

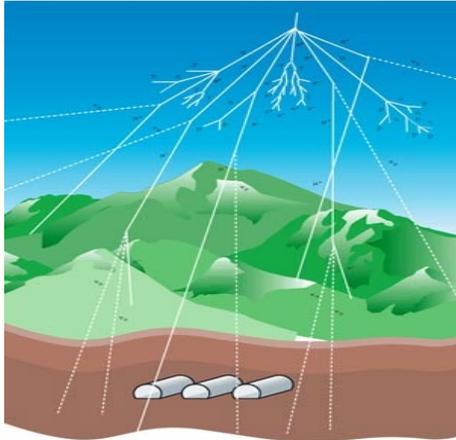
Principi e teoria della spettrometria di massa inorganica: analisi degli elementi in traccia e determinazione dei rapporti isotopici

Stefano Nisi
Servizio di Chimica ed Impianti Chimici
Laboratori Nazionali del Gran Sasso-INFN

Programma INFN per Docenti (PID 2022)
LNGS, 17-21 Ottobre 2022

Laboratorio Nazionale del Gran Sasso

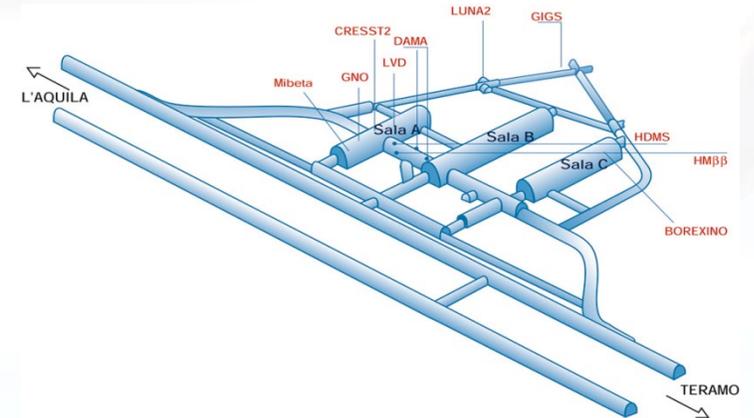
Studio di fenomeni fisici rari ed a bassa energia



1400 m di roccia (3600 mwe)

Raggi cosmici ridotti di 10^6

Riduzione del flusso di
neutroni paria 10^4



- Il laboratorio sotterraneo assicura il basso fondo esterno adatto agli esperimenti

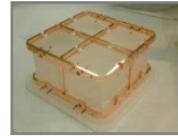
- Selezione materiali altamente radio-puri per basso fondo interno

K Pb Th U

Servizio di chimica e impianti chimici (SC-IC) @ LNGS

Misure di **radiopurezza** mediante ICP-MS

- Selezione materiali radiopuri per la produzione di microcomponenti ad alte prestazioni in ambito elettronico
- Fisica delle particelle: misura dei rapporti isotopici in composti usati nei diversi esperimenti



Tracciabilità di prodotti alimentari attraverso la misura di rapporti isotopici



Studio dell'**origine geografica** dello zafferano mediante analisi multi-elementale



Misure di elementi in traccia e rapporti isotopici di Pb e Sr applicate ai beni culturali (dipinti, reperti metallici e organici)



Servizio di Chimica e Impianti Chimici

- Supporto utenti
- «Decontaminazione» parti apparati sperimentali/schermature
- Purificazione su piccola scala di composti chimici

Chimica Analitica

- Tecniche di spettrometria di massa inorganica applicata alla selezione di materiali radio-puri
- Misure di elementi in traccia e rapporti isotopici di Pb e Sr applicate ai beni culturali (dipinti, reperti metallici e biologici, tracciabilità prodotti alimentari)

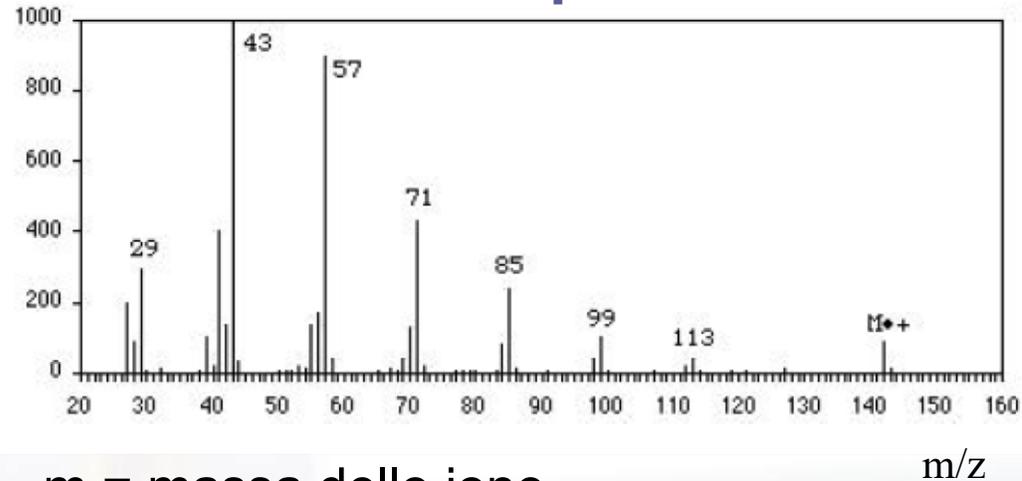
Che cosa è la spettrometria di massa?

- Identifica e quantifica elementi presenti nel campione



Intensity

Spettro di massa



m = massa dello ione
z = carica dello ione



- Info Qualitativa
- Info Quantitativa
- info Comp. Isotopica

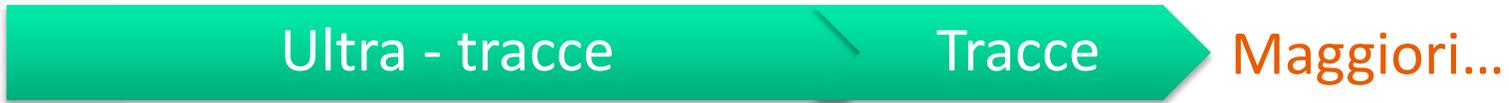
Elementi misurabili

H																	He
Li 0.8 *0.05	Be 0.2											B 4	C	N	O	F 100	Ne
Na 15 *0.04	Mg 1 *0.04											Al 5 *0.04	Si 500	P 40	S >1000	Cl >1000	Ar
K 200 *0.2	Ca 300 *0.5	Sc 3	Ti 4	V 0.7	Cr 2 *0.08	Mn *0.2	Fe 100 *0.3	Co 1 0.3	Ni 6 *0.1	Cu 6 *0.02	Zn 1 *5	Ga 0.7	Ge 0.9	As 2	Se 20	Br 100	Kr
Rb 0.1	Sr 0.06	Y 0.09	Zr 0.08	Nb 0.1	Mo 0.3	Tc	Ru 0.3	Rh 0.1	Pd 0.4	Ag 0.1	Cd 0.4	In 0.06	Sn 0.2	Sb 0.6	Te 1	I 0.8	Xe
Cs 0.05	Ba 0.4	LA	Hf 0.2	Ta 0.09	W 0.3	Re 0.3	Os	Ir 0.3	Pt 0.5	Au 0.2	Hg 1	Tl 0.05	Pb 0.3	Bi 0.1	Po	At	Rn
Fr	Ra	AC															



* Class 1000 cleanroom with ShieldTorch

LA	La 0.07	Ce 0.08	Pr 0.06	Nd 0.08	Pm	Sm 0.1	Eu 0.1	Gd 0.1	Tb 0.07	Dy 0.2	Ho 0.07	Er 0.2	Tm 0.03	Yb 0.2	Lu 0.04
AC	Ac	Th 0.03	Pa	U 0.03	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



1ppq
(10⁻¹⁵ g/g)

1ppt
(10⁻¹² g/g)

1ppb
(10⁻⁹ g/g)

1ppm
(10⁻⁶ g/g)

Il senso dei numeri...

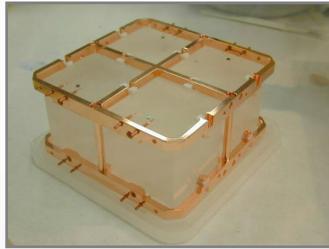
limite tra concretezza ed astrazione

$g \cdot g^{-1}$

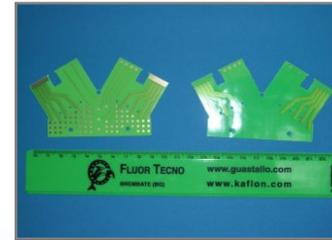
10^{-2}	%	unità misura comune vita quotidiana: sconti, interessi...
10^{-3}	‰	nel campo delle probabilità individua già un evento raro
10^{-6}	ppm	1mm su 1 Km, frazioni ppm probabilità di vincere lotteria
10^{-9}	ppb	1mm su 1000 Km, 6 persone rispetto popolazione mondiale
10^{-12}	ppt	1mm sul doppio della distanza Terra-Luna $2 \cdot 384400$ Km
10^{-15}	ppq	1 chicco di riso (30mg) su 30 miliardi di Kg di riso!!!
10^{-18}	ppqt	$1m^3$ su tutta H_2O della terra dolce e salata!!! ($1,4 \cdot 10^{18}m^3$)

Misure di radiopurezza

- ≈ 200 campioni/anno (matrici complesse)
- alcune centinaia campioni/anno (reagenti ed acqua)



Cu, TeO₂ e reagenti
-CUORE-



Printed Circuit Board (PCB)
-GERDA-



Metalli e leghe-GERDA, XENON,
DARK SIDE-



Al-Mylar materiali superisolanti-
XENON, DARK SIDE-



Validation of a method for the quantitative multi-element profiling of brain tissues

Patologie
Neurodegenerative



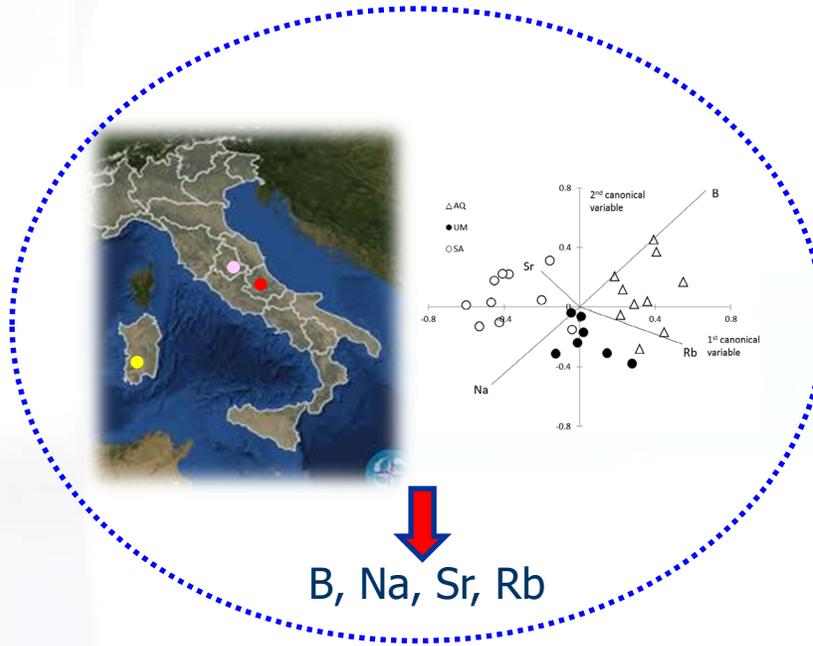
concentrazione di alcuni elementi in tessuti cerebrali:

