

Materiali di Riferimento a supporto delle misure per il cambiamento climatico

Michela Segà, Francesca Rolle, Francesca Pennecci,
Pier Giorgio Spazzini, Stefano Pavarelli

Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica - INRIM

m.sega@inrim.it

EMPIR



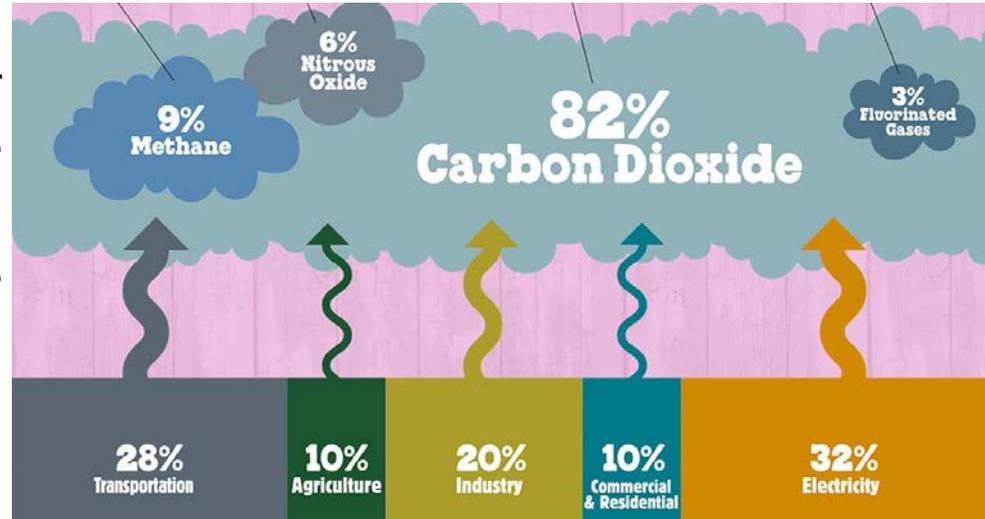
The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States

A&T
AUTOMATION & TESTING

*A&T 2020, Convegno «Materiali di riferimento 4.0»
Torino, 12 Febbraio 2020*

- I gas serra e il riscaldamento globale
- Perché misurare gli isotopi stabili: il caso della CO₂
- Riferimenti internazionali per i rapporti di isotopi stabili
- Il progetto europeo SIRS
- Le attività di INRiM
- Sviluppi futuri

- L'aumento della concentrazione dei gas serra in atmosfera da emissioni antropiche è la causa principale del riscaldamento globale
- A partire dall'era preindustriale, le emissioni antropiche dei gas serra sono aumentate enormemente per lo più in seguito alle crescite economiche e demografiche e, a partire dal 2000, sono le più elevate nella storia
- Il biossido di carbonio (CO_2) e il protossido di azoto (N_2O) sono i maggiori responsabili.



<https://www.informazioneambiente.it/gas-serra/>

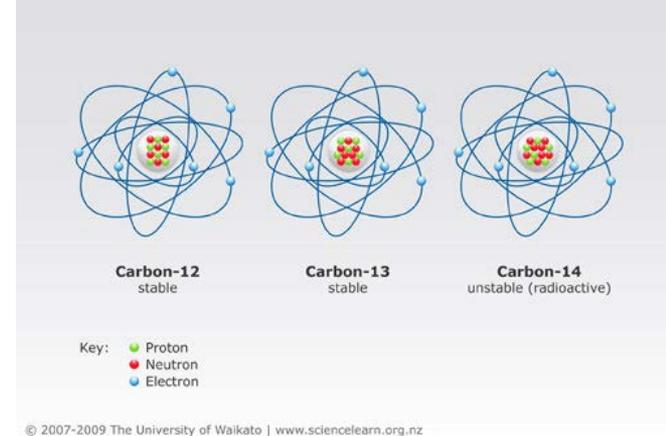
Perché misurare i rapporti degli isotopi stabili



- Necessità di discriminare i contributi in atmosfera delle emissioni antropiche da quelle naturali
 - I rapporti fra gli isotopi stabili di sostanze presenti in natura sono indicatori robusti e possono essere utilizzati come marcatori in molti settori scientifici

Nel caso del carbonio (C):

- In natura sono presenti due isotopi stabili: ^{12}C e ^{13}C
- Gli organismi utilizzano preferenzialmente il ^{12}C
- Quando viene bruciato il carbonio organico, viene rilasciato più ^{12}C rispetto al livello di fondo (*background*).

