

# CHNet\_Lilliput



*Lucia Liccioli*

---

Esperimento di V commissione  
CdS Firenze, 10 luglio 2018

# L'obiettivo di CHNet\_Lilliput

---

Ottimizzare la tecnica della Spettrometria di Massa con Acceleratore (AMS) per misurare la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in campioni dell'ordine di poche decine di  $\mu\text{g}$

# Perché?

---

Minore massa dei campioni misurati



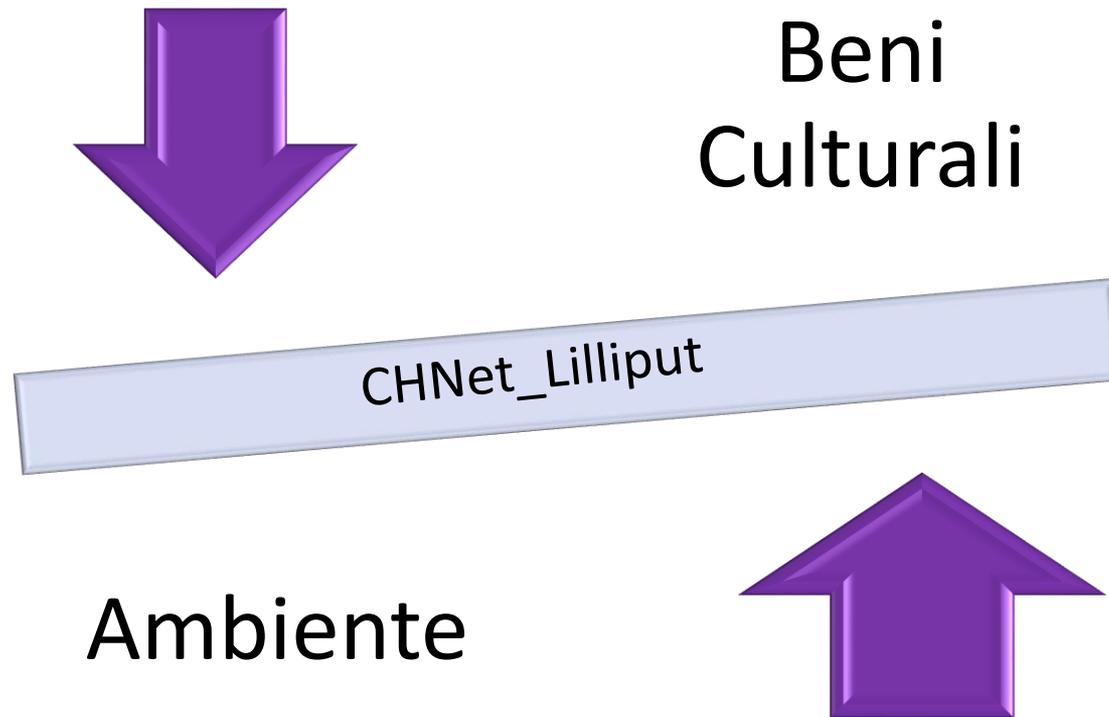
Minor campionamento



Possibilità di misurare la  
concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in ancora più  
tipologie di campioni

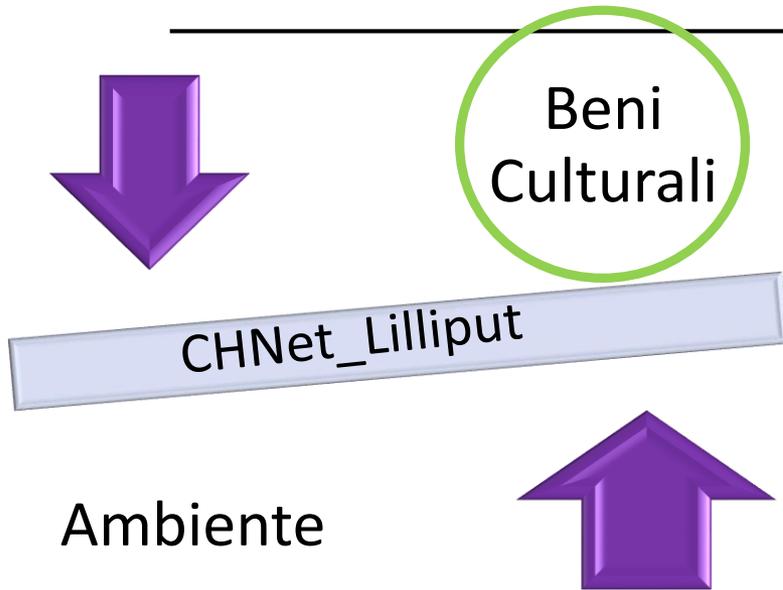
# Perché?

---



# Perché?

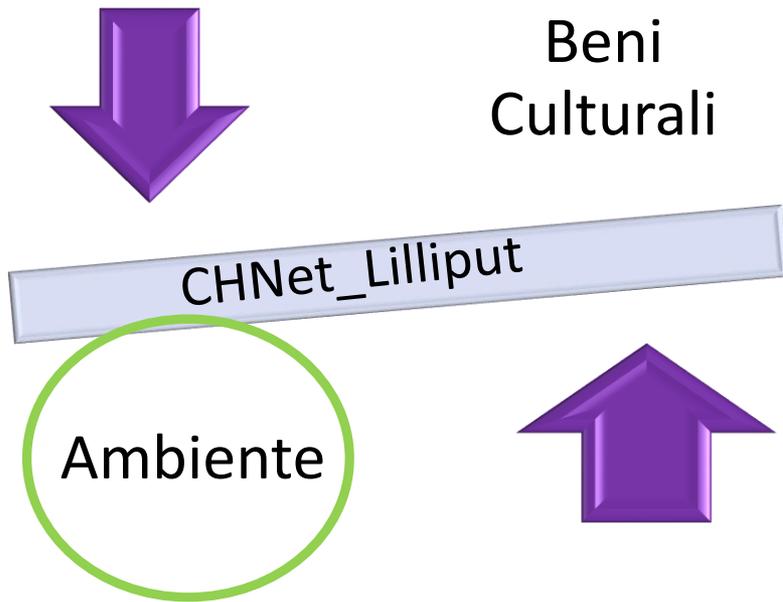
---



- ✓ Quando il materiale è "non convenzionale"
- ✓ Quando il campione è degradato
- ✓ Quando si ha poco materiale a disposizione

# Perché?

---



- ✓ Quando il materiale è "non convenzionale"
- ✓ Quando il campione è degradato
- ✓ Quando si ha poco materiale a disposizione

- ✓ Quando si vogliono misurare sotto-frazioni carboniose del particolato atmosferico
- ✓ Quando si vogliono misurare campioni provenienti da siti remoti

# Chi?

---



Mariaelena Fedi (RN, RL)