Li, Al, Cr, Co

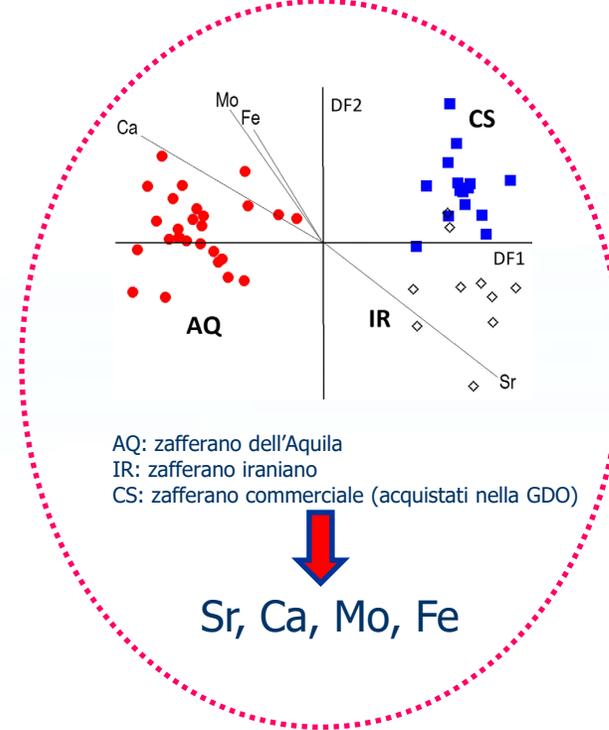
Ciavardelli et al, "**Characterization of element profile changes induced by long-term dietary supplementation of zinc in the brain and cerebellum of 3xTg-AD mice by alternated cool and normal plasma ICP MS**", Metallomics, 2012



Investigation of the geographical origin of saffron through elemental fingerprint approach



B, Na, Sr, Rb



AQ: zafferano dell'Aquila
IR: zafferano iraniano
CS: zafferano commerciale (acquistati nella GDO)

Sr, Ca, Mo, Fe

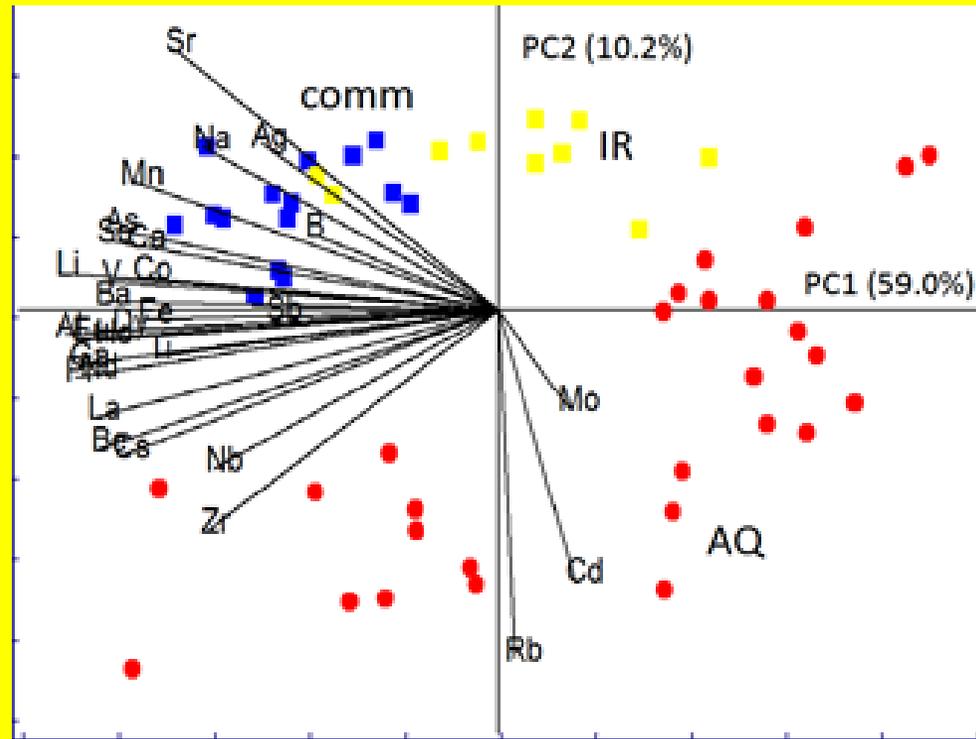
K, Cr, Mn, Ni, Zn, Rb, Sr, Mo, Cs, Nd, Eu, Pb, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^2\text{H}$: variabili significative per la discriminazione geografica

1. D'Archivio A.A. *et al.* Analysis of the mineral composition of Italian saffron by ICP-MS and classification of geographical origin. Food Chem. 157, 485-489 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.068>;
2. D'Archivio, A.A. *et al.* Geographical discrimination of saffron (*Crocus sativus* L.) using ICP-MS elemental data and class modeling of PDO Zafferano dell'Aquila produced in Abruzzo (Italy). Food Anal. Methods 12, 2572–2581 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01610-8>;
3. Perini M. *et al.* Stable isotope ratio analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry for geographical discrimination between Italian and foreign saffron. Journal of Mass Spectrometry (2020), Volume 55, Issue 11. <https://doi.org/10.1002/jms.4595>.

Analisi PCA Confronto
zafferano aquilano con
campioni commerciali e
dall'Iran

Exploratory Principal Component Analysis

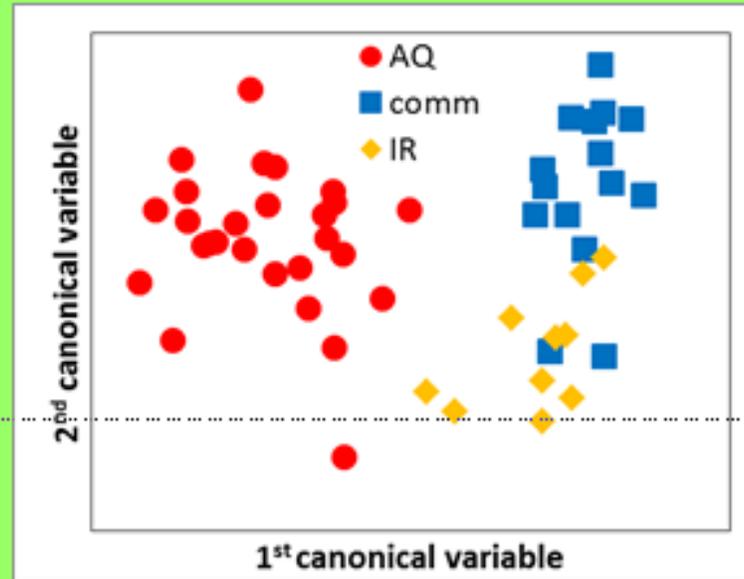
- non-discriminant elements identified by ANOVA () were removed
- those elements showing concentrations close to the respective detection limits () were not considered in multivariate analysis
- logarithmic transformation and autoscaling of ICP-MS data



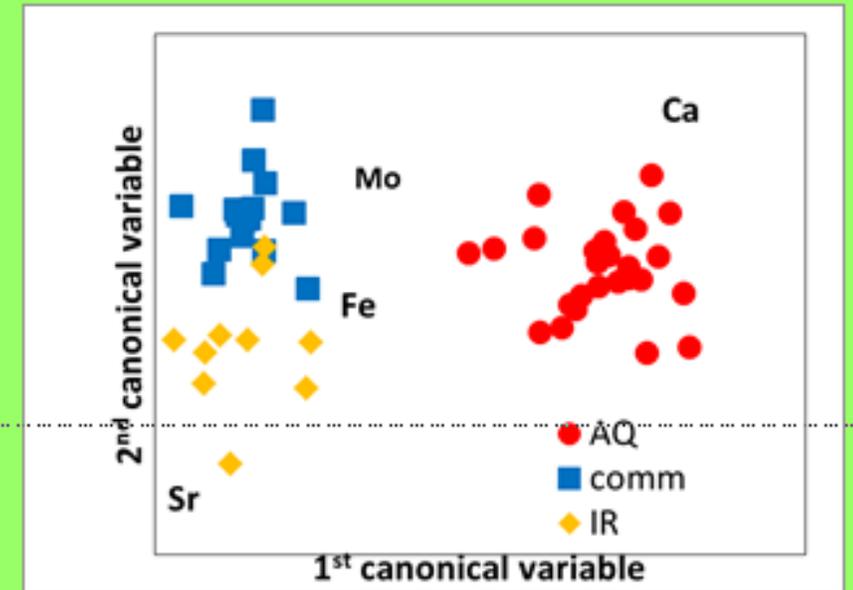
Analisi LDA Confronto
 Zafferano aquilano con
 campioni commerciali e
 dall'Iran

Linear Discriminant Analysis

First 5 PCs extracted from autoscaled data



Four elements (Fe, Ca, Mo, Sr) selected by stepwise LDA



% of correct classifications/predictions (CV with 5 cancellation groups)

variables	computed classes			predicted classes		
	AQ	comm	IR	AQ	comm	IR
first 5 PCs extracted from the autoscaled data	98.9	86.7	82.9	88.9	86.7	90.0
four elements selected by stepwise LDA: Fe, Ca, Mo, Sr	100.0	96.0	80.0	100.0	86.7	80.0