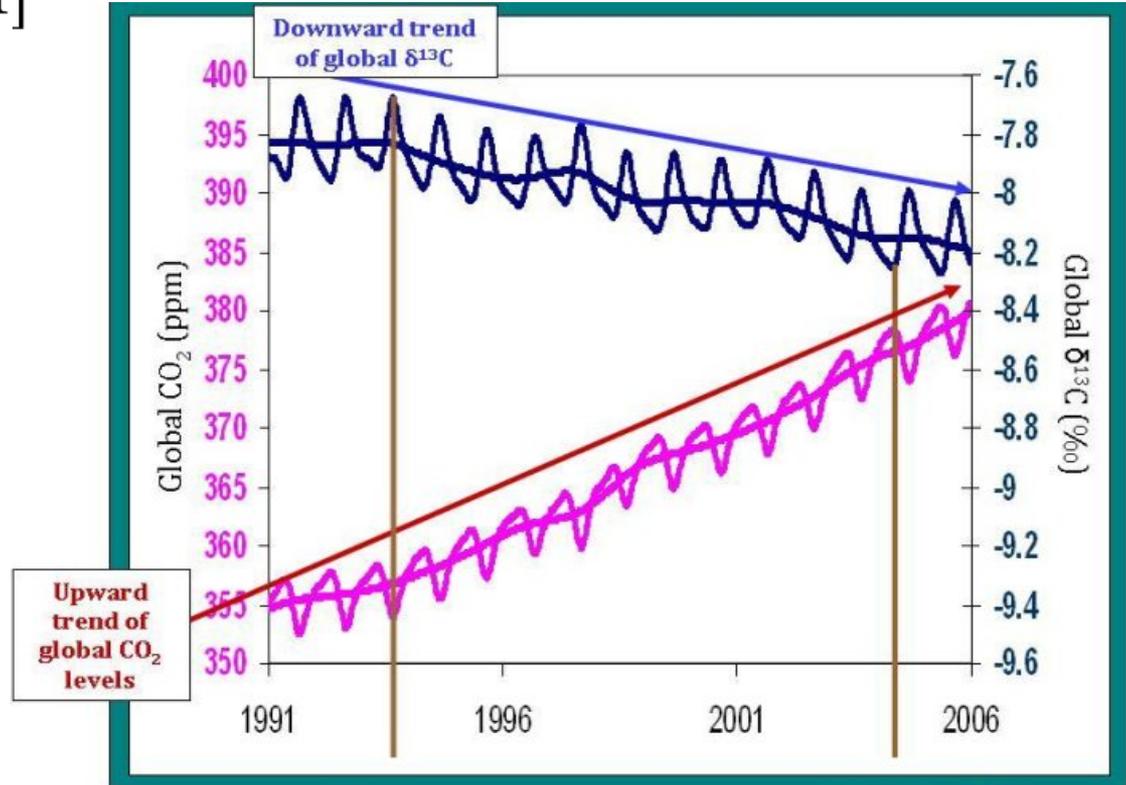


Cosa ci dice il parametro $\delta^{13}\text{C}$

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{R_{\text{sample}}^{13}}{R_{\text{standard}}^{13}} \right) - 1 \right]$$