Giulia Calzolari

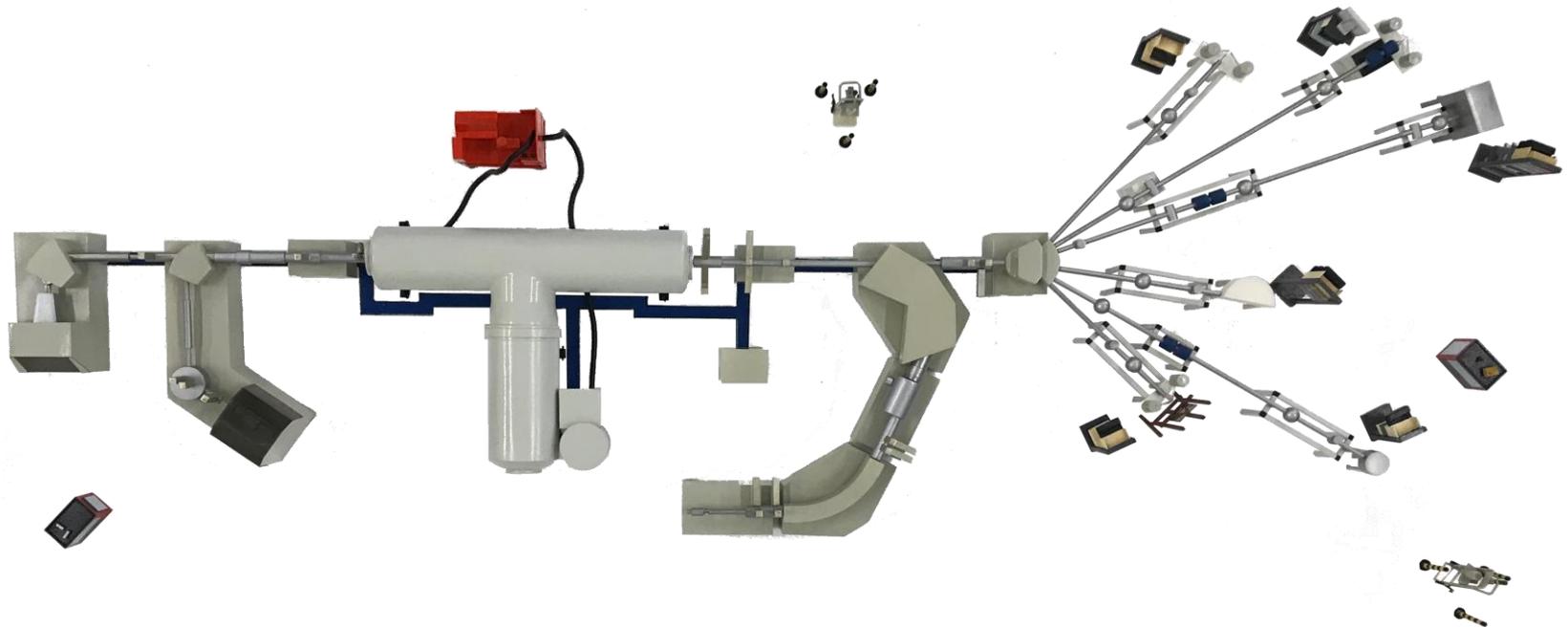
Luca Carraresi

Lucia Liccioli

Pier Andrea Mandò

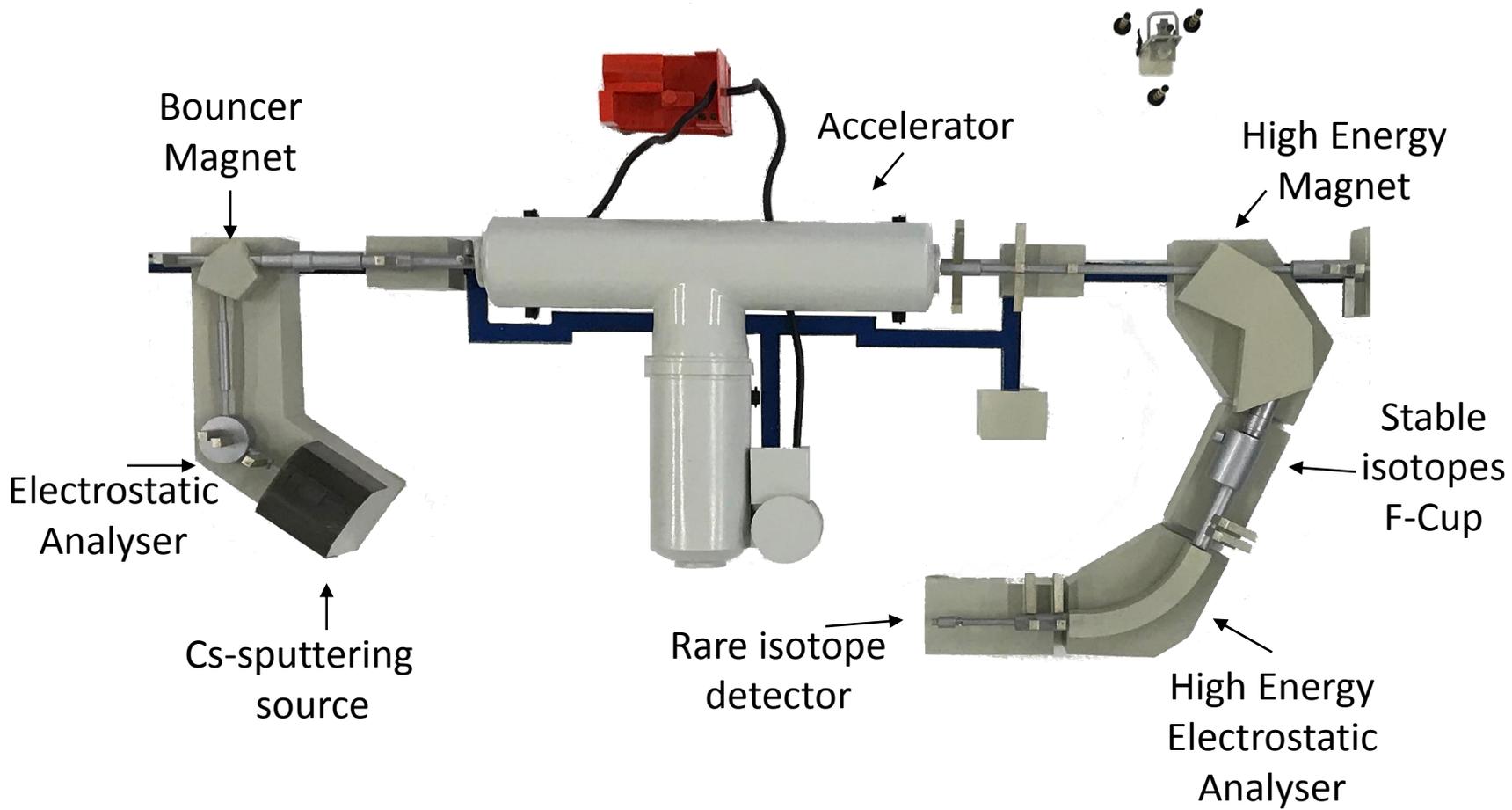
Marco Manetti

---



**TANDETRON SYSTEM**  
3MV AMS/MP  
scala 1:30  
modello realizzato da Roberto Ruffi Grigi

Dal 2004, presso il LABEC è attiva una linea di ricerca su  $^{14}\text{C}$  e Spettrometria di Massa con Acceleratore



# Qualche nota sulla tecnica AMS

---



- Tecnica di spettrometria → si contano ioni dopo averli selezionati in base alla loro massa (e carica e energia)
  - $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ : correnti → Faraday cup
  - $^{14}\text{C}$ : numero di ioni → rivelatore

# Qualche nota sulla tecnica AMS

---



- Tecnica di spettrometria → si contano ioni dopo averli selezionati in base alla loro massa (e carica e energia)
  - $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ : correnti → Faraday cup
  - $^{14}\text{C}$ : numero di ioni → rivelatore
- I campioni di cui si vuole misurare la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  sono inseriti direttamente in sorgente del tandem

# Qualche nota sulla tecnica AMS

---

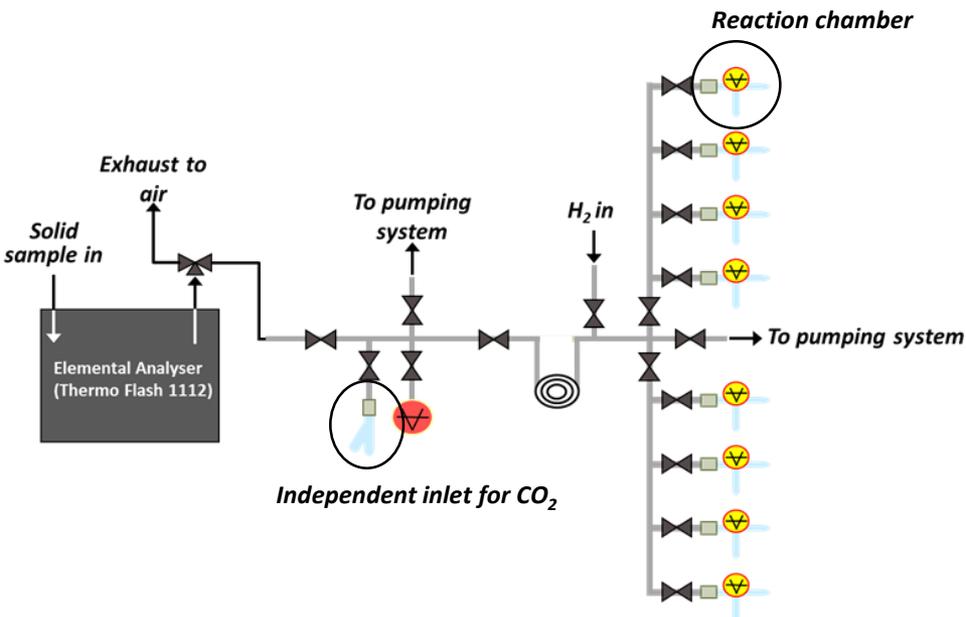


- Tecnica di spettrometria → si contano ioni dopo averli selezionati in base alla loro massa (e carica e energia)
  - $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ : correnti → Faraday cup
  - $^{14}\text{C}$ : numero di ioni → rivelatore
- I campioni di cui si vuole misurare la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  sono inseriti direttamente in sorgente del tandem
- In uno stesso run, sono misurati campioni incogniti, standard e blank

# $^{14}\text{C}$ -AMS: non solo acceleratore

E' necessario convertire a grafite il carbonio dei campioni di cui si vuole misurare la concentrazione di radiocarbonio

→ **Preparazione campione**



**Pre-trattamento chimico:** rimozione delle possibili contaminazioni ed estrazione della frazione carboniosa di interesse

**Combustione:** dal campione solido a CO<sub>2</sub>

**Grafitizzazione:** da CO<sub>2</sub> a C elementale

# Ridurre la massa: cosa comporta?

---

La linea di preparazione campioni e la misura in macchina al LABEC sono ottimizzate per campioni di massa **600-700  $\mu\text{g}$**  (grafite)