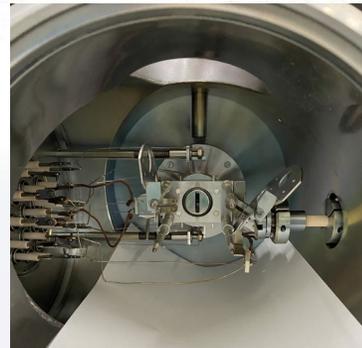
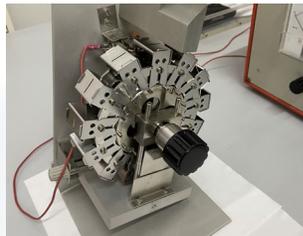
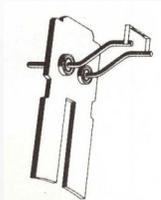
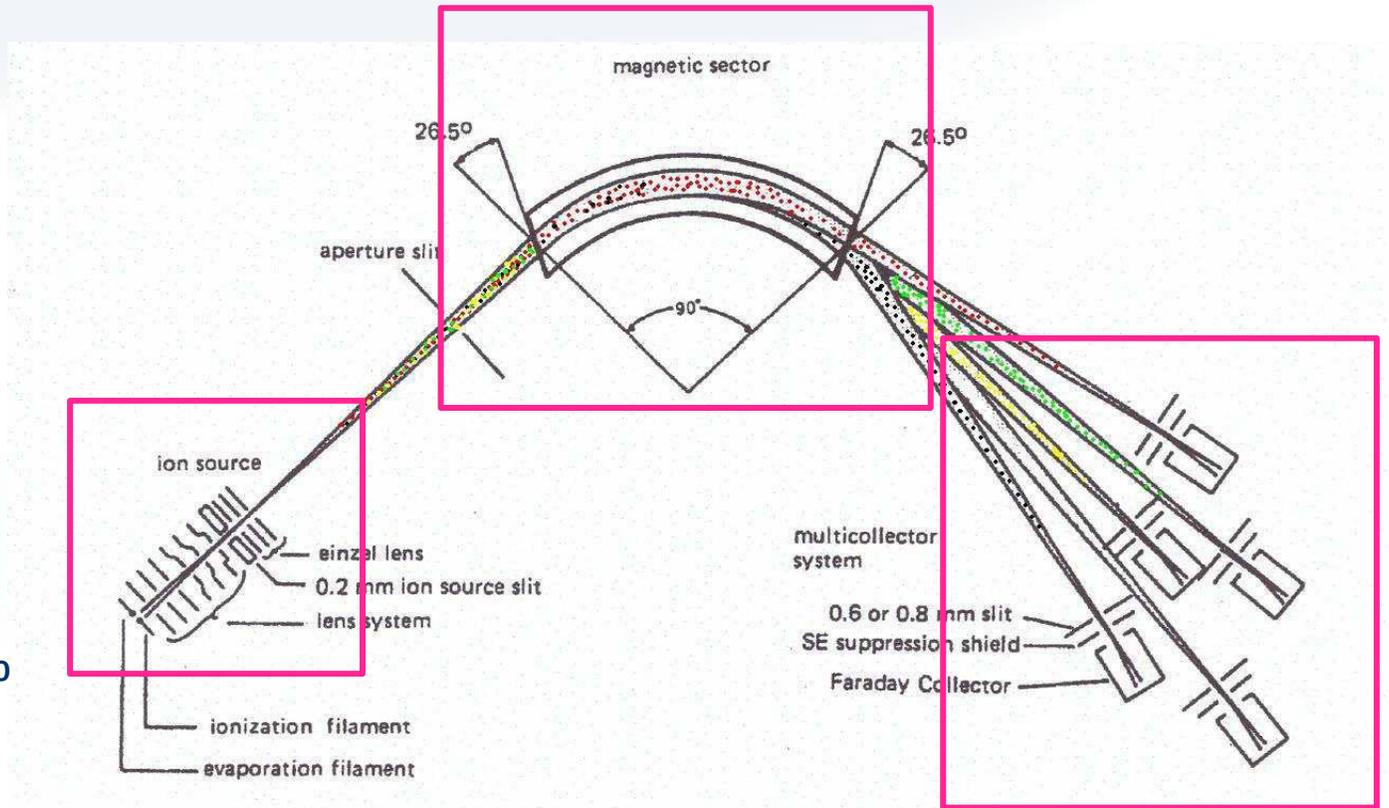
Analisi isotopiche ad alta precisione con TIMS



TIMS MAT 261 Thermo Finnigan

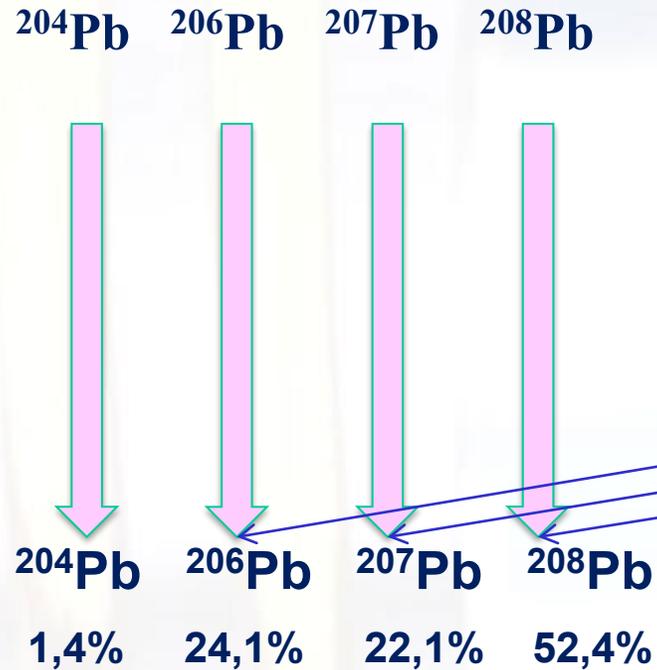
Discriminazione tra rapporti isotopici $< 0.01\%$

Precisione interna $> \underline{0.005\%}$

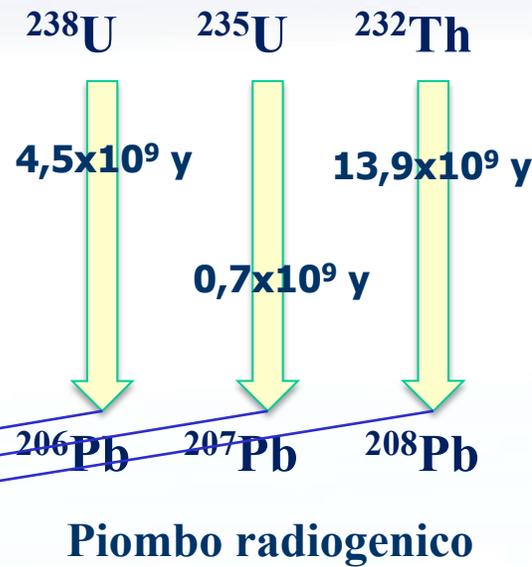


Isotopi del Pb

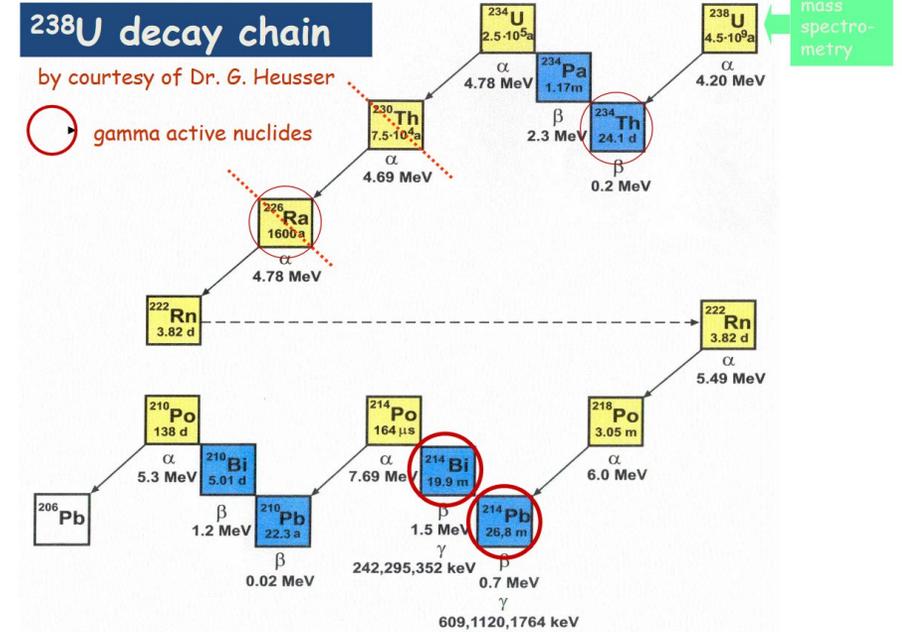
Piombo primordiale



Piombo della nostra era



Piombo radiogenico



Piccole differenze nella composizione isotopica del piombo presente nelle rocce e nel suolo sono determinate dall'età geologica e dall'origine geografica

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come indicatore dell'origine geografica

0,56% 9,86% 7,00% 82,6%



Decadimento naturale β^- del ^{87}Rb : $T_{1/2} = 4.8 * 10^{10} \text{ y}$

- ✓ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rapporto riflette variazioni dello ^{87}Sr radiogenico nel suolo
- ✓ composizione isotopica dello stronzio di un campione può dare informazioni sull'**origine geografica**
- ✓ Processi biologici (metabolismo vegetale ed animale) **non causano significativo frazionamento** isotopico dello Sr

Alcuni esempi di analisi ai LNGS

Tracciabilità alimentare – Pecorino di Farindola (progetto Pecoplus)



Progetto finanziato dalla Regione Abruzzo Piano Sviluppo Rurale (2007-2013)

Arricchimento in elementi di funzionalità, sicurezza alimentare e tracciabilità del Pecorino di Farindola



Approccio multidisciplinare

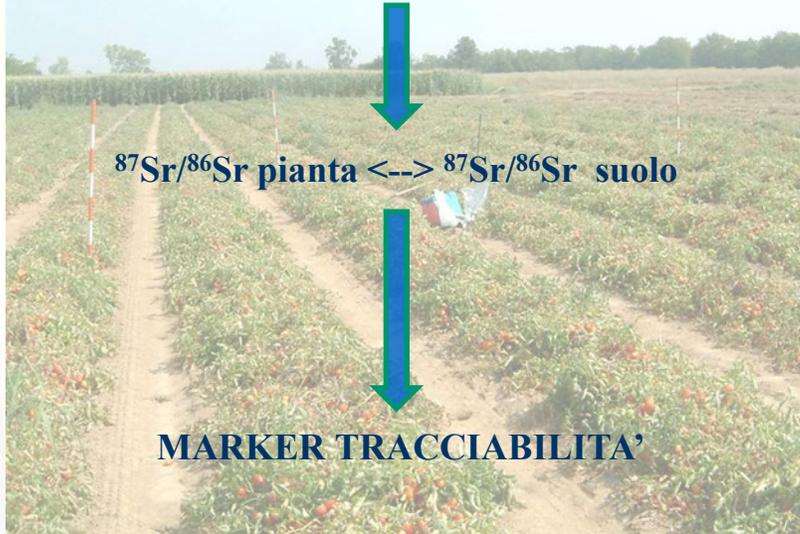
- NMR
- ICP-MS
- TIMS
- Parametri biologici

- ✓ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è un parametro significativo per la determinazione dell'origine geografica di un prodotto alimentare. Non sempre è sufficiente!!!
- ✓ Scarsa disponibilità di data base
- ✓ Importanza della conoscenza approfondita della filiera di produzione (dal terreno al prodotto finale)

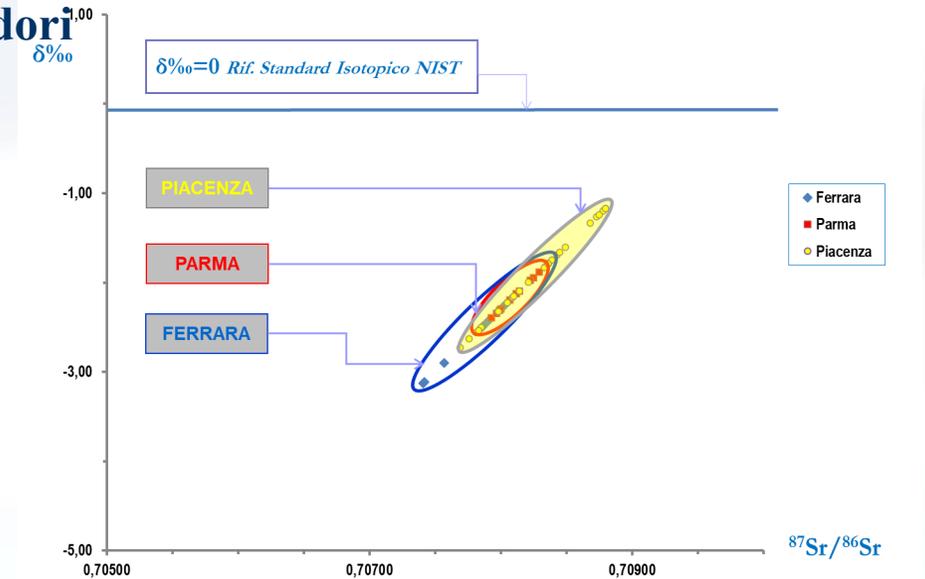
Integrazione dei valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con altri parametri: oligoelementi, NMR, tracce composti organici (amminoacidi, acidi grassi) ecc

