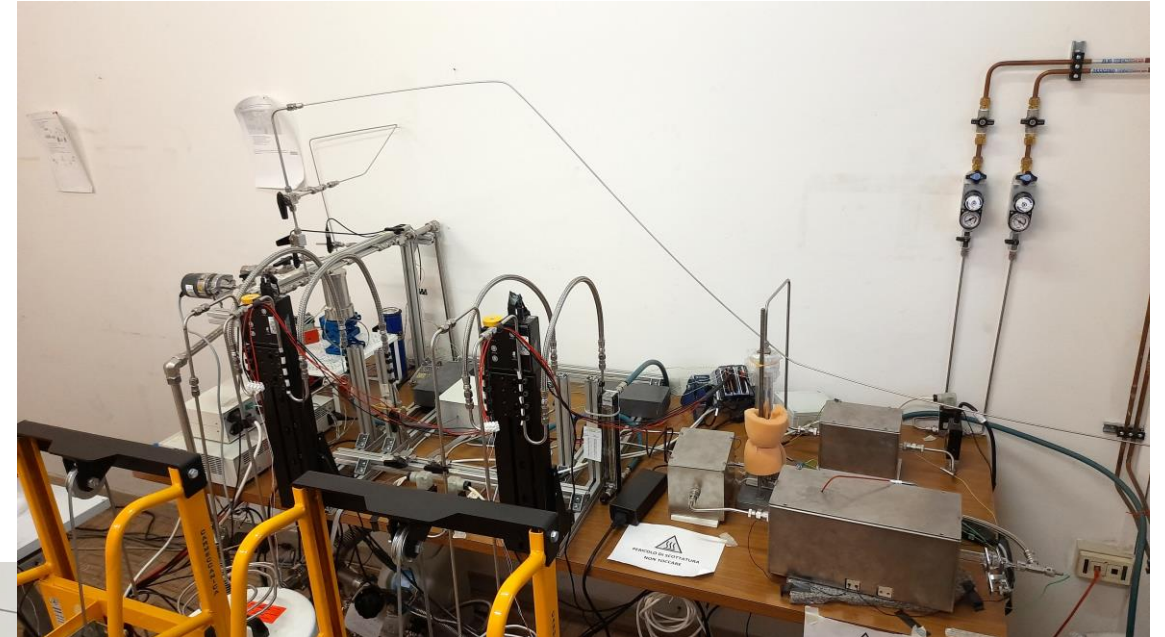
Servono opportune linee di preparazione campione che consentano un adeguato trattamento termico del campione per l'isolamento della frazione di interesse!!!