# Ridurre la massa: cosa comporta?

---

La linea di preparazione campioni e la misura in macchina al LABEC sono ottimizzate per campioni di massa **600-700  $\mu\text{g}$**  (grafite)



Obiettivo: **10÷70  $\mu\text{g}$**

# Ridurre la massa: cosa comporta?

---

## Preparazione del campione

## Misura del campione

- Ottimizzare la geometria delle camere di reazione
- Ridurre il più possibile i "passaggi" di grafite (minor probabilità di contaminazione e di perdita di campione)
- Nel caso di materiali di matrice complessa (per es. ossa) ottimizzare il processo di estrazione della frazione di interesse (massa piccola)

# Ridurre la massa: cosa comporta?

---

## Preparazione del campione

- Ottimizzare la geometria delle camere di reazione
- Ridurre il più possibile i "passaggi" di grafite (minor probabilità di contaminazione e di perdita di campione)
- Nel caso di materiali di matrice complessa (per es. ossa) ottimizzare il processo di estrazione della frazione di interesse (massa piccola)

## Misura del campione

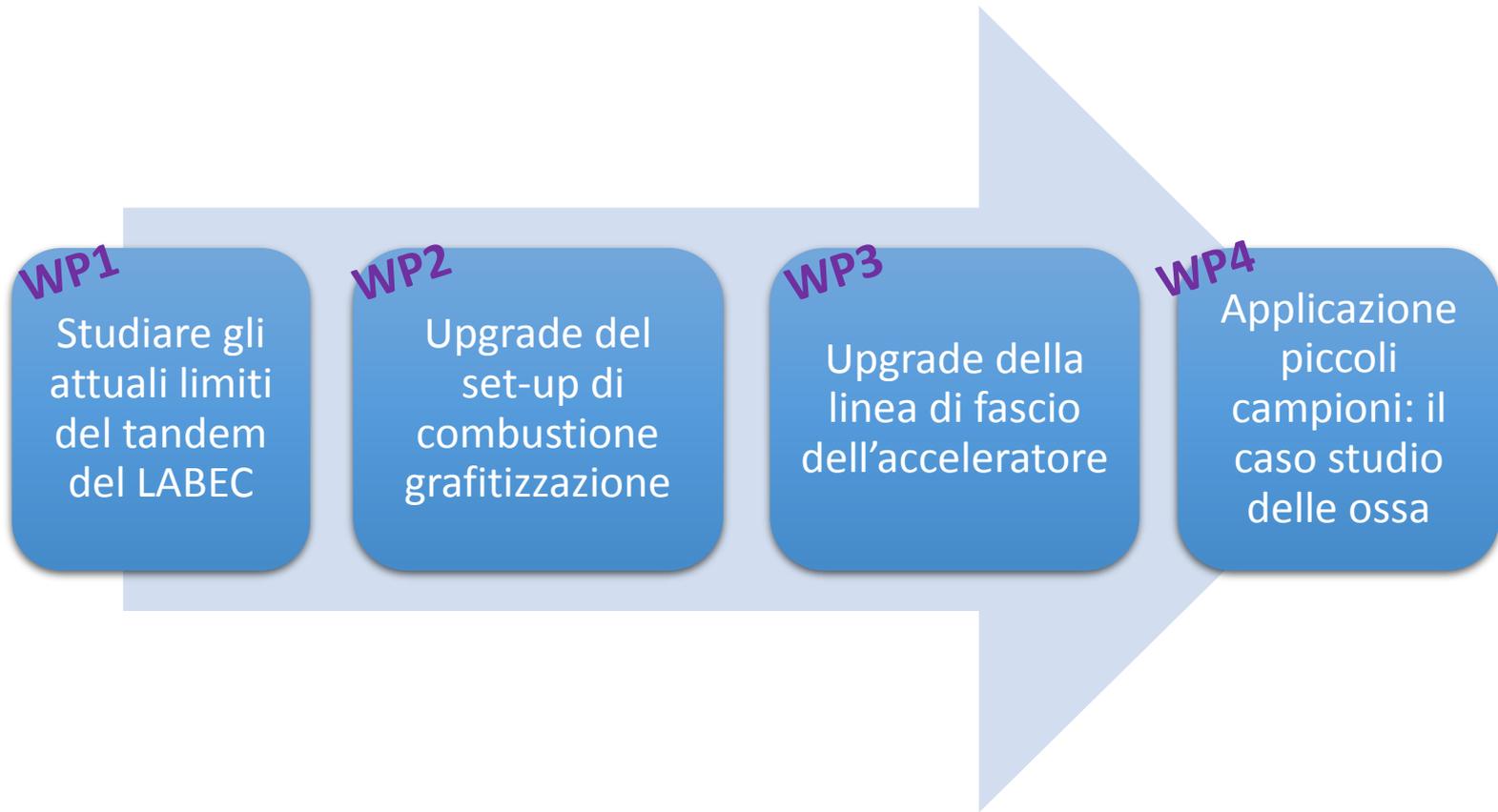
- Nuovi supporti
- Attenzione ai tempi di iniezione delle masse 12-13-14 in acceleratore
- Attenzione alla misura delle correnti di  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  ad alta energia



- Sensibilità e accuratezza della lettura delle correnti
- Efficienza del sistema di feedback della tensione di macchina

# Struttura di Lilliput

---



# WP1: studiare limiti del tandem del LABEC

---

- Set di campioni (standard, blank e incogniti) di massa nel range  $70 \div 230 \mu\text{g}$  preparato presso VERA laboratory (Università di Vienna)
- Per essere misurati, questi campioni sono stati adattati ai nostri supporti “tradizionali” per sorgente

Lab.code	Material	p (mbar)	$m_c$ ( $\mu\text{g}$ )
V1	NistOxAcII	134	70
V2	UR'15	735	390
V3	NistOxAcII	237	130
V4	IAEA C7	281	150
V5	Blank	405	215
V6	Blank	405	215
V7	NistOxAcII	431	230
V8	IAEA C7	318	170
V9	UR'15	300	160
V10	NistOxAcII	128	70
V11	Blank	275	150
V12	UR'15	202	110
V13	Blank	138	70
V14	NistOxAcII	142	75
V15	IAEA C7	130	70

# WP1: studiare limiti del tandem del LABEC

---

- Set di campioni (standard, blank e incogniti) di massa nel range  $70 \div 230 \mu\text{g}$  preparato presso VERA laboratory (Università di Vienna)
- Per essere misurati, questi campioni sono stati adattati ai nostri supporti “tradizionali” per sorgente

Lab.code	Material	p (mbar)	$m_c$ ( $\mu\text{g}$ )
V1	NistOxAcII	134	70
V2	UR'15	735	390
V3	NistOxAcII	237	130
V4	IAEA C7	281	150
V5	Blank	405	215
V6	Blank	405	215
V7	NistOxAcII	431	230
V8	IAEA C7	318	170
V9	UR'15	300	160
V10	NistOxAcII	128	70
V11	Blank	275	150
V12	UR'15	202	110
V13	Blank	138	70
V14	NistOxAcII	142	75
V15	IAEA C7	130	70

# WP1: studiare limiti del tandem del LABEC

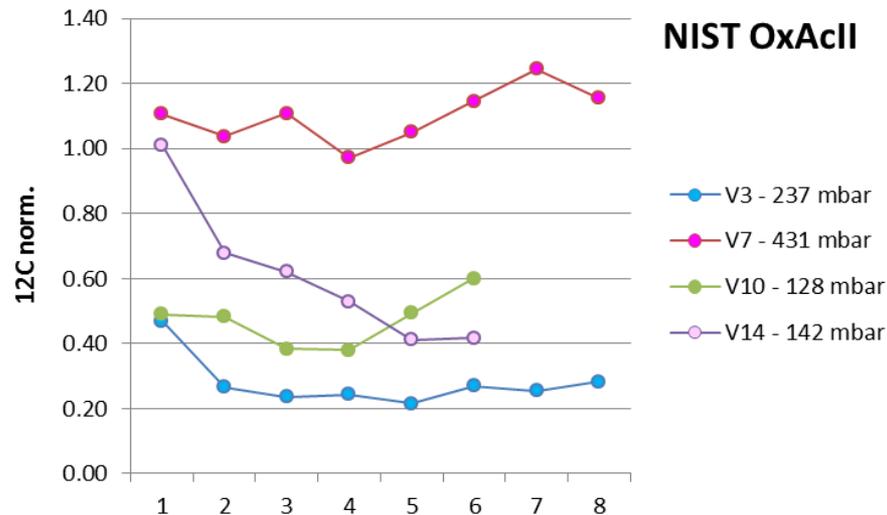
---

- Set di campioni (standard, blank e incogniti) di massa nel range  $70 \div 230 \mu\text{g}$  preparato presso VERA laboratory (Università di Vienna)
- Per essere misurati, questi campioni sono stati adattati ai nostri supporti “tradizionali” per sorgente