Alcuni esempi di analisi ai LNGS

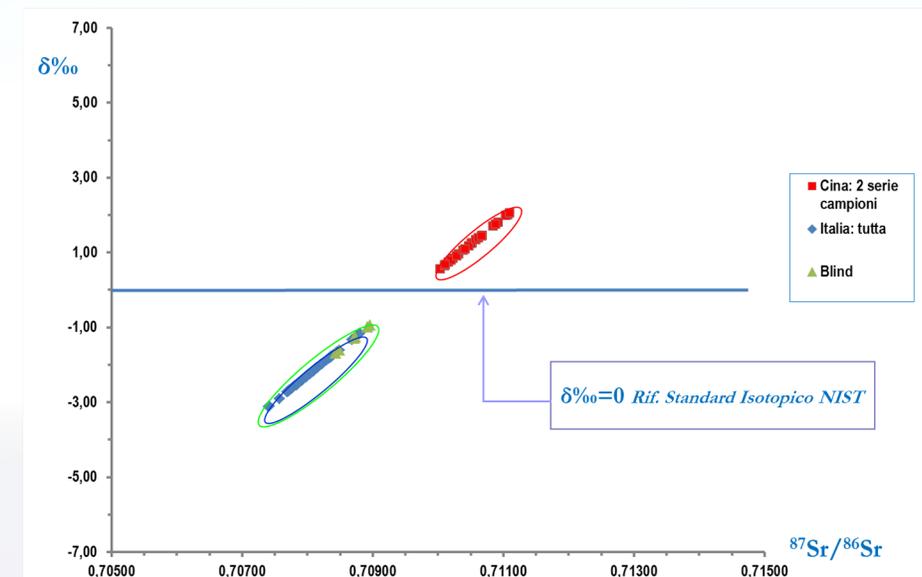
NEI PROCESSI BIOLOGICI DELLE
PIANTE NON SI HA
FRAZIONAMENTO ISOTOPICO



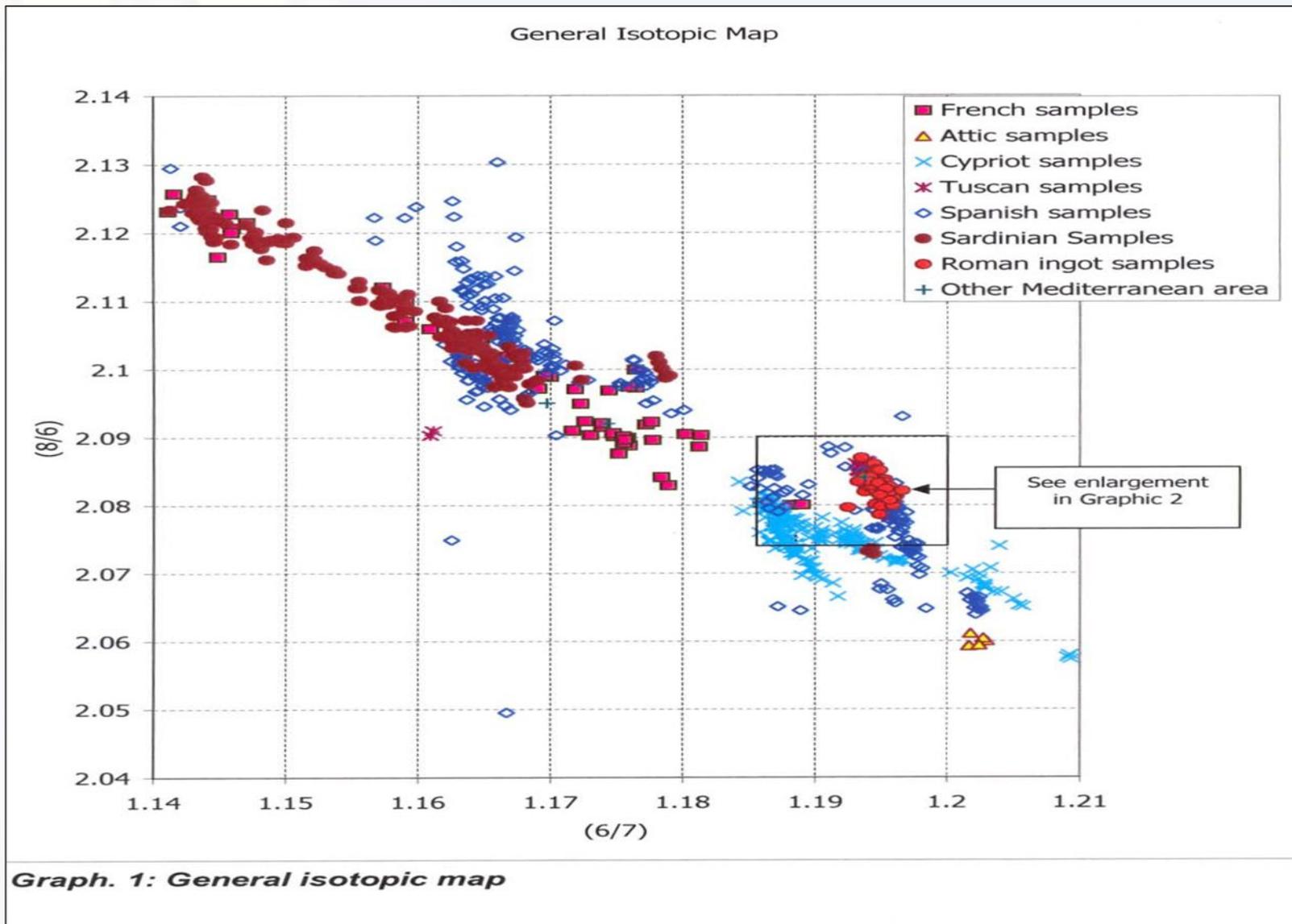
Tracciabilità alimentare - Pomodori



- ✓ 118 campioni (freschi, passata, concentrato, in scatola, ...)
- ✓ Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
- ✓ TIMS = tecnica analitica robusta per la discriminazione dell'origine geografica del prodotto sia esso fresco che lavorato



Attribuzione



La ricerca della attribuzione a una specifica origine geografica avviene per confronto con un *data base* costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa.

Ci riferiamo a un "corposo" *data base* costituito da migliaia di campioni (area Mediterranea) provenienti in parte dalla letteratura e in consistente misura da misure effettuate in laboratorio.

Alcuni esempi di analisi ai LNGS

Archeometria

Uno studio è stato effettuato su **lingotti di piombo ispano-romani** scoperti in tre diverse località del Mediterraneo occidentale: Santa Severa (RM), Ibiza e Torre de la Sal (costa orientale della Spagna). La misura dei **rapporti isotopici del piombo** e il successivo confronto con i database disponibili, uniti a considerazioni di tipo storico e archeologico, ha consentito di individuare con elevata probabilità il giacimento dal quale sono stati estratti i minerali usati per la realizzazione dei lingotti: essi appartengono alle miniere di Cartagena-Mazarrón (Spagna sud-orientale).

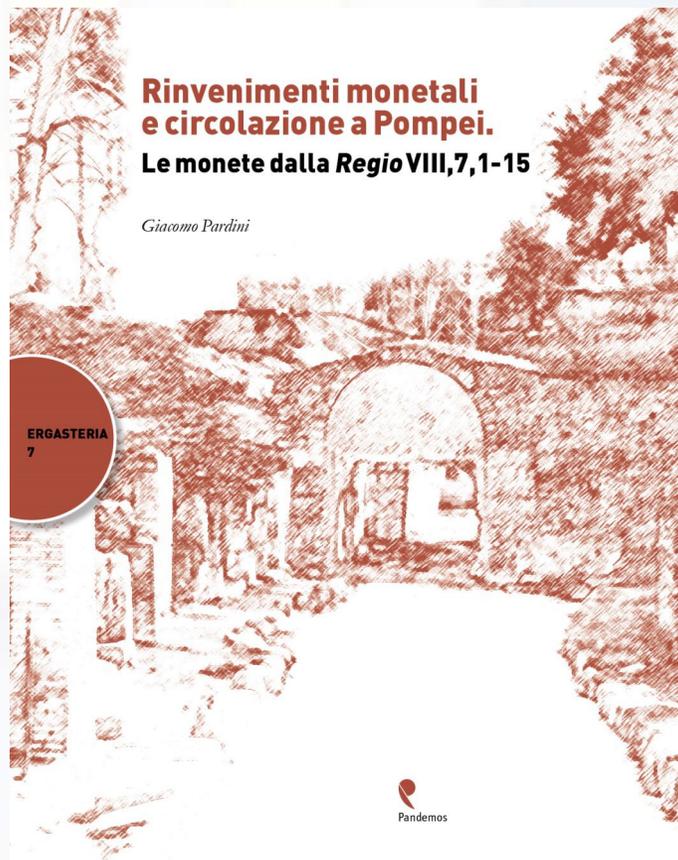


Data base costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa

Alcuni esempi di analisi ai LNGS

Archeometria

Collaborazione tra LNGS, Università di Salerno (DiSPaC), Parco Archeologico di Pompei



Pompei non coniava moneta propria: massiccia presenza di moneta di importazione, fenomeno imitazione, situazione cristallizzata al 79 d.c. Periodo storico esaminato III-I sec a.c.

Scopo dello studio

- ✓ Caratterizzazione delle monete coniate dalla zecca di Ebusus
- ✓ Caratterizzazione delle imitazioni campane
- ✓ Ricerca fonte approvvigionamento materiale usato per la produzione delle imitazioni

- Sorprendentemente il **Pb usato nella zecca di Ebusus non proveniva dalle Baleari** ma dal distretto di Cartagena-Mazaron(Sud-est Spagna). Produzione locale di Pb non sufficiente?
- La misura dei rapporti isotopici del Pb nelle monete di imitazione campana ha dimostrato **piena compatibilità con le originali** quindi con la stessa area mineraria di Cartagena-Mazaron
- Stretti legami commerciali tra le coste campane e del sud est della Spagna, ipotesi di relazioni tra le persone che coniavano moneta ad Ebusus e chi produceva imitazioni in Campania fino ad ipotizzare la presenza locale di un gruppo di genti ebusitane.

IN GENERALE...

