L'USURA DEGLI PNEUMATICI È UNA FONTE SOTTOVALUTATA DI INQUINAMENTO ATMOSFERICO?

VALUTAZIONE DEL PM2,5 PER PROVE DELLE EMISSIONI DEGLI PNEUMATICI

HANNAH CALDER[1] | RYAN FRANCIS[1] | LAURA McGREGOR[2] | DANIELE MOROSINI (morosini@srainstruments.com)[3]

[1] **MARKES INTERNATIONAL LTD**, 1000B Central Park, Western Avenue, Bridgend, CF31 3RT, UK
[2] **SEPSOLVE ANALYTICAL LTD,** 4 Swan Court, Forder Way, Hampton, Peterborough, PE7 8GX
[3] **SRA INSTRUMENTS SPA**, Via alla Castellana, 3 - 20063 Cernusco sul Naviglio (MI), ITALY

SRA INSTRUMENTS ANALYTICAL SOLUTIONS

MARKES international

INTRODUZIONE

L'impatto delle emissioni provenienti dai veicoli è oggetto di crescente preoccupazione per l'ambiente e la salute. Per questa ragione è importante averne una visione completa che comprenda, oltre a quelle generate dai tubi di scarico, anche quelle generate dall'usura degli pneumatici.

Questa specifica fonte di inquinamento è particolarmente preoccupante poiché, oltre a rilasciare microplastiche, si ritiene generi più emissioni di particolato e VOC rispetto ai tubi di scappamento.

Poiché l'emissione risulta proporzionale al peso dell'automezzo ne consegue che i veicoli elettrici a batteria, più pesanti di veicoli con motore a combustione, risultano essere più inquinanti in termini di emissioni da pneumatici. L'analisi delle emissioni da pneumatici rappresenta pertanto una sfida per la complessità del campione e della matrice.

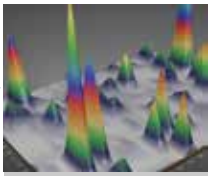
In questo studio si ricercano composti marcatori per pneumatici e la tecnica analitica applicata è il desorbimento termico abbinato alla cromatografia bidimensionale e alla spettrometria a tempo di volo (TD)-GC×GC-TOFMS.

SPERIMENTAZIONE

Preparazione dei campioni e flusso di lavoro analitico per l'analisi dei composti marcatori per pneumatici.

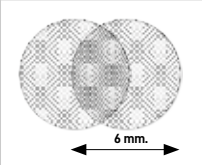
Campioni di pneumatici posti in microcamera. I composti rilasciati sono raccolti su tubi TD

I tubi TD sono inseriti nel sistema Markes TD100-xr, desorbiti termicamente e trasferiti al GC



Separazione in 2D sfuttando il modulatote Sepsolve INSIGHT-GC×GC e identificazione in massa con detector Sepsolve BenchTOF2

Preparazione dei campioni per lo screening di routine dei filtri PM2,5 per individuare la presenza di particelle derivanti da pneumatici



Sezioni di un filtro PM2.5

Posizionamento all'interno dei un tubo TD vuoto. Desorbimento diretto

Analisi effettuate con unità TD automatizzata Markes TD100-xr abbinata a GC/MS. Gas di trasporto utili

RISULTATI E DISCUSSIONE

Studio dei composti marcatori degli pneumatici

La cromatografia 2D ha rivelato un profilo complesso per i campioni di gomma degli pneumatici; tuttavia, la separazione GC×GC consente un'analisi rapida del tipo di gruppo eluito come primo passo nell'elaborazione.

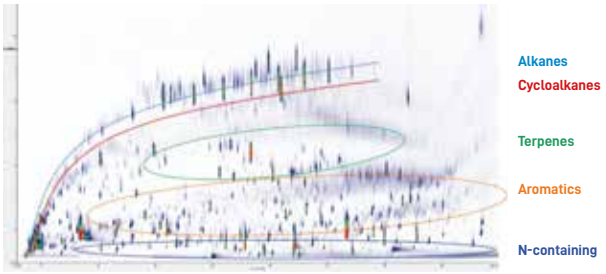


Figura 1: Campione di pneumatico estratto a 100 °C in microcamera sotto flusso d'aria. I composti contenenti azoto sarebbero stati difficili da vedere in un cromatogramma 1D a causa del gran numero di composti aromatici e alcani presenti con abbondanza molto più elevata.

Un'analisi più approfondita dei composti presenti nei campioni e il confronto con la letteratura pubblicata hanno consentito la creazione di un elenco di 22 composti target.

Va notato che il profilo di emissione degli pneumatici ha molte caratteristiche in comune con quanto ci si aspetterebbe normalmente dal particolato. L'elenco dei 22 composti target combina 16 IPA che verrebbero valutati in qualsiasi campione di particolato, a cui si aggiungono limonene e altri composti target provenienti dalla produzione di pneumatici e plastica. Si ritiene che il 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilendiammina), un additivo antiozonante, sia specificamente utilizzato nella produzione di pneumatici e di conseguenza potrebbe fungere da indicatore definitivo per la valutazione qualitativa della presenza/assenza.