Lab.code	Material	p (mbar)	$m_c$ ( $\mu\text{g}$ )
V1	NistOxAcII	134	70
V2	UR'15	735	390
V3	NistOxAcII	237	130
V4	IAEA C7	281	150
V5	Blank	405	215
V6	Blank	405	215
V7	NistOxAcII	431	230
V8	IAEA C7	318	170
V9	UR'15	300	160
V10	NistOxAcII	128	70
V11	Blank	275	150
V12	UR'15	202	110
V13	Blank	138	70
V14	NistOxAcII	142	75
V15	IAEA C7	130	70

# Misura dei piccoli campioni

Corrente di  $^{12}\text{C}$  misurata in FC ad alta energia (dopo il magnete di analisi ad alta energia) per ogni batch



$^{12}\text{C}$  norm. = corrente normalizzata alla media delle correnti lette nel caso dei campioni di NIST OxAcII tradizionali

*\*V1 non è stato misurato per problemi meccanici del catodo in sorgente*

# Misura dei piccoli campioni

---

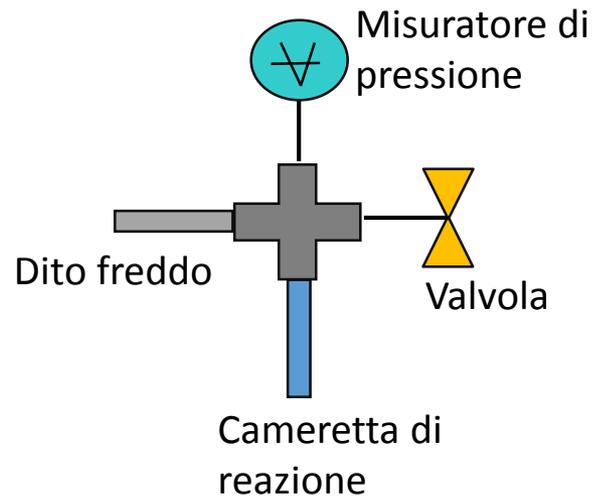
- Correnti estratte e accelerate in macchina sono soddisfacenti. Si misura una diminuzione della corrente estratta in funzione del tempo di sputtering (e di misura) - come atteso - ma di durata soddisfacente
- Incertezza sperimentale sulle concentrazioni misurate nei campioni incogniti è stata compresa fra il 2% e il 4%
- La misura del fondo aumenta al diminuire della massa di campione in sorgente (comportamento atteso). Il fondo della misura è una combinazione sia del contributo preparazione campioni, sia del contributo dell'acceleratore

 Non tutti i campioni hanno avuto lo stesso comportamento, potrebbe dipendere da come si deposita la grafite sul ferro

# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

---

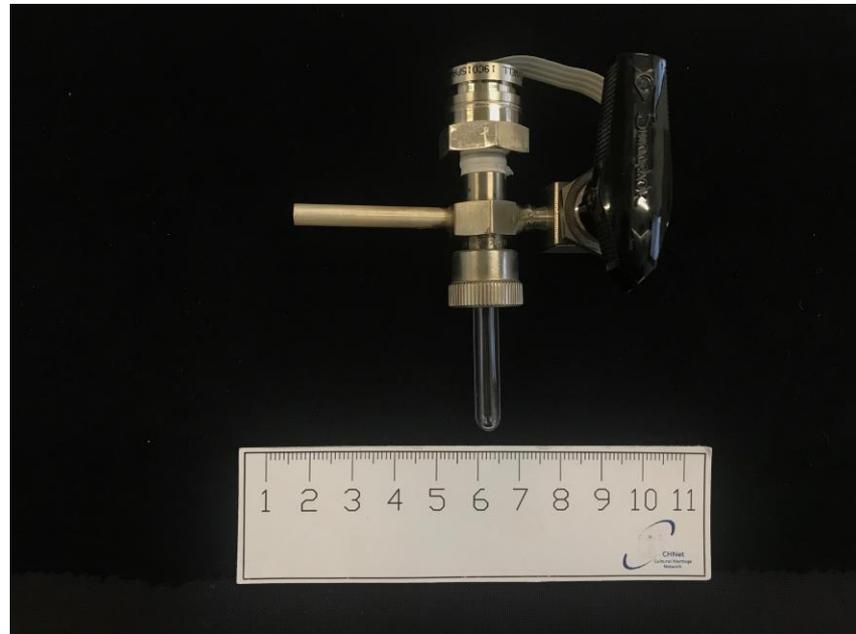
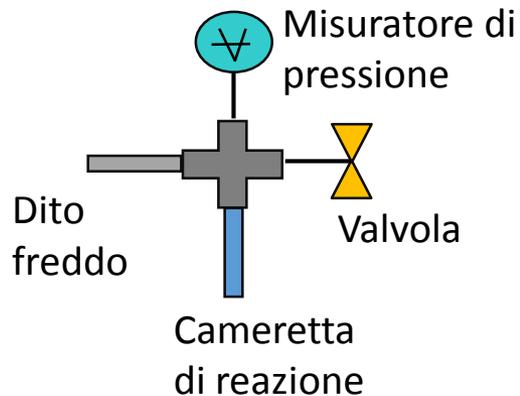
Nuove camere di grafitizzazione → minimizzare il volume



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

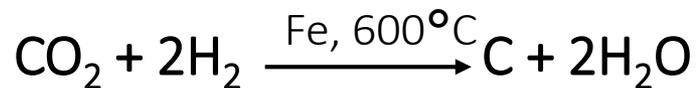
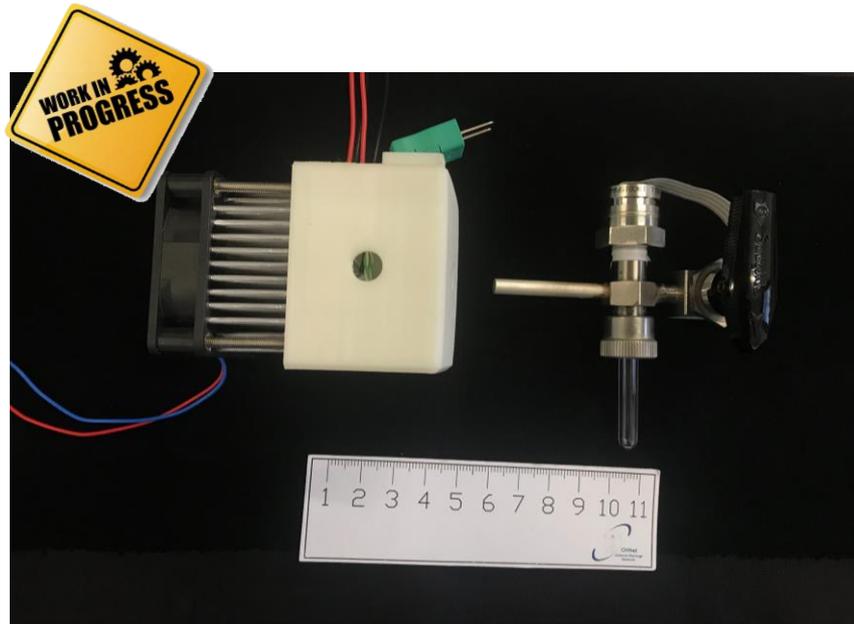
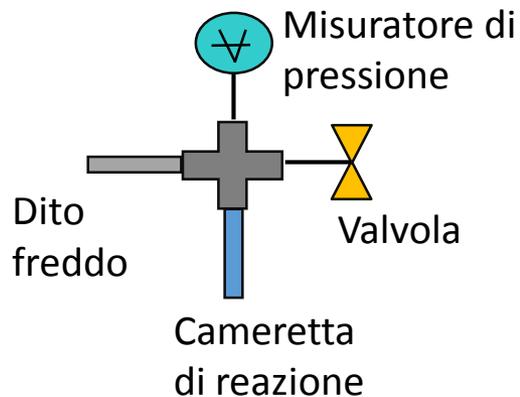
---

Nuove camere di grafitizzazione → minimizzare il volume



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

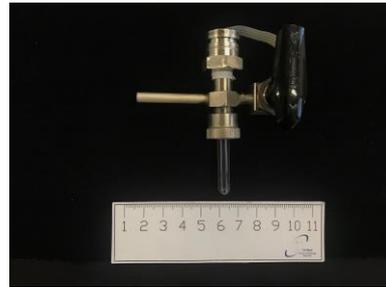
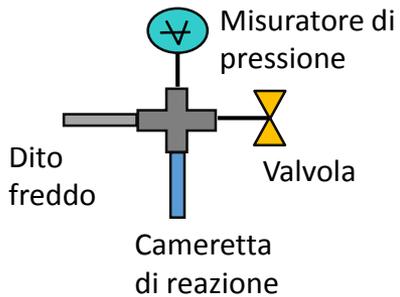
Nuove camere di grafitizzazione → minimizzare il volume