- Questo lavoro ha dimostrato le potenzialità della misura dei rapporti isotopici del Pb in campo archeologico e nello studio dei beni culturali
- Necessità di **competenze interdisciplinari** come archeologi, geologi, storici, storici dell'arte, chimici, fisici...



Ciclo di affreschi nella Chiesa di San Panfilo in Tornimparte (AQ), Saturnino Gatti, [1491-1494]

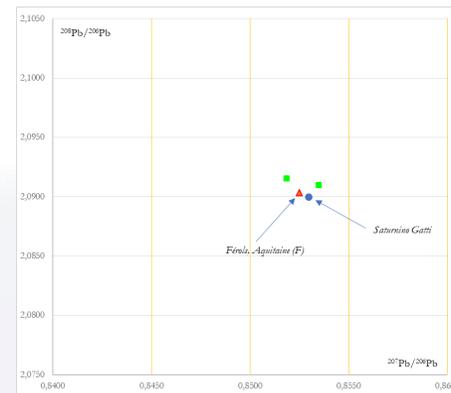


Pannello E, dettaglio del panneggio del cristo risorto

Elementi	Concentrazione [mg*kg ⁻¹]	Concentrazione [%]
Na	265	0,03
Mg	2100	0,2
Ca	62000	6
Mn	55	0,005
Cu	74	0,007
Zn	520	0,05
Ba	1000	0,1
Pb	450	0,05

Il campione in esame non si tratta di biacca: $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
0,85295 ± 0,0003	1,1724 ± 0,0003	2,0900 ± 0,0007	18,26 ± 0,03	15,57 ± 0,03	38,16 ± 0,07



- 1 unico campione
- ragionevole coincidenza con alcuni siti minerari del Sud della Francia (miniera Férols)

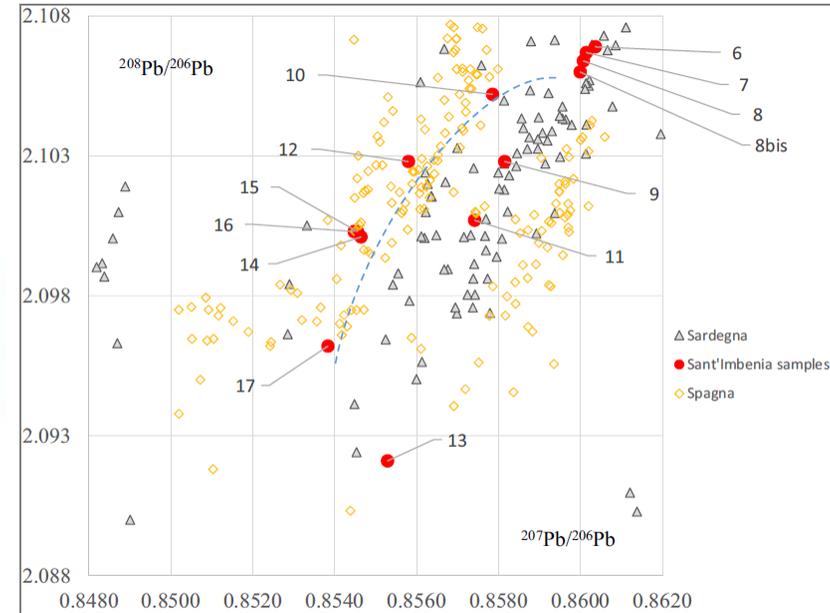
Necessario prelevare ulteriori campioni (soprattutto biacca)

Alcuni esempi di analisi ai LNGS

Archeometria - Villaggio nuragico di Sant'Imbenia



- ✓ Studio di 18 reperti metallici risalenti al IX sec a.C.
- ✓ Rapporti isotopici del Pb
- ✓ Confronto con data base disponibili



- ✓ **Provenienza** metallo usato per la realizzazione dei manufatti riconducibile a giacimenti situati nella **Sardegna sud occidentale** (alcuni Sardegna centrale e altri alle coste iberiche)
- ✓ Conferma della centralità del sito nelle attività commerciali dell'intera Sardegna

Introduzione al laboratorio: misura della concentrazione

Misura di alcuni elementi in una bottiglia di acqua minerale



Quali elementi chimici si possono trovare nell'acqua?

Ca Mg Na K Cl Si Fe...

Pb As Hg U ?

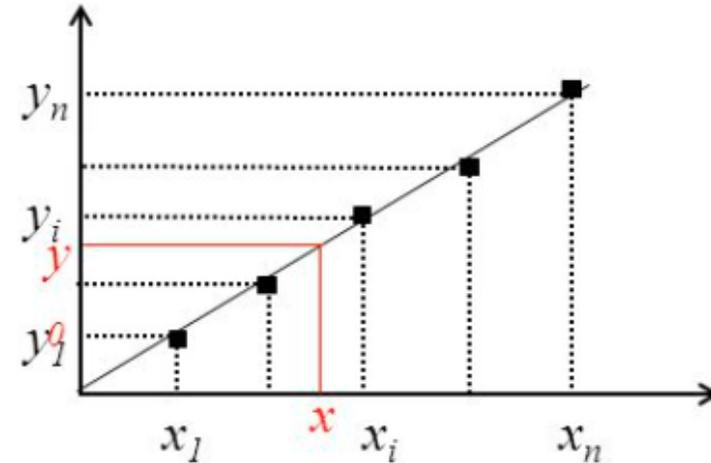
Curva di calibrazione

Calibrazione esterna:

X = soluzioni standard

Y_0 = segnale della soluzione incognita

X_0 = concentrazione incognita



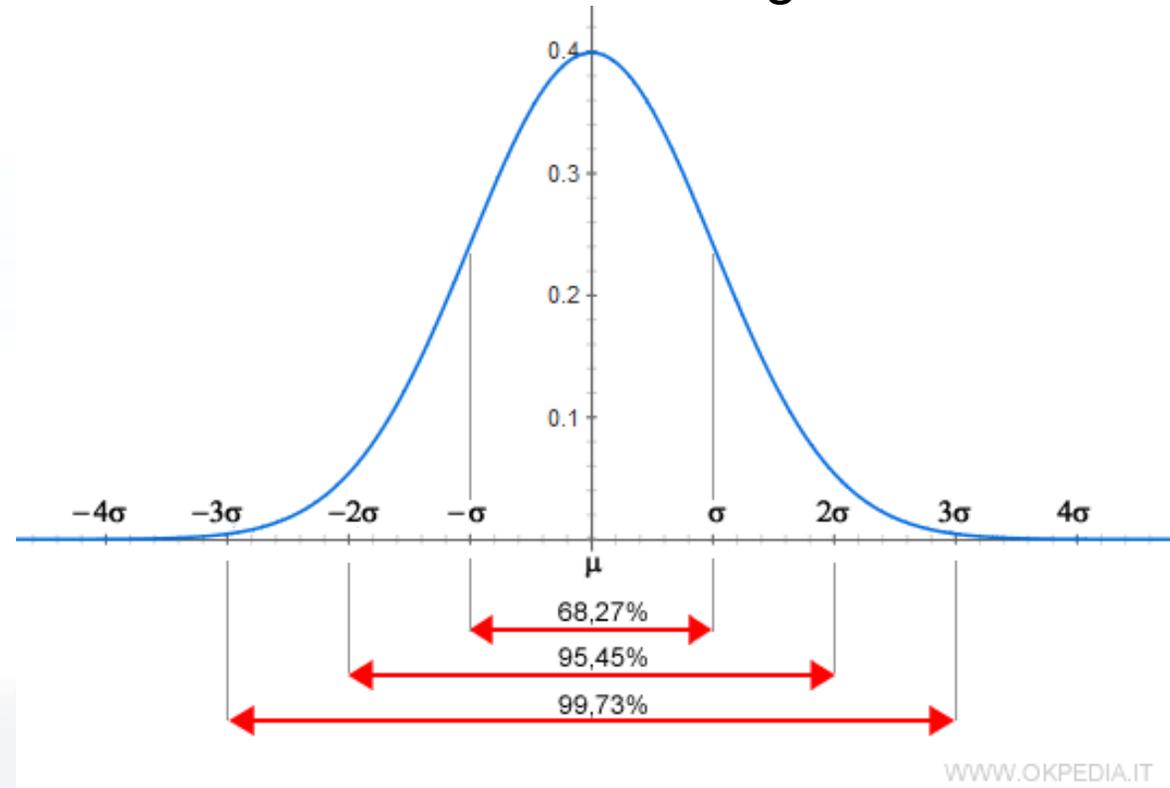
Valore vero, accuratezza e precisione

Qual'è il valore vero di una misura?

è la media di un infinito numero di misure indipendenti

Distribuzione normale o gaussiana

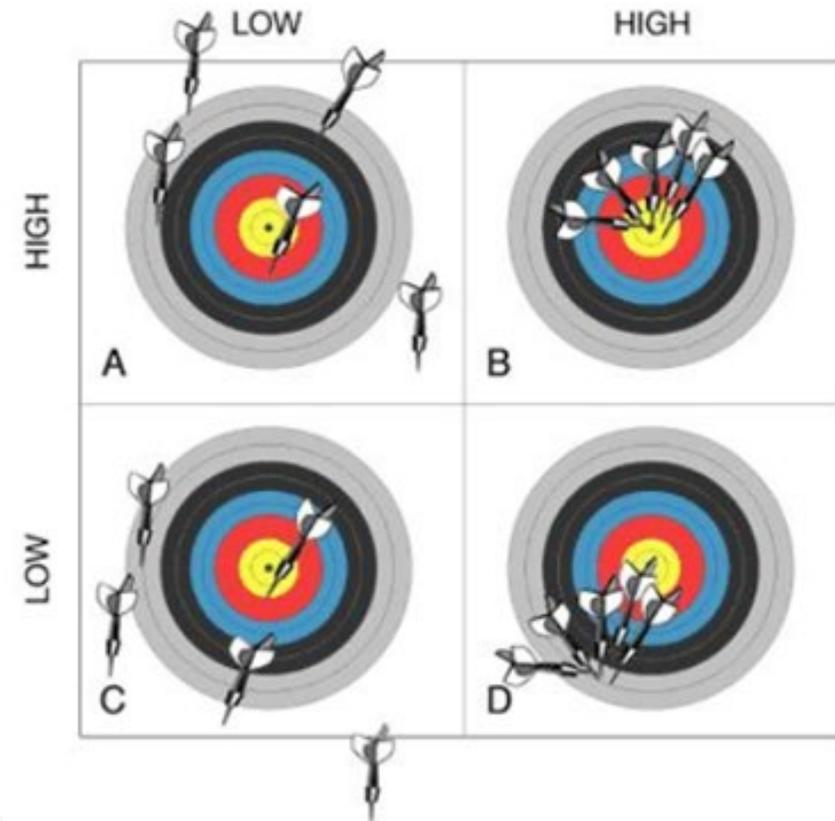
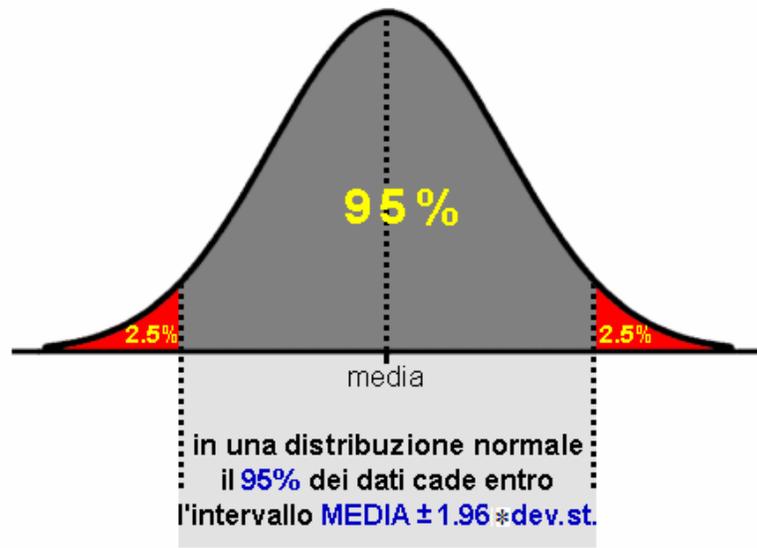
$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$