# MISSMARPLE: MIlan Small-SaMple Automated Radiocarbon Preparation LineE for atmospheric aerosol

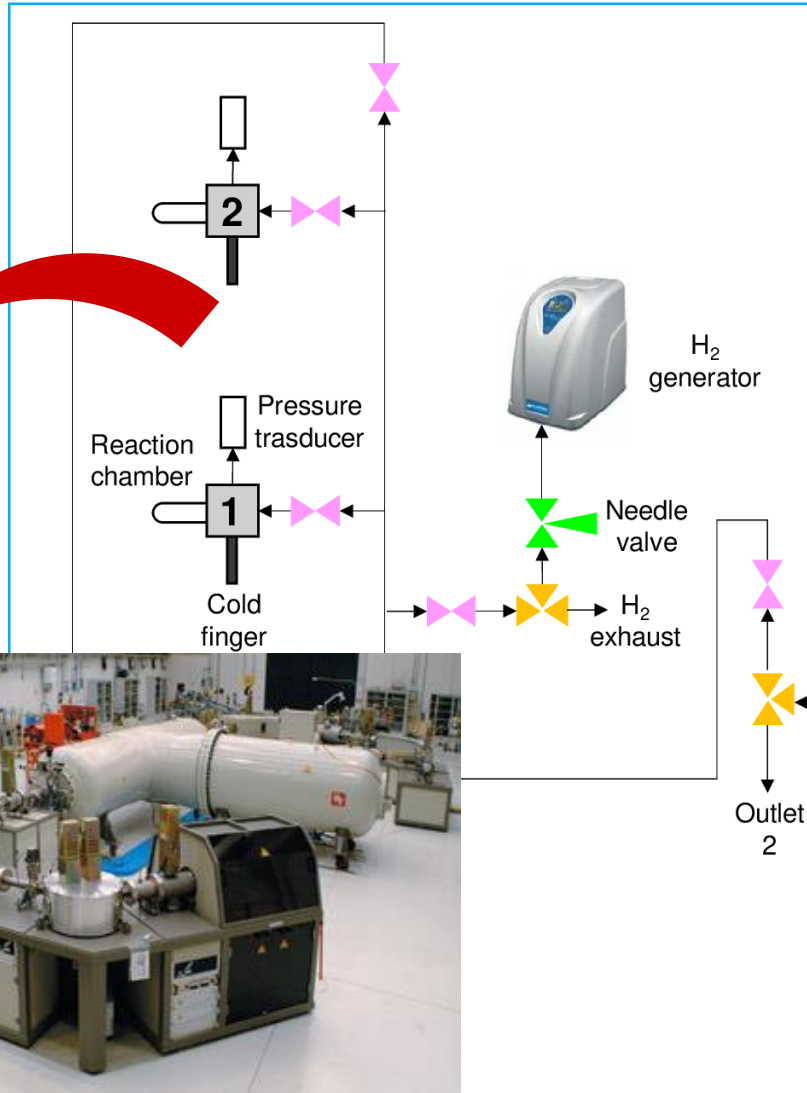
Nell'esperimento INFN-ISPIRA è stata PROGETTATA, REALIZZATA E VALIDATA una nuova linea di preparazione campioni per misure di aerosol atmosferico:

- **Automatizzata** (elettrovalvole, mass-flow controller, termoregolatori a set-point remoto, motorini passo-passo)
- **Ottimizzata per campioni piccoli ( $50\mu\text{gC}$ )**