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

---

Nuove camere di grafitizzazione → minimizzare il volume



Nuovi supporti per i campioni in sorgente

Inserto in rame

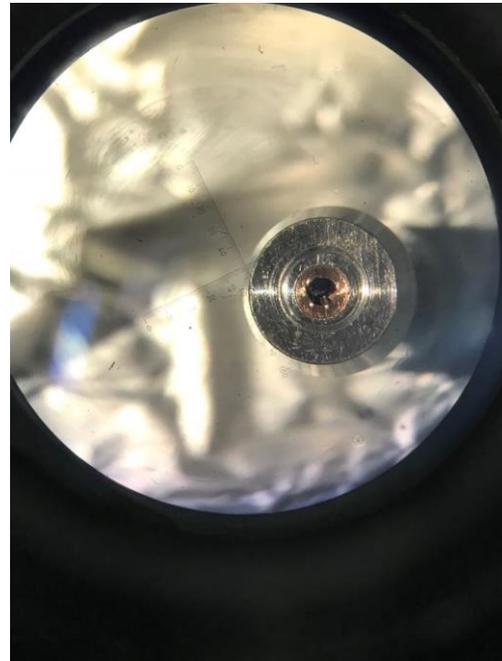
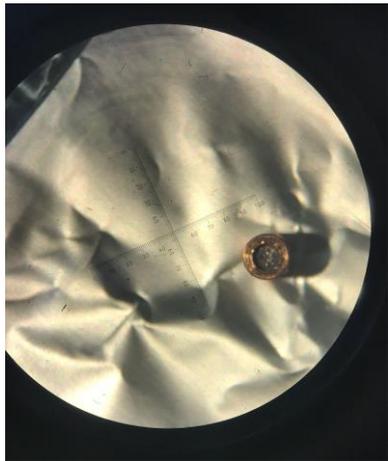


# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

---

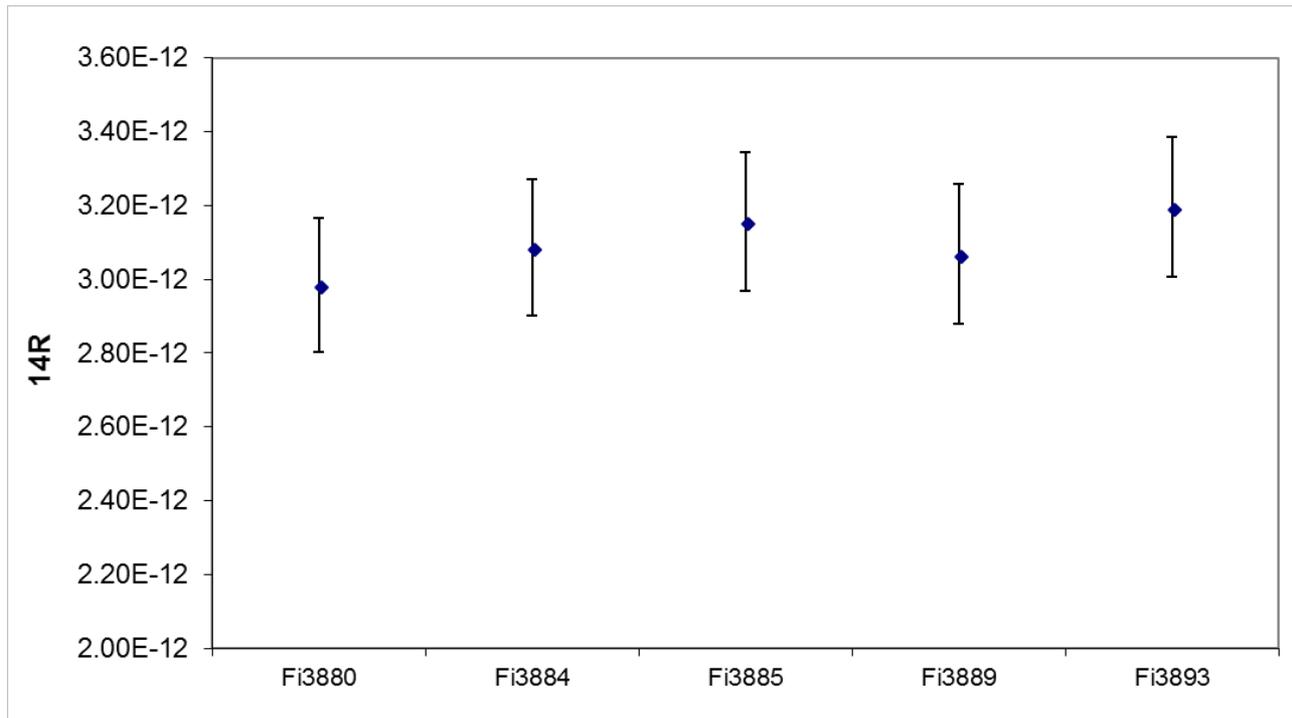
Nuovi supporti per i campioni in sorgente

Inserto in rame



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

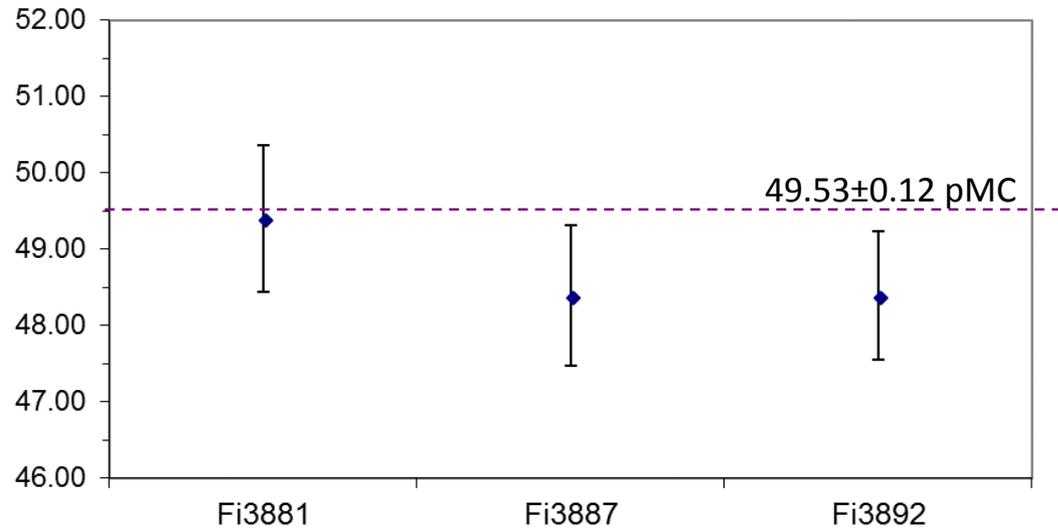
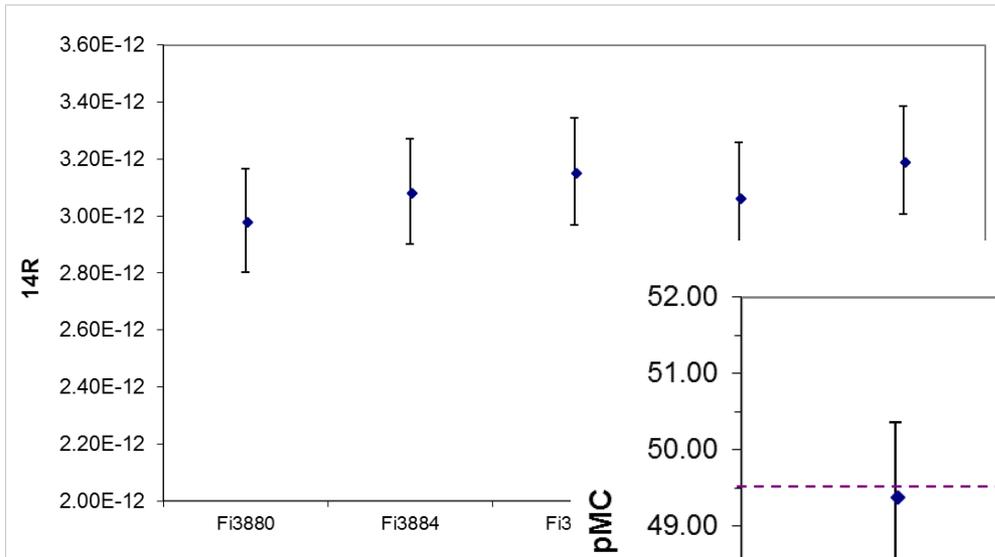
---