Valutazione del dato: accuratezza e precisione

L'accuratezza è influenzata da errori sistematici ed incide sulla media
La precisione è dovuta ad errori casuali ed incide sulla dev. standard

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$



Grazie per l'attenzione



Luogo e periodo storico

La maggior parte delle monete oggetto di questo studio sono state rinvenute grazie allo scavo legato al recente progetto di ricerca chiamato *Pompeii Archaeological Research Project: Porta Stabia-PARP:PS* (regiones VIII,7 e I,1) condotto da University of Cincinnati (OH-USA); altre monete provengono da collezioni private



Vista generale (da Sud) di *insula* VIII,7,1-15 (in primo piano); sulla destra strada Stabiana; sullo sfondo il Vesuvio (© *PARP:PS* - University of Cincinnati).



Le *insulae* VIII,7,1-15 (a sinistra) e I,1 (a destra): in grigio i saggi di scavo del *Pompeii Archaeological Project: Porta Stabia* (© *PARP:PS* - University of Cincinnati) map.

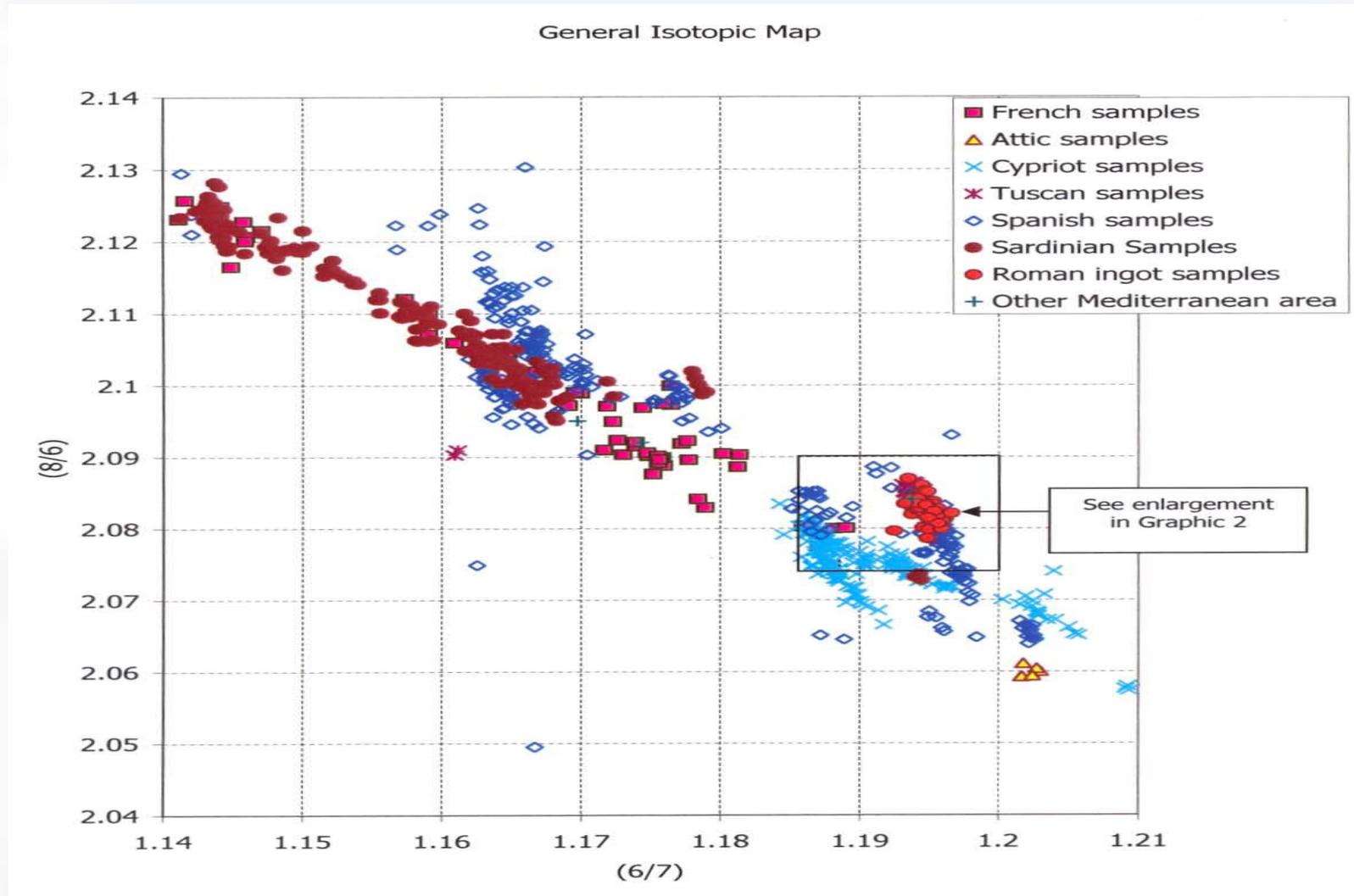
Attribuzione

La ricerca della attribuzione a una specifica origine geografica avviene per confronto con un *data base* costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa.

LIMS è in grado di riferirsi a un “corposo” *data base* costituito da migliaia di campioni (area Mediterranea) provenienti in parte dalla letteratura e in consistente misura dalle misure effettuate dallo stesso LIMS, principalmente nel passato presso il Centro Comunitario di Ricerca (JRC) di Ispra (VA).

Trincherini, P.R., Domergue, C., Manteca, I., Nesta, A. & Quarati, P. (2009). The identification of lead ingots from the Roman mines of Cartagena: the role of lead isotope analysis. Journal of Roman Archaeology. 22, 123-145.

Database disponibile



Graph. 1: General isotopic map

Conclusioni

- Sorprendentemente il Pb usato nella zecca di Ebusus non proveniva dalle Baleari ma dal distretto di Cartagena-Mazaron(Sud-est Spagna). Produzione locale di Pb non sufficiente?
 - La misura dei rapporti isotopici del Pb nelle monete di imitazione campana ha dimostrato piena compatibilità con le originali quindi con la stessa area mineraria di Cartagena-Mazaron
 - Stretti legami commerciali tra le coste campane e del sud est della Spagna, ipotesi di relazioni tra le persone che coniavano moneta ad Ebusus e chi produceva imitazioni in Campania fino ad ipotizzare la presenza locale di un gruppo di genti ebusitane
-

IN GENERALE...

- Questo lavoro ha dimostrato le potenzialità della misura dei rapporti isotopici del Pb in campo archeologico e nello studio dei beni culturali
- Necessità di competenze interdisciplinari come archeologi, geologi, storici, storici dell'arte, chimici, fisici ect



Fondo europeo agricolo
per lo sviluppo rurale:
l'Europa investe nelle
zone rurali



P.S.R. Regione Abruzzo
2007/2013 – Misura 1.2.4.
“Cooperazione per lo
sviluppo di nuovi prodotti,
processi e tecnologie nei
settori agricolo e alimentare
e in quello forestale”



Arricchimento in elementi di funzionalità, sicurezza
alimentare e tracciabilità del Pecorino di Farindola - PecoPlus

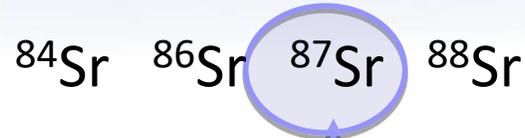
Studio autenticità del Pecorino di Farindola mediante la misura del rapporti isotopico dello Sr

M.L. di Vacri, M.Ferrante, S. Nisi

P. R. Trincherini



Rapporto isotopico dello Sr come indicatore origine geografica



Decadimento
naturale β^- del ^{87}Rb
 $T_{1/2} = 4.7 * 10^{10} \text{ y}$

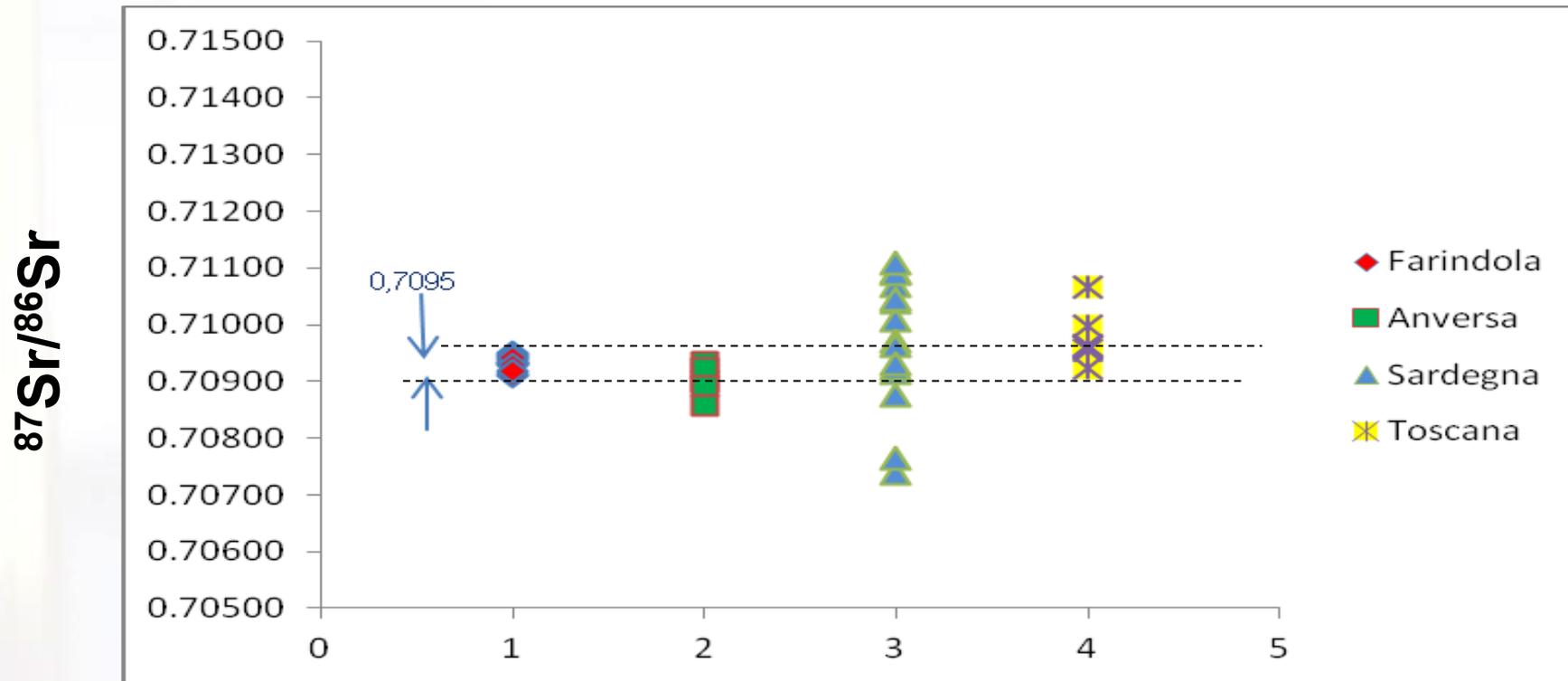
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rapporto riflette variazioni dello ^{87}Sr radiogenico nel suolo
- composizione isotopica dello stronzio di un campione può dare informazioni sull' **origine geografica**
- Processi biologici (metabolismo vegetale ed animale) **non causano significativo frazionamento** isotopico dello Sr