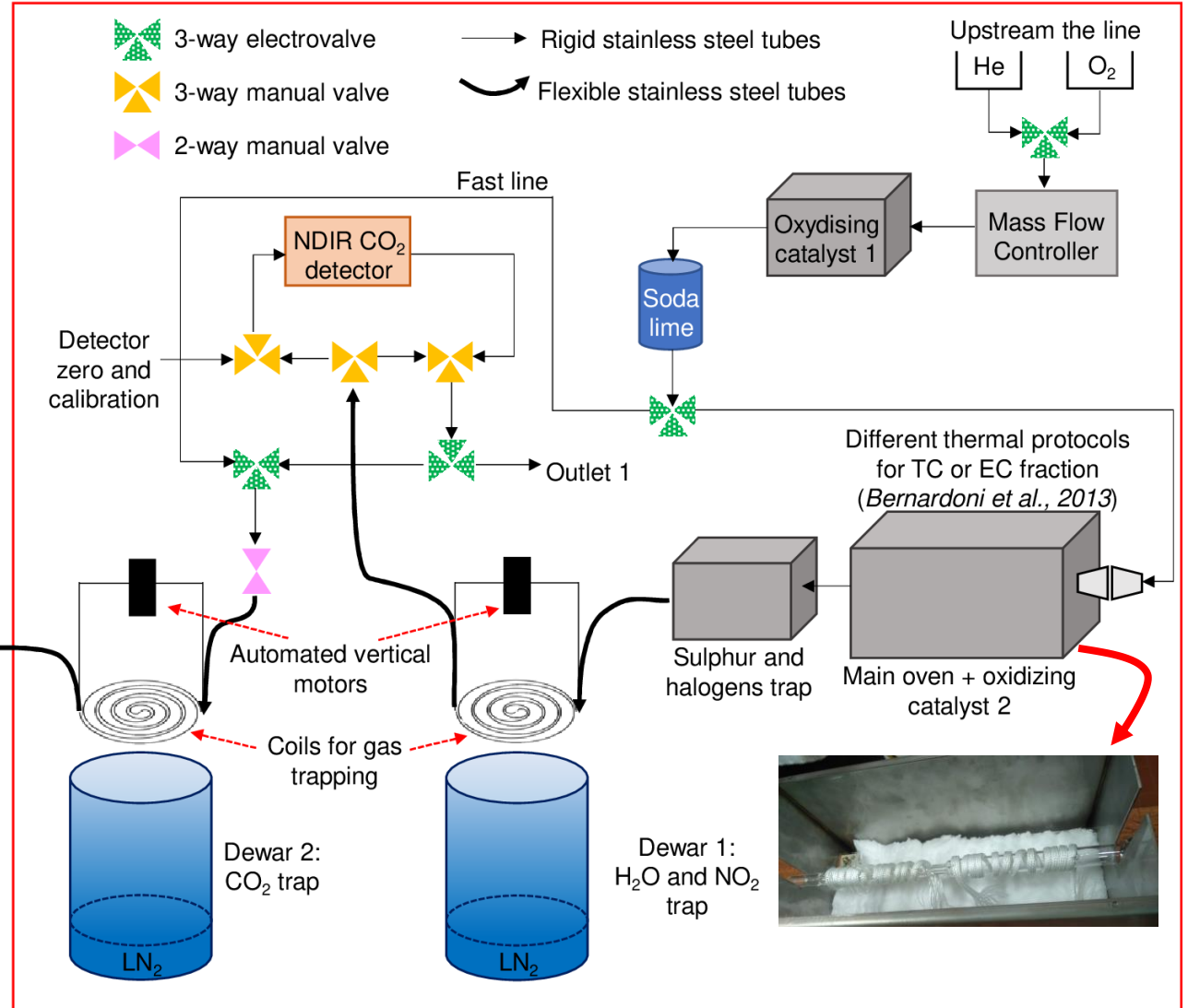


# MISSMARPLE: MIlan Small-SaMple Automated Radiocarbon Preparation LineE for atmospheric aerosol

## GRAPHITISATION LINE



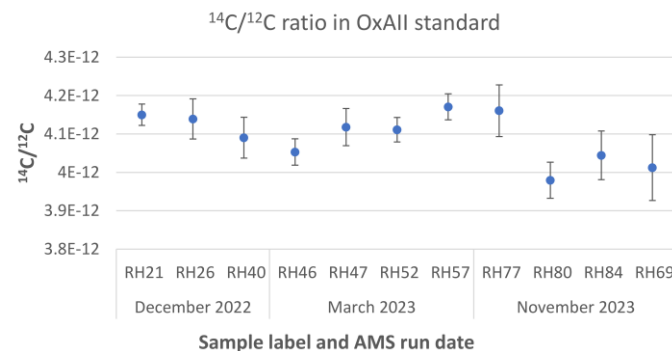
## COMBUSTION LINE





# MISSMARPLE: Validazione con materiali certificati

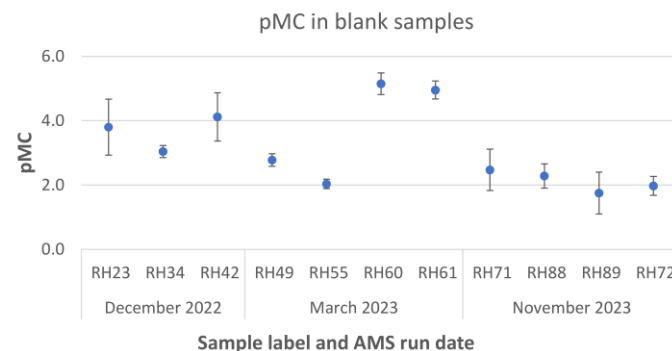
RIPRODUCIBILITÀ  
(NIST OxAC<sub>II</sub>)



Incertezza relativa <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C per singolo standard: <2%

Riproducibilità (standard diversi, stesso turno AMS): <1.2%

CONTAMINAZIONI  
di background  
(dead graphite)