Standard primario: NIST OXACII

# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

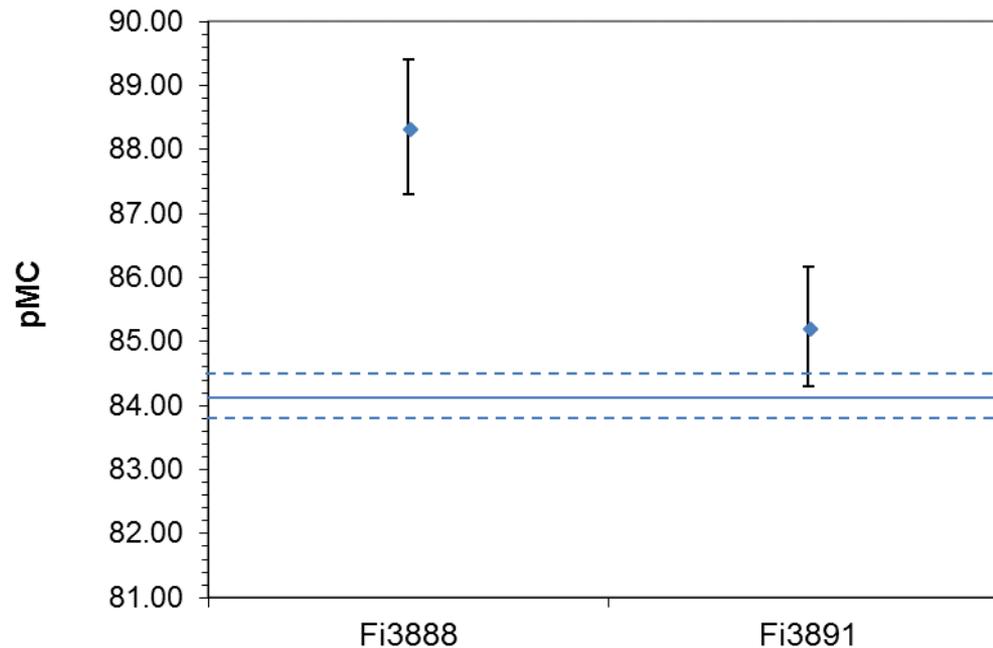
Standard primario: NIST OXACII



Standard secondario: IAEA C7

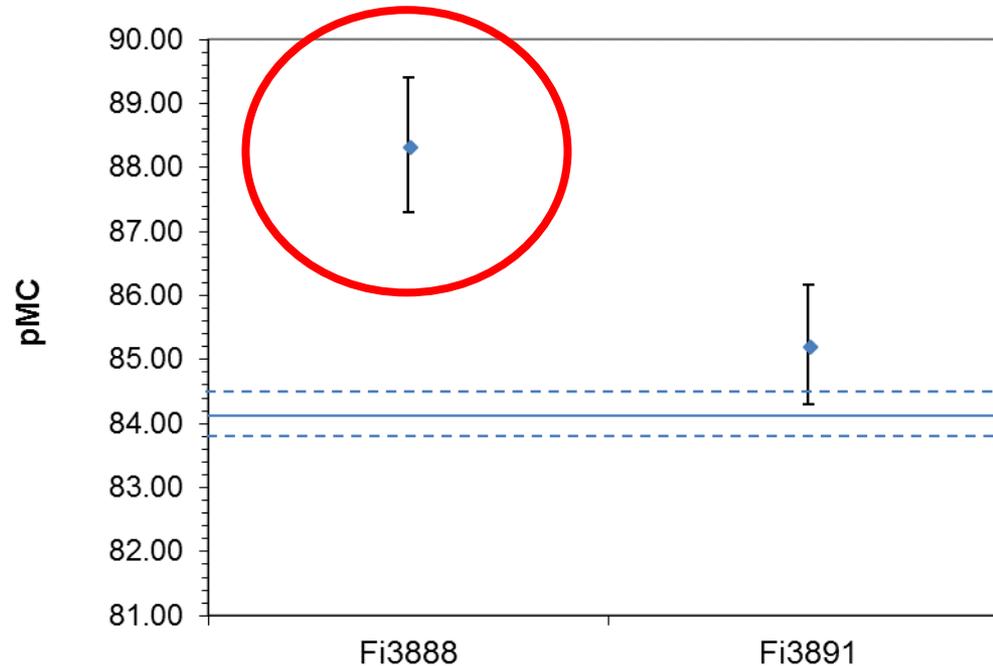
# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

ASU:  $84.77 \pm 0.37$  pMC

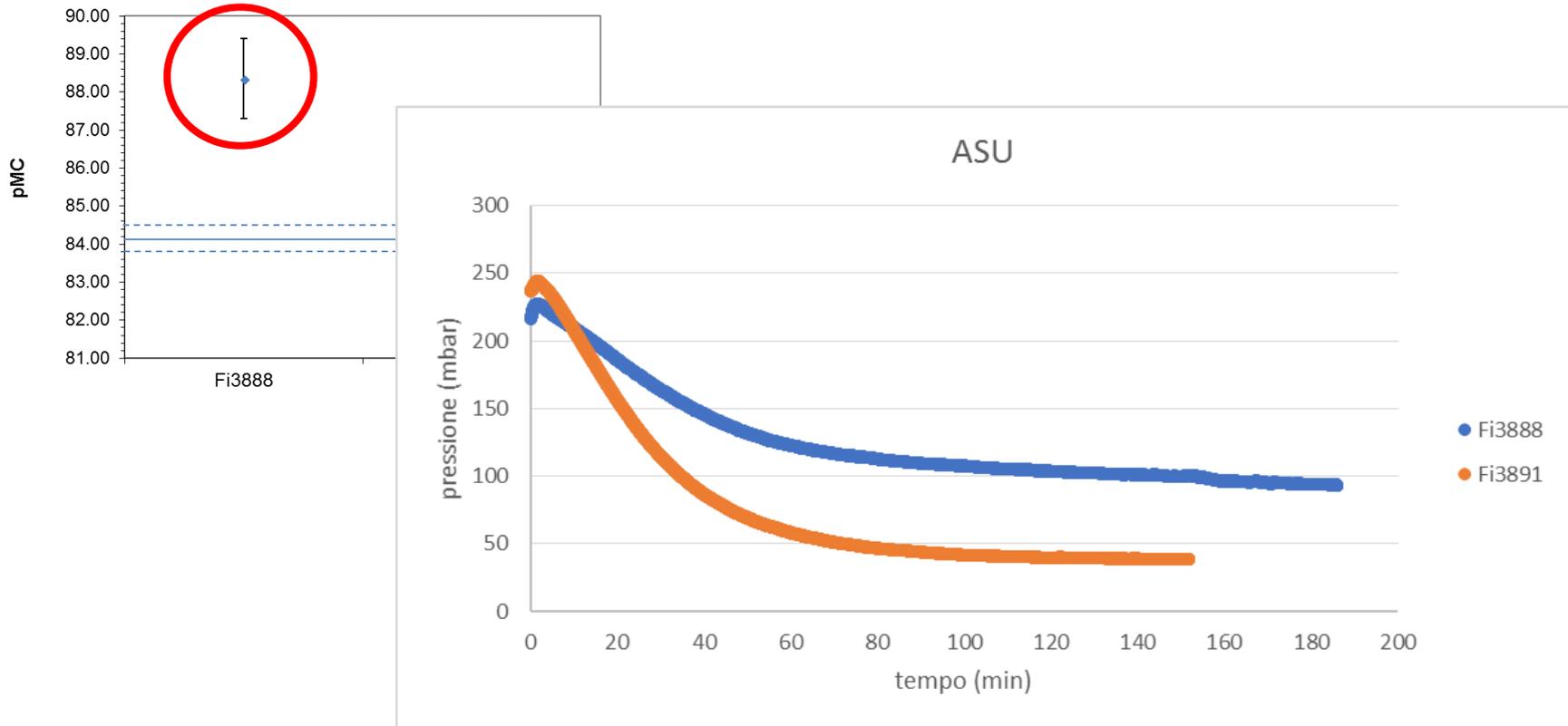


# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione

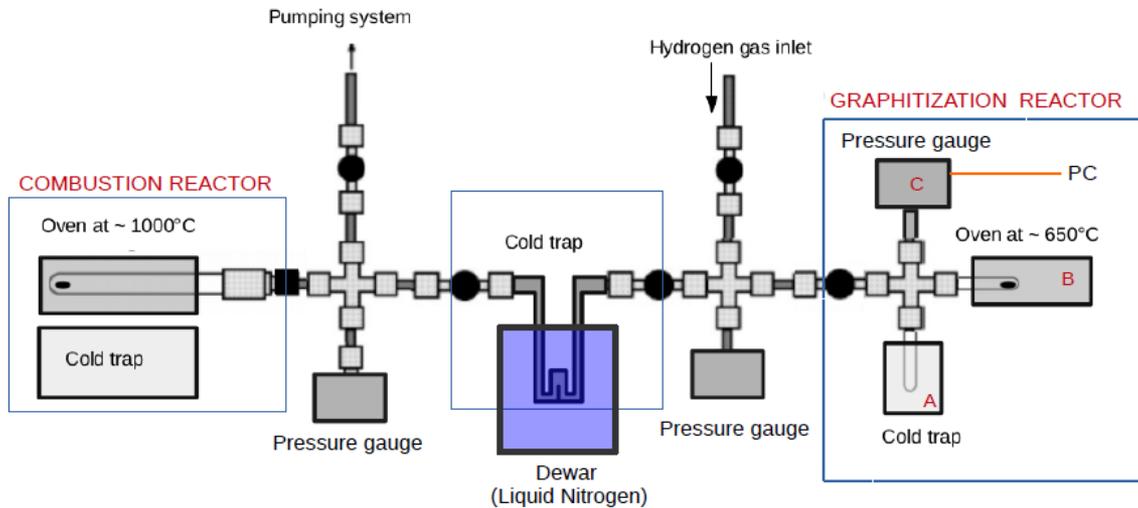
ASU:  $84.77 \pm 0.37$  pMC



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione



# WP2: upgrade del set-up di combustione-grafitizzazione



Schematic layout of the combustion and the graphitisation line.