- G. Fortunato et al, JAAS (2004) 19, 227-234
- P.R. Trincherini et al, Food Chemistry 145 (2014) 349-355

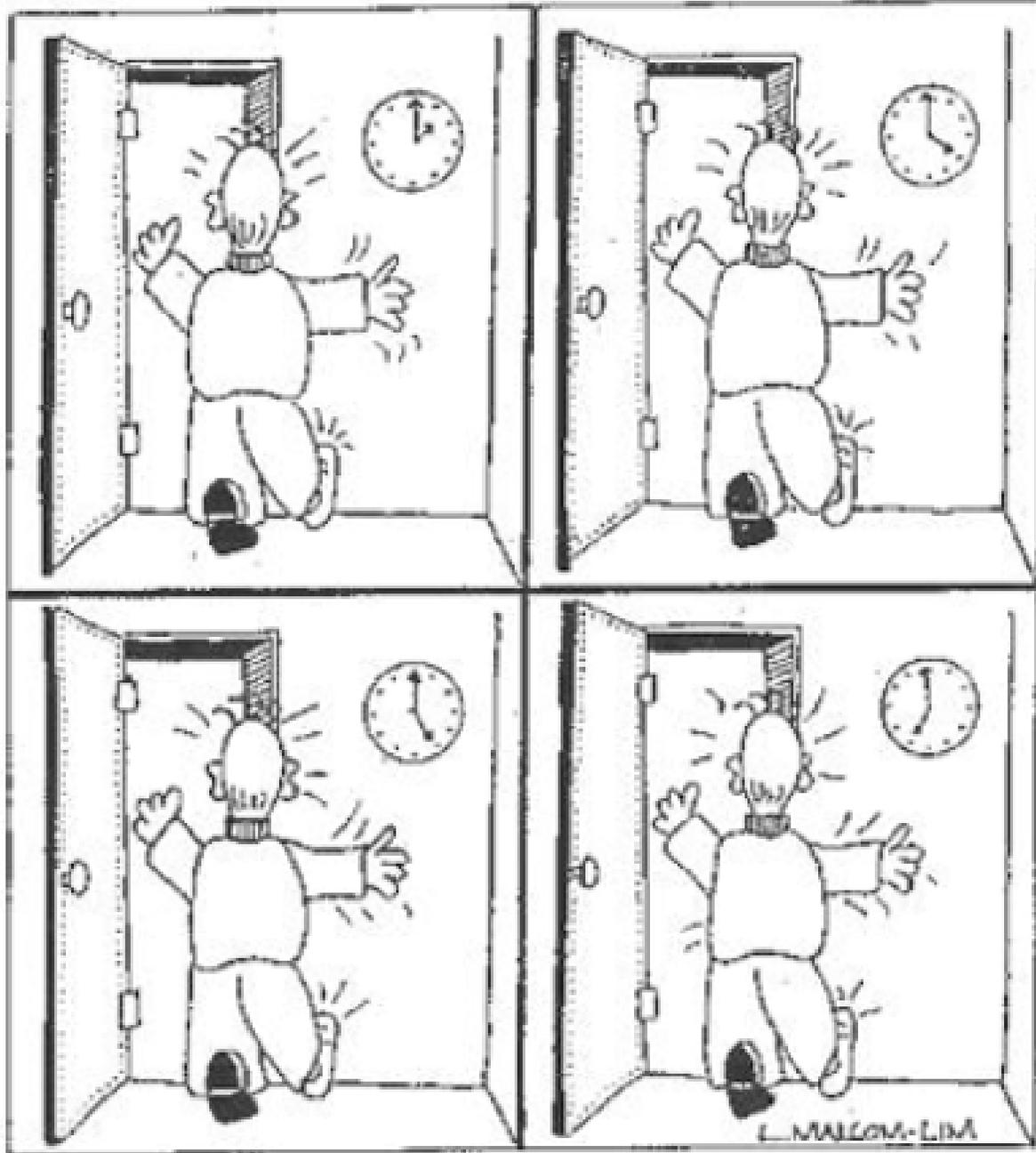
Rapporti isotopici dello stronzio su campioni di formaggio

PECOPLUS

Progetto finanziato dalla Regione Abruzzo Piano Sviluppo Rurale (2007-2013)

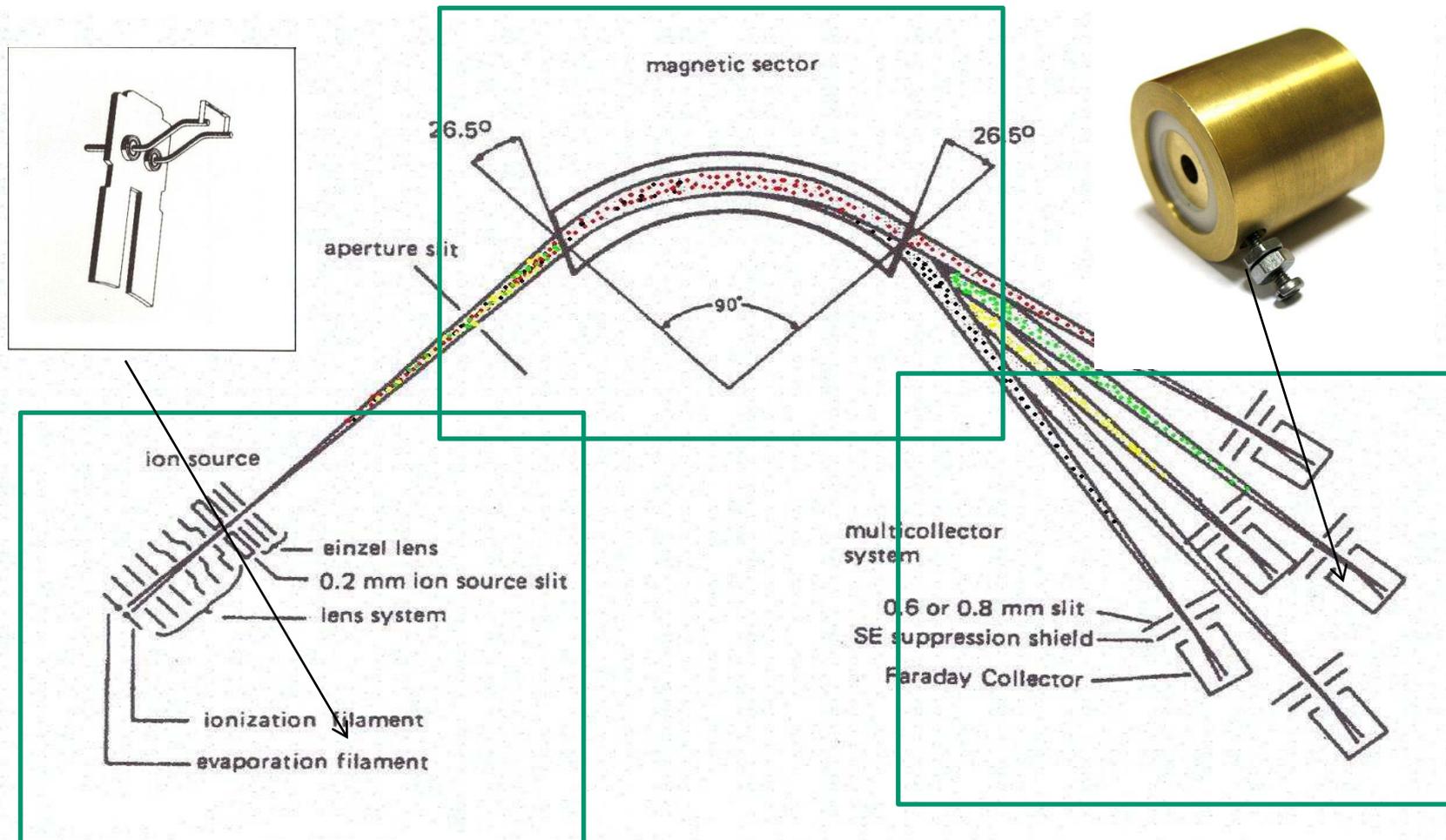


La misura del solo rapporto isotopico di circa 30 campioni esterni ha consentito la differenziazione dell'81% dei campioni provenienti dalle tre aree riconoscendole come non compatibili con il cluster di riferimento



**il
preciso!**

Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)



Principali applicazioni della misura dei rapporti isotopici

✓ *Cosmo-cronologia*



Misure in meteoriti

✓ *Geo-cronologia*



Età della Terra e delle rocce

✓ *Archeometria*

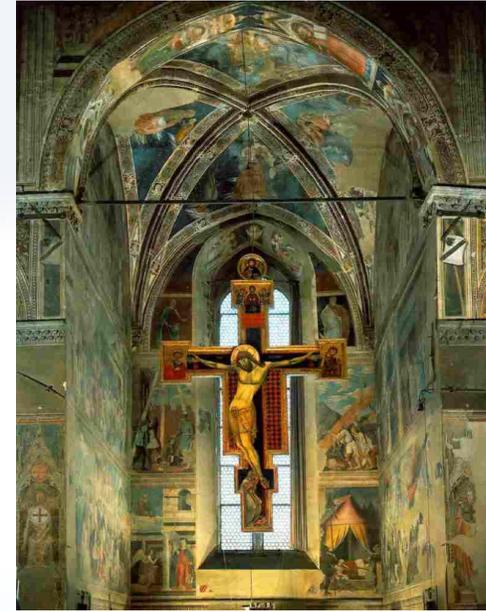
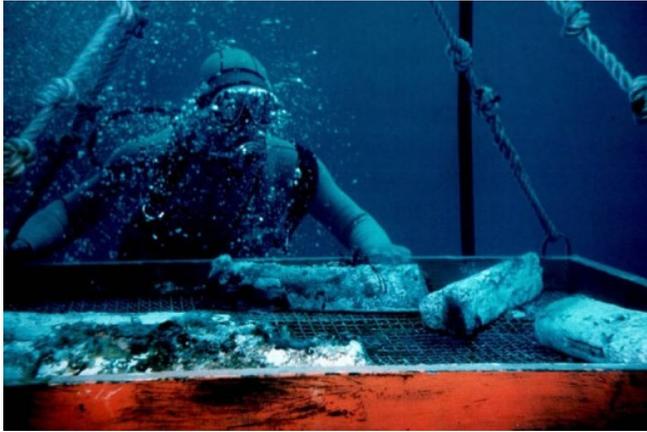