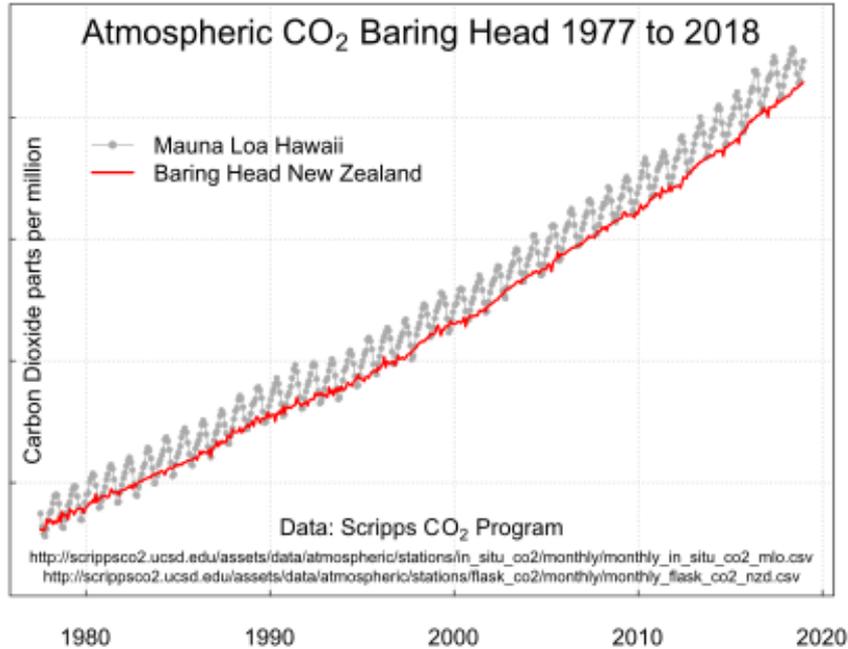
Confronto tra gli andamenti globali di CO_2 atmosferica e $\delta^{13}\text{C}$, sia su base annua sia stagionale

(courtesy of NOAA)



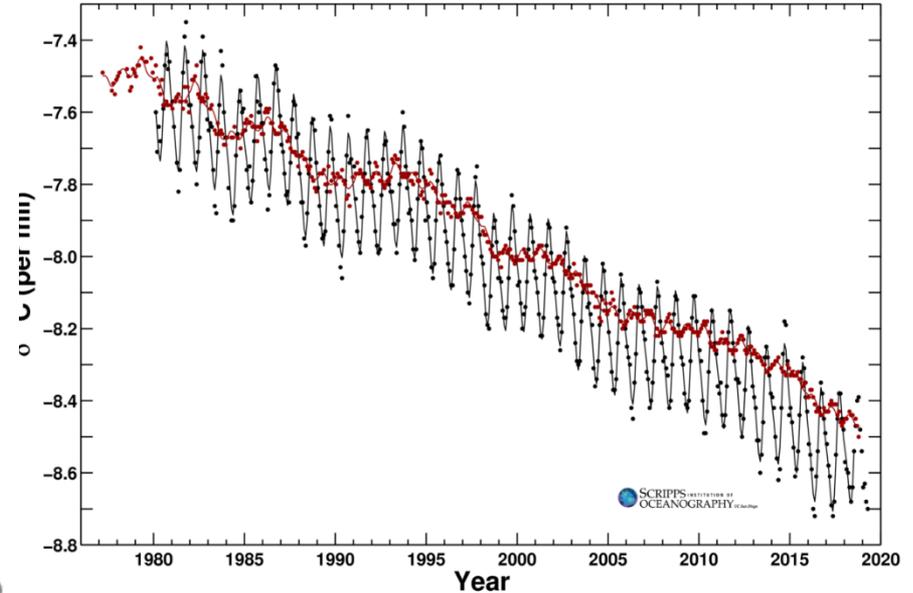
The lowest CO_2 level each year is when the $\delta^{13}\text{C}$ value is highest...

...and the highest CO_2 level each year is when the $\delta^{13}\text{C}$ value is lowest.



Mauna Loa Observatory, Hawaii and South Pole, Antarctica Monthly Average $\delta^{13}\text{C}$ Trends

Data from Scripps CO₂ Program Last updated January 2020





CO₂ (pure): $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$
Measurand and Unit- Definition

IAEA



NBS 19, LSVEC (fix VPDB scale
and 2ND calibration point)

MPI-JENA
(WMO CCL)