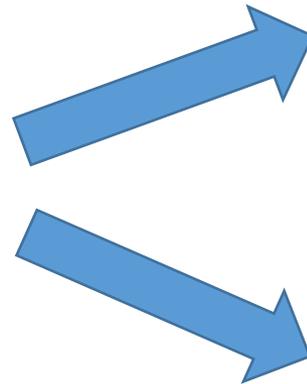
Bari



# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

---

Il fondo della misura diventa tanto più rilevante al diminuire della massa dei campioni



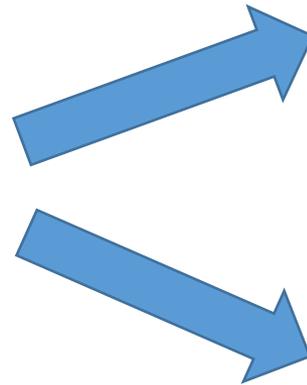
Fase di  
preparazione

Fase di misura in  
macchina

# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

---

Il fondo della misura diventa tanto più rilevante al diminuire della massa dei campioni



Fase di  
preparazione

Fase di misura in  
macchina

# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

---

Fase di misura in macchina:

Ottimizzazione del trasporto del fascio all'interno del canale di misura  
→ minimizzare la probabilità di traiettorie “*strane*” da parte degli ioni

# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

---

Fase di misura in macchina:

Ottimizzazione del trasporto del fascio all'interno del canale di misura

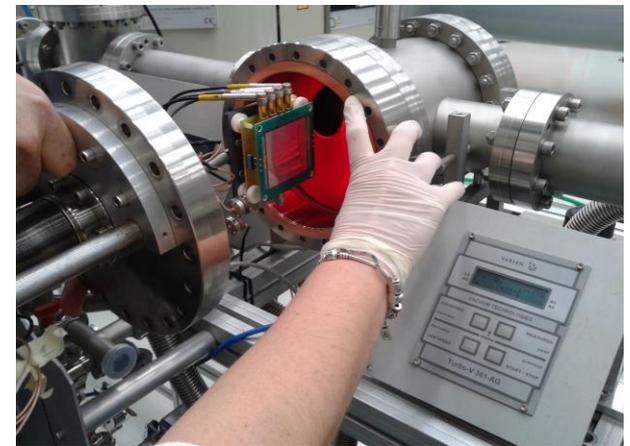
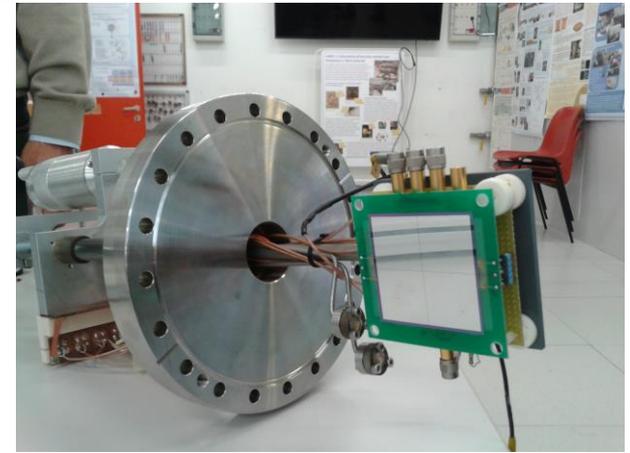
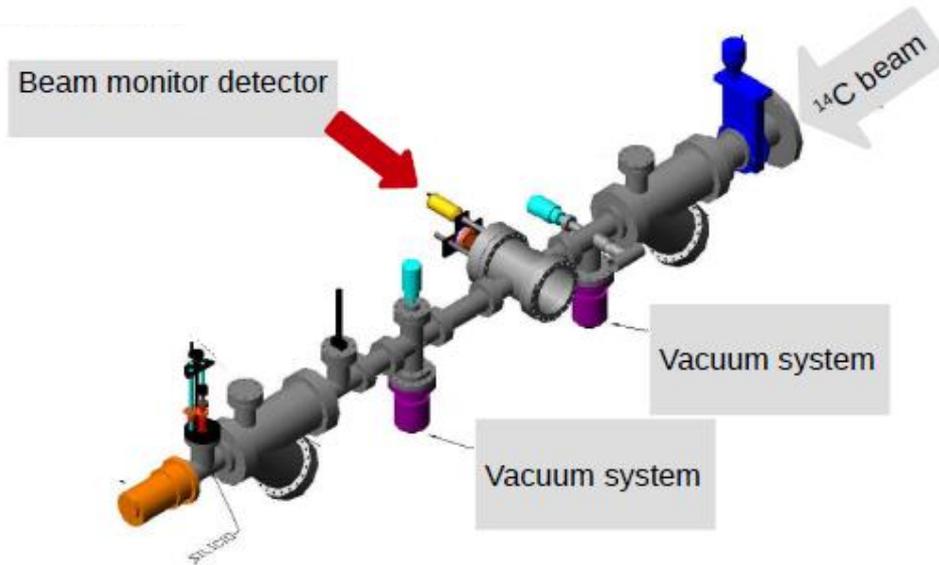
→ minimizzare la probabilità di traiettorie “*strane*” da parte degli ioni

Utilizzare un rivelatore a stato solido (silicio a barriera di superficie) suddiviso in 4 quadranti come monitor del centraggio del fascio all'interno del canale

→ dispositivo diagnostico di bassa manutenzione

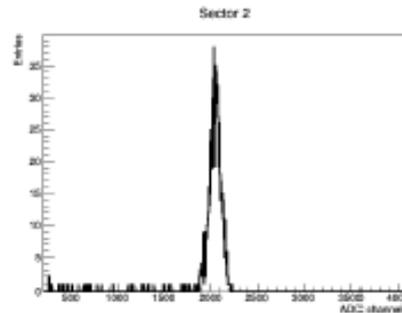
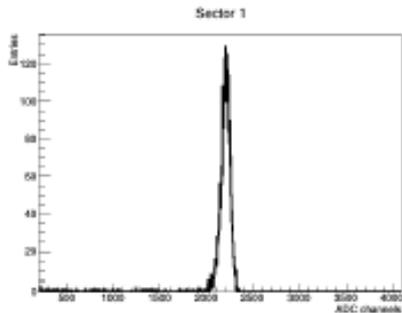
→ può essere usato un rivelatore a stato solido poiché ritmo di conteggi atteso è basso (~10 colpi/s)

# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

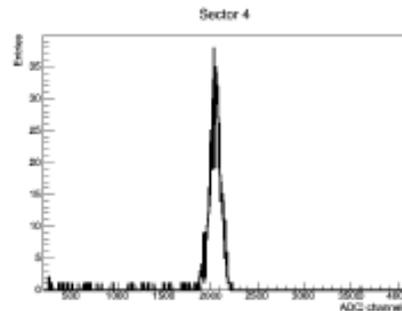
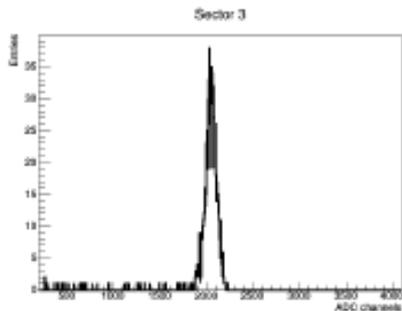


# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore

---

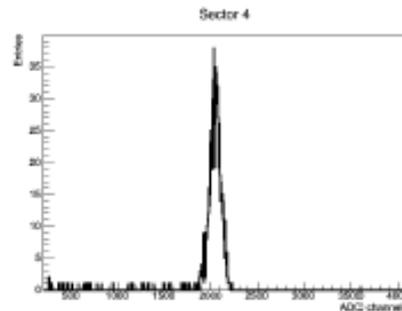
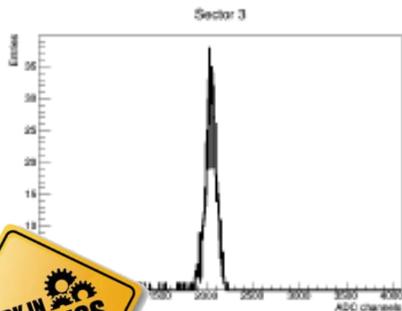
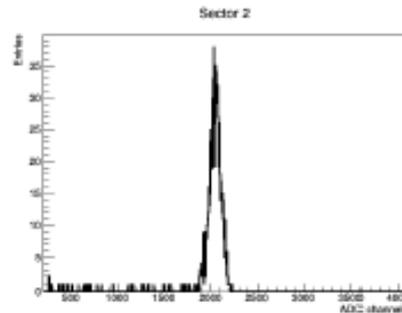
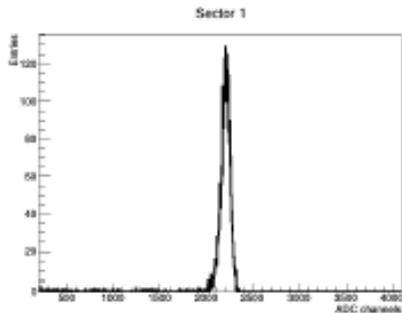


Test del detector con un campione di standard a concentrazione di radiocarbonio certificata (IAEA C7  $49.53 \pm 0.12$  pMC).