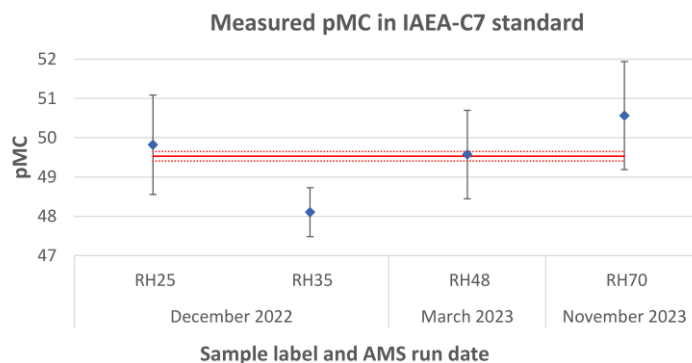


Valori di bianco: 1.8 - 5.2 pMC

Standard deviation, stesso turno AMS: 0.3-1.6 pMC

Valori più bassi nell'ultimo turno → efficacia standardizzazione procedure!!!

ACCURATEZZA  
(IAEA - C7, acido ossalico)



Relative standard deviation: 1-3%  
Accordo con valore certificato: entro 1 σ, ad eccezione di 1 campione (2.3σ)

# MISSMARPLE: Validazione con RM8785 (aerosol atmosferico)

Non esiste materiale standard di aerosol atmosferico certificato per  $^{14}\text{C}$  su EC.

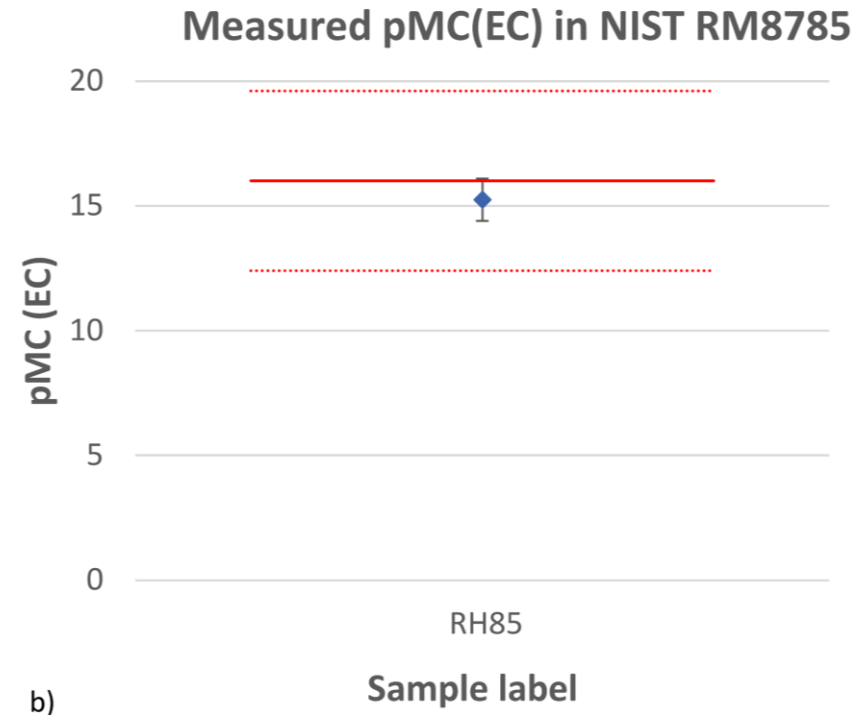


PROBLEMA DI METROLOGIA!!! (Che affligge tutte le misure di frazioni carboniose su aerosol...)