Benzonitrile	Limonene	Naphthalene	**Benzothiazole**	**2-tert-Butyl-4-methylphenol**	Acenaphthylene
Acenaphthene	**Butylated Hydroxytoluene**	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene
Pyrene	**6PPD**	Benz[a]-anthracene	Chrysene	Benzo[b]-fluoranthene	Benzo[k]-fluoranthene
Benzo[a]pyrene	Indeno[1,2,3-cd] pyrene	Dibenzo[a,h]-anthracene	Benzo[ghi]-perylene		

Tabella 1: Elenco dei composti scelti per l'analisi mirata. L'elenco combina i composti previsti nei campioni di PM e i composti "marcatori" degli pneumatici. I marcatori per pneumatici sono evidenziati in grassetto.

Validazione del metodo per lo screening di routine dei filtri antiparticolato

Prima di analizzare campioni o filtri, il metodo analitico è stato convalidato con standard per i composti target addizionati su tubi assorbenti. Per prima cosa sono stati valutati i test di riproducibilità, linearità e carryover, seguiti dalla valutazione del limite di rilevazione (LOD) e del limite di quantificazione (LOQ) per lo strumento. Qualsiasi lavoro futuro includerebbe la valutazione del limite di rilevazione del metodo e un miglioramento del carryover (0,5% rispetto alle specifiche desiderate).

Il metodo convalidato è stato eseguito in SIM con un tempo di esecuzione totale di 17 minuti. L'utilizzo di idrogeno come gas carrier ha compresso significativamente la cromatografia senza penalizzare la separazione.

	Criteri di superamento	Media	Min	Max	Raggiungimento per tutti i composti?
Linearità di calibrazione	> 0.999	0.9977	0.993	0.999	Si
Riproducibilità	< 5%	3.82%	0.72%	4.81%	Si
Carryover	< 2%	1.14%	0.09%	2.53%	No
LOD	-	0.004 ng	0.001 ng	0.017 ng	-
LOQ	-	0.013 ng	0.002 ng	0.056 ng	-

Tabella 2: Criteri di validazione e risultati dei limiti di rilevazione.

Analisi dei filtri

Le porzioni di campione (4 mm x 6 mm) sono state tagliate dal centro del filtro. I campioni sono stati inseriti in tubi assorbenti vuoti in acciaio inossidabile (pre-condizionati con all'interno una piccola porzione di lana di quarzo).

Sono stati analizzati tre campioni di filtri PM2,5 raccolti da un ambiente urbano. Il marcatore 6PPD non è risultato presente in nessuno di essi, ma in ciascun campione sono stati trovati almeno altri 3 composti marcatori per pneumatici. In ciascun campione sono stati identificati e quantificati positivamente non meno 14 IPA.

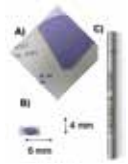
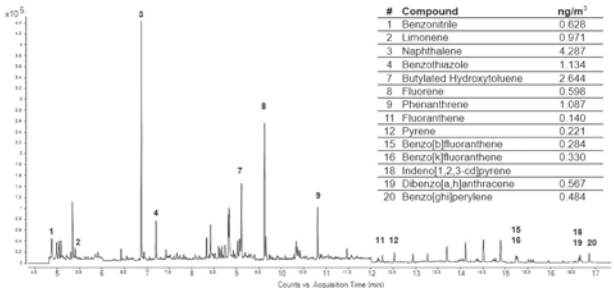


Figura 2: A) Filtro campione
B) Tagliare la sezione del filtro
C) Tubo in acciaio inox



#	Compound	ng/m³
1	Benzonitrile	0.628
2	Limonene	0.971
3	Naphthalene	4.287
4	Benzothiazole	1.134
7	Butylated Hydroxytoluene	2.644
8	Fluorene	0.598
9	Phenanthrene	1.087
11	Fluoranthene	0.140
12	Pyrene	0.221
15	Benzo[b]fluoranthene	0.284
16	Benzo[k]fluoranthene	0.330
18	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	
19	Dibenzo[a,h]anthracene	0.567
20	Benzo[ghi]perylene	0.484

Figura 3: Cromatogramma EIC per il campione 171365 con alcuni composti identificati selezionati.

CONCLUSIONI

La valutazione dei campioni di pneumatici utilizzando l'estrazione in microcamere con preconcentrazione e analisi mediante TD si è rivelata semplice e adatta per catturare un'ampia gamma di composti organici in modo non selettivo. La migliore separazione cromatografica tramite GC×GC e gli spettri di qualità NIST ottenuti con lo spettrometro BenchTOF hanno reso possibile trovare e identificare i composti di interesse con maggiore sicurezza.

Lo stesso approccio non selettivo, utilizzando il sistema di termodesorbimento per l'introduzione del campione, consente di quantificare un elenco di analiti target con chimiche miste nei campioni reali. Il metodo stesso si è dimostrato robusto e l'uso del carrier idrogeno ha aumentato significativamente la produttività e parallelamente ridotto il costo per analisi.

RINGRAZIAMENTI

Grazie a Eurofins Iproma per aver fornito i campioni di PM 2.5 per l'analisi e ad Emissions Analytics per aver fornito i campioni di pneumatici per auto.

SRA INSTRUMENTS ANALYTICAL SOLUTIONS

srainstruments.com