JRAS standards at MPI-
JENA



MPI-JENA
(WMO CCL)

working standards in
MPI-JENA

working
standards



other standards
laboratories

phosphoric acid reaction and mass
spec measurement procedure
dilution in air

mass spec
measurement procedure

mass spec
measurement procedure

end user
measurement procedure

RESULT
 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$

end user

NIST



reference materials
across scale
RM8562, 8563, 8564

working standards in
specialist laboratory
(university)

commercially available
standards

specialty gas industry

university
laboratory



- Migliorare la nostra comprensione dell'atmosfera a livello globale
- Distinguere tra le emissioni di CO₂ e N₂O di natura antropica e naturale
- Necessità di una robusta infrastruttura per gli isotopi stabili per migliorare l'assegnazione delle emissioni e validare i dati
- Rispondere alle direttive UE, al protocollo di Kyoto, COP21 (Parigi, 2015) e COP25 (Madrid, 2019)
- Dare supporto a WMO/GAW e IAEA per avere osservazioni a lungo termine di qualità elevata
- Migliorare la conoscenza delle sorgenti e dei luoghi di raccolta
- Migliorare la qualità dei dati per “*policy maker*” e enti di normazione.

SIRS - Metrology for Stable Isotope Reference Standards



- 36 mesi (Giugno 2017 – Maggio 2020)
- 2.3 M € (contributo UE)
- 12 partner
- 3 work package tecnici
- Coordinatore: Paul Brewer, NPL, UK

EMPIR



The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States



Il consorzio: partner



Struttura del progetto



WP1

New reference materials for $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ and $\delta^{18}\text{O-CO}_2$ to uphold the global measurement infrastructure

WP4

Creating impact

WP5

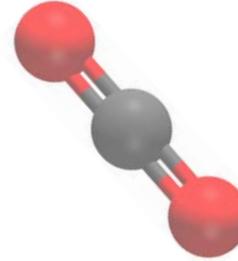
Management and coordination

WP2

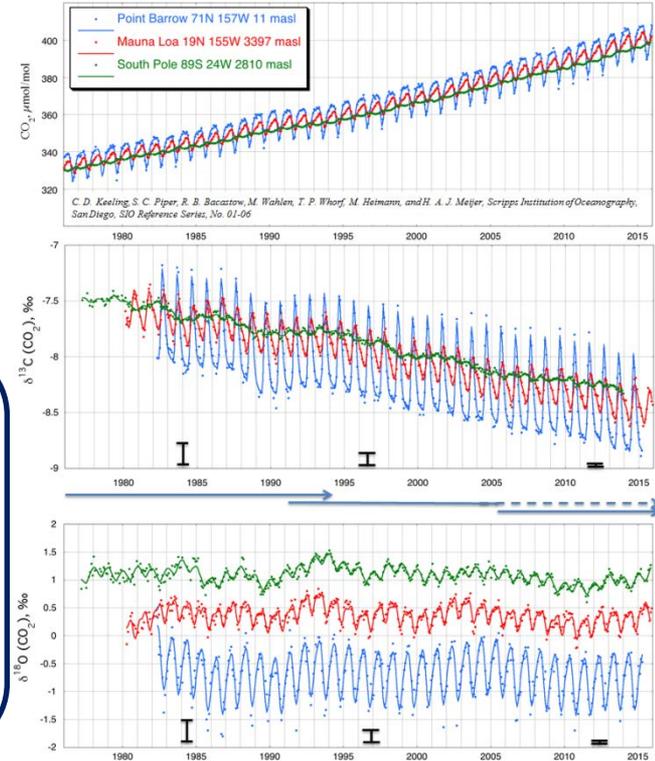
New international reference materials and scale for $\delta^{15}\text{N}^\alpha$, $\delta^{15}\text{N}^\beta$ and $\delta^{18}\text{O-N}_2\text{O}$

WP3

Advancing optical isotope ratio spectroscopy for CO_2 and N_2O



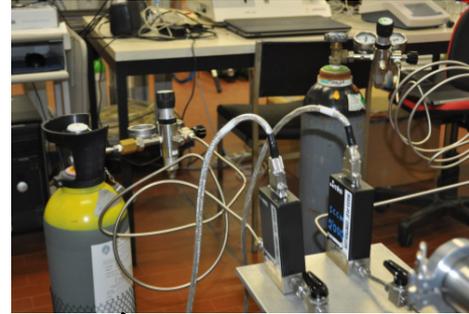
- MR gassosi di CO₂ pura per $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ e $\delta^{18}\text{O-CO}_2$
- Miscele di riferimento statiche e dinamiche di CO₂ a 400 $\mu\text{mol/mol}$
- Validazione e confronto dei MR (VPDB)
- Misure assolute di carattere esplorativo