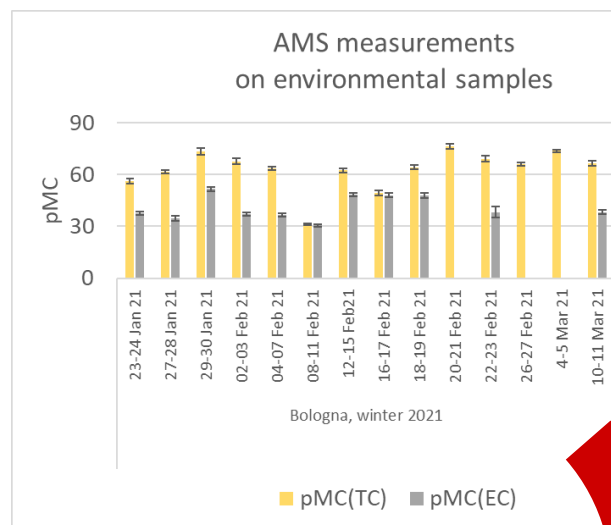
Utilizzato materiale sfruttato in precedenti intercomp  
(Szidat et al., 2013)



Eccellente accordo con quanto trovato in lavori precedenti!!!



# Campagna di misura e risultato source apportionment

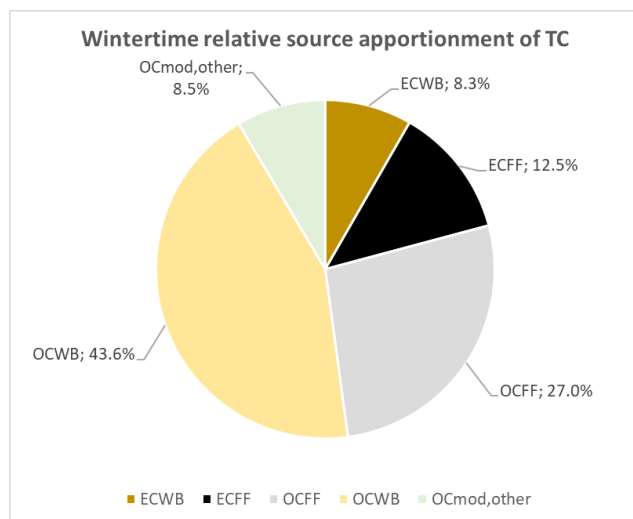


Caratteristiche campioni:

- Dove: **Bologna** (background urbano)
- Quando: gen-mar 2021 (parziale lockdown)



Possibile confondente: biocombustibili nei diesel → indagini in corso.



Prospettive: integrazione con altri approcci modellistici (es. traccianti specifici, apporzionamento ottico, modelli a recettore...)

# Ringraziamenti

Tutto il team di lavoro, e in particolare assegniste, dottorande e laureande (ebbene sì, tutte donne) dei gruppi delle Università e Sezioni INFN di Milano e Firenze che hanno partecipato al lavoro

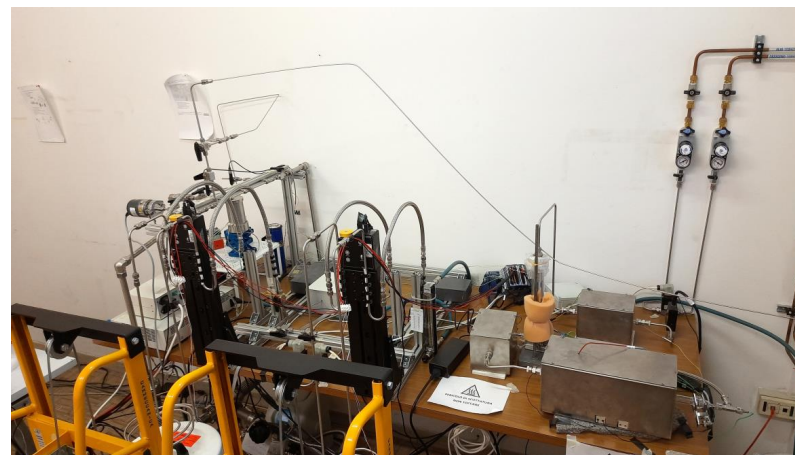
Le officine meccaniche del Dipartimento di Fisica - UNIMI e della sezione INFN di Firenze

TCR-Tecora per il supporto ai campionamenti (sequenziale Skypost)

Finanziamento INFN-ISPIRA



Istituto Nazionale di Fisica Nucleare



**GRAZIE A VOI PER  
L'ATTENZIONE!!!!**