Ogni quadrante del detector registra uno spettro durante la misura: è presente un solo picco → possibili interferenze sono soppresse

# WP3: upgrade della linea di fascio dell'acceleratore



Test del detector con un campione di standard a concentrazione di radiocarbonio certificata (IAEA C7  $49.53 \pm 0.12$  pMC).

Ogni quadrante del detector registra uno spettro durante la misura: è presente un solo picco  $\rightarrow$  possibili interferenze sono soppresse



Dall'integrale del segnale è possibile calcolare il ritmo del conteggio e sarà possibile monitorare la posizione del fascio tramite un algoritmo

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Ossa → materiale tipico di interesse  
archeologico/archeometrico



# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Ossa → materiale tipico di interesse  
archeologico/archeometrico



Conservazione del  
collagene



conservazione  
reperto



composizione del  
suolo (pH terreno)



clima

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Isolare nel collagene una frazione meno degradata

→ campione meno soggetto a contaminazione da C esogeno

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Isolare nel collagene una frazione meno degradata

→ campione meno soggetto a contaminazione da C esogeno

ULTRAFILTRAZIONE del collagene

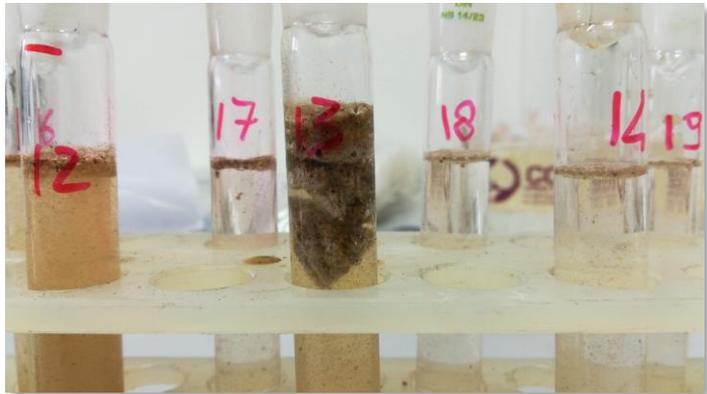


La soluzione contenente il collagene estratto (processo di preparazione standard) viene ulteriormente filtrata per eliminare le eventuali fibrille di massa inferiore a 30kDa, che corrispondono a fibrille spezzate e degradate

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

## ULTRAFILTRAZIONE del collagene

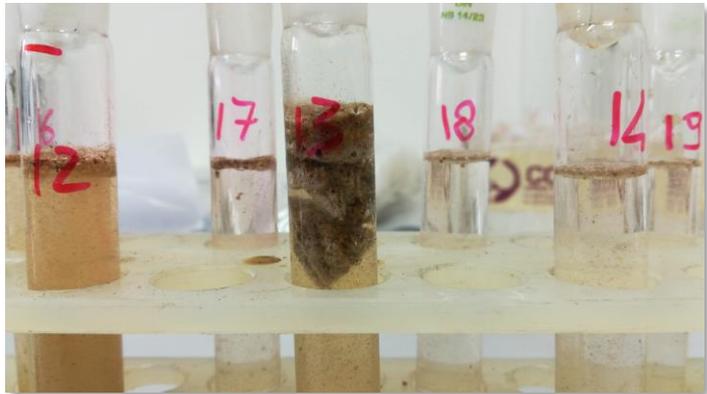


Dissoluzione matrice minerale  
→ estrazione del collagene

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

## ULTRAFILTRAZIONE del collagene



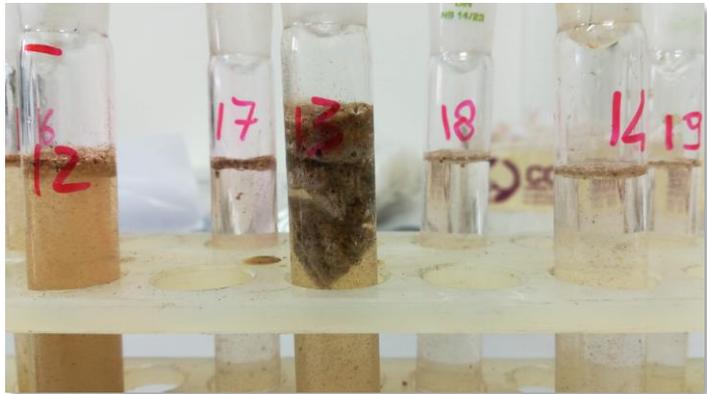
Dissoluzione matrice minerale  
→ estrazione del collagene



Ultrafiltrazione del collagene

# WP4: applicazione su piccoli campioni

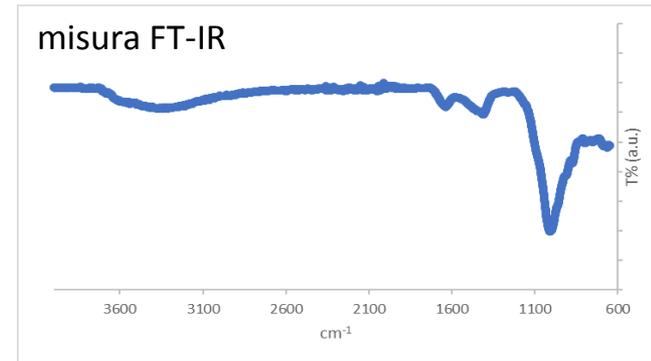
## ULTRAFILTRAZIONE del collagene



Dissoluzione matrice minerale  
→ estrazione del collagene



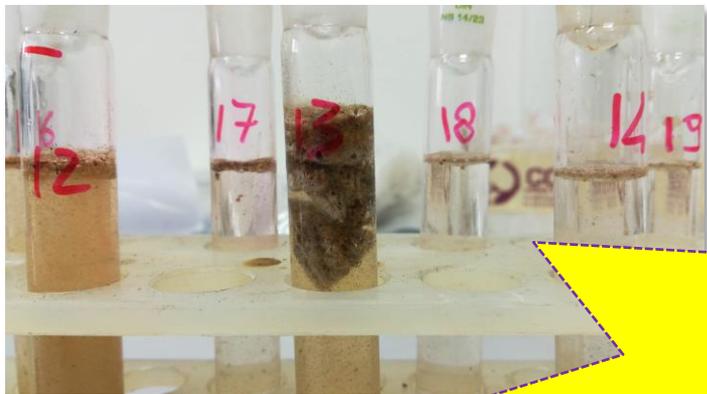
Ultrafiltrazione del collagene



Verifica tramite FT-IR materiale estratto

# WP4: applicazione su piccoli campioni

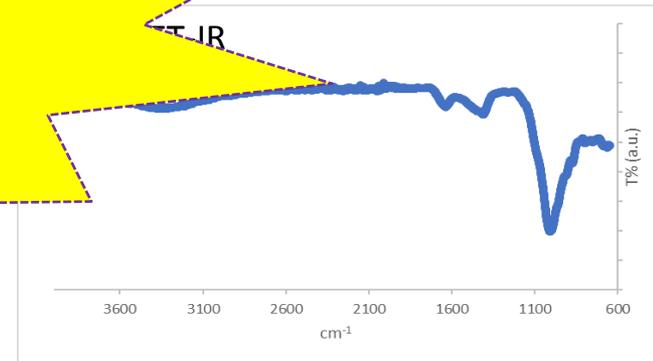
## ULTRAFILTRAZIONE del collagene



Dissoluzione matrice  
→ estrazione del collagene

**Misure nella  
settimana del  
23 luglio 2018**

Ultrafiltrazione del collagene



Verifica tramite FT-IR materiale  
estratto

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Campioni in cui è necessario ridurre l'invasività del prelievo  
→ Beni culturali

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Campioni in cui è necessario ridurre l'invasività del prelievo

→ Beni culturali

→ Sotto-frazioni carboniose particolato atmosferico

# WP4: applicazione su piccoli campioni

---

Campioni in cui è necessario ridurre l'invasività del prelievo

→ Beni culturali

→ Sotto-frazioni carboniose particolato atmosferico

→ Frazioni carboniose carbonio glaciale

# Verso la conclusione di CHNet\_Lilliput

---

- Ottimizzazione sistemi di pre-trattamento, combustione e grafitizzazione piccoli campioni
- Ottimizzazione sistemi di acquisizione attraverso il nuovo rivelatore