Le attività di INRiM (WP1)



Pesata di precisione

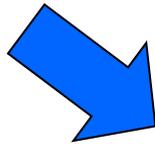


Campioni di riferimento di CO₂ pronti per l'uso

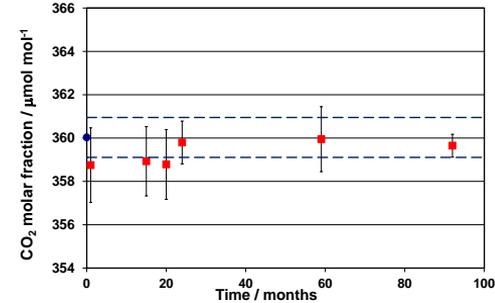
Svuotamento e riempimento delle bombole

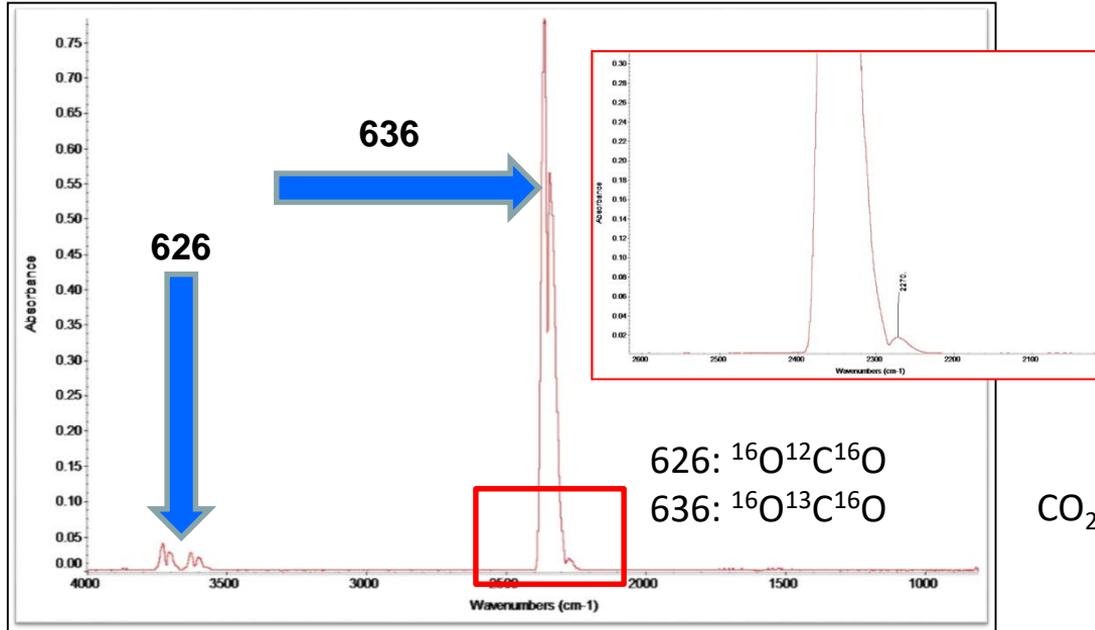


Campioni di riferimento di CO₂ in bombole



Verifica e studi di stabilità





- 3 isotopologi principali: 626, 636 (e 628)
- Due regioni spettroscopiche ($3500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ e $2200\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$)
- Taratura FTIR con CRM gassosi o con generazione di spettri sintetici (MALT/HITRAN)

- Il progetto SIRS si concluderà a maggio 2020, ma molto resta ancora da fare
- Una proposta di progetto per continuare il lavoro svolto sulla CO₂ e migliorare gli obiettivi e estendere lo studio ad un altro importante gas serra come il metano (CH₄) è stato presentato nel 2019 nell'ambito della call "Environment" del programma EMPIR
- La proposta è stata accettata. Il nuovo progetto (STELLAR – *Stable Isotope Metrology to Enable Climate Action and Regulation*) verrà cofinanziato dalla UE, partirà a giugno 2020 con una durata di 36 mesi.

Grazie per l'attenzione!



The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States



*A&T 2020, Convegno «Materiali di riferimento 4.0»
Torino, 12 Febbraio 2020*