*Studio della provenienza
geografica ed autenticità di reperti
o opere d'arte*

✓ *Food Chemistry*



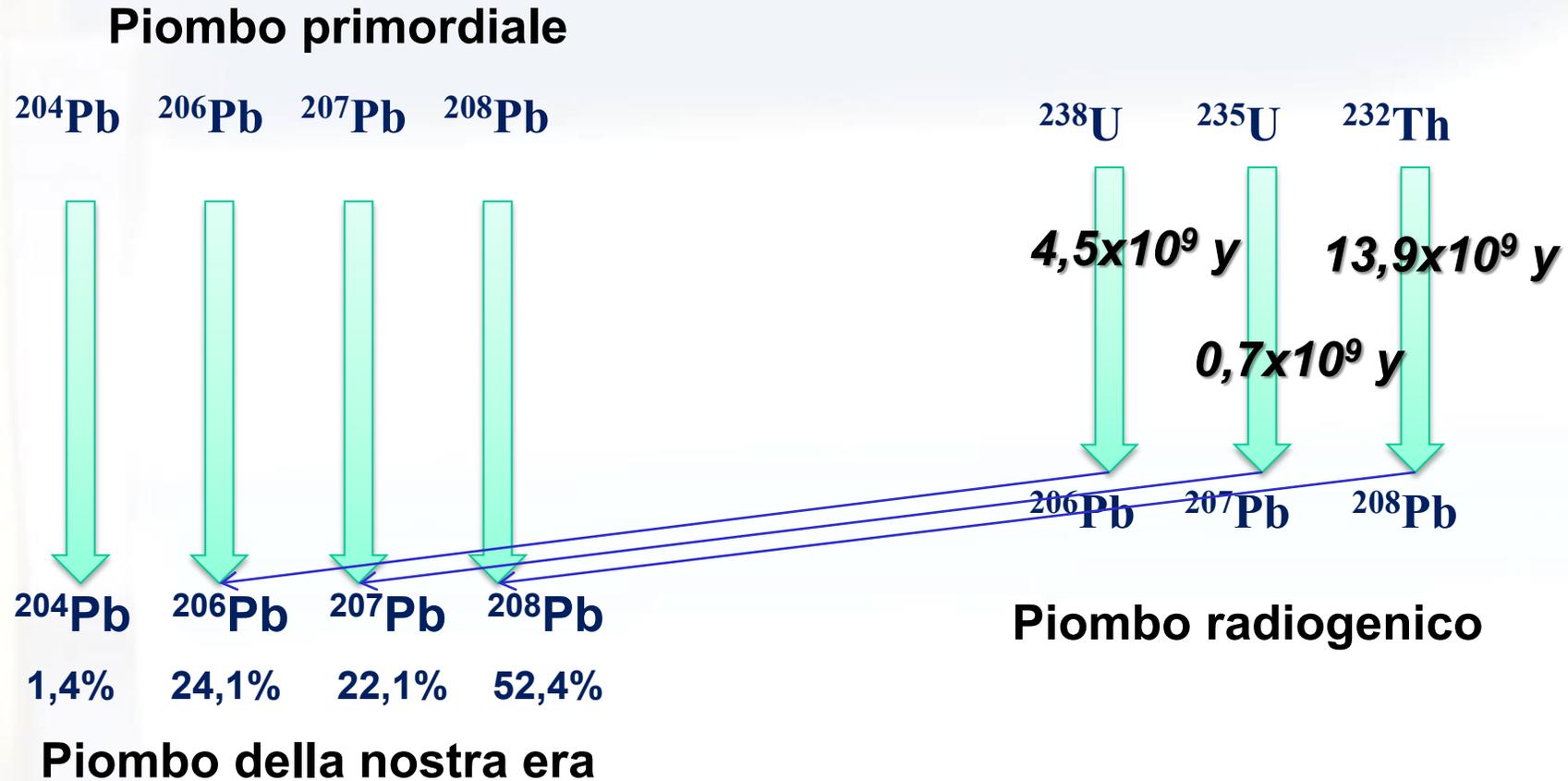
*Studi di provenienza ed autenticità
di prodotti alimentari*



Piombo (Pb)



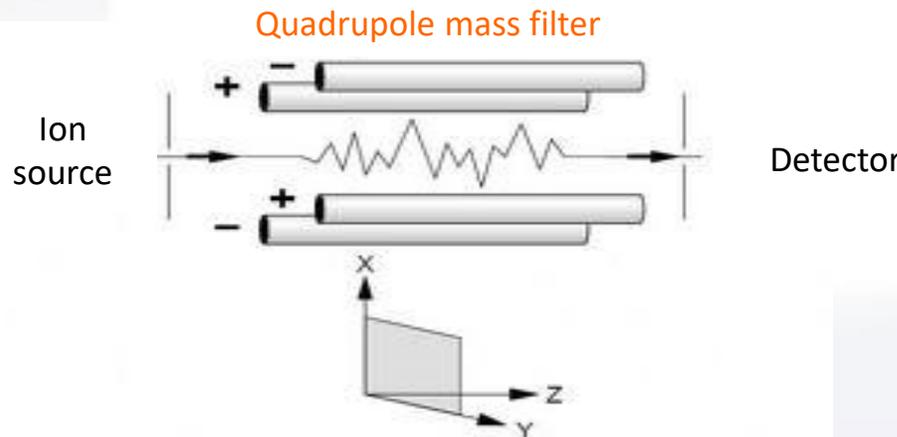
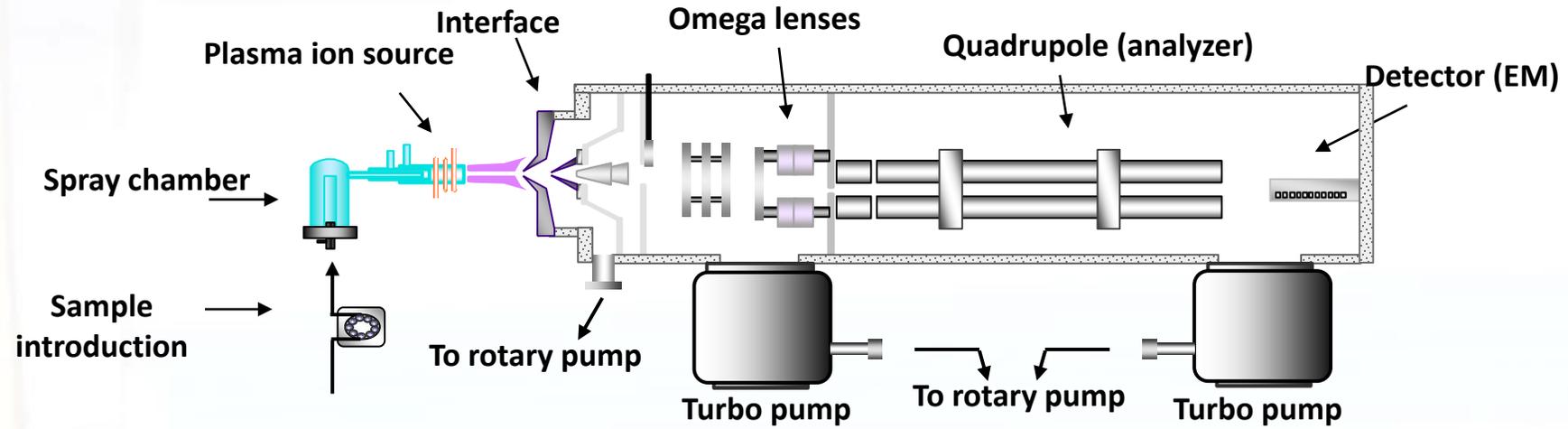
Isotopi del piombo



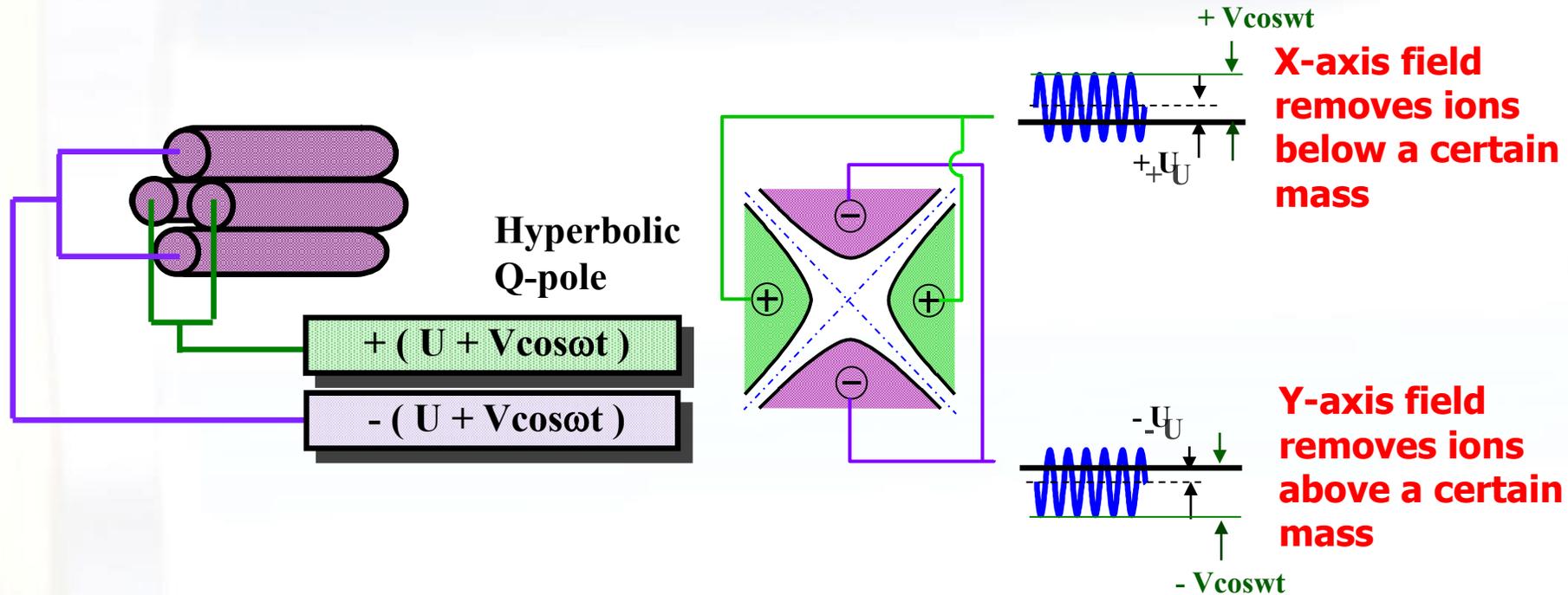
Piccole differenze nella composizione isotopica del piombo presente nelle rocce e nel suolo sono determinate dall'**età geologica** e dall'**origine geografica**

Due spettrometri ICP @ LNGS

ICP QMS (analizzatore di massa quadrupolare) – Agilent 7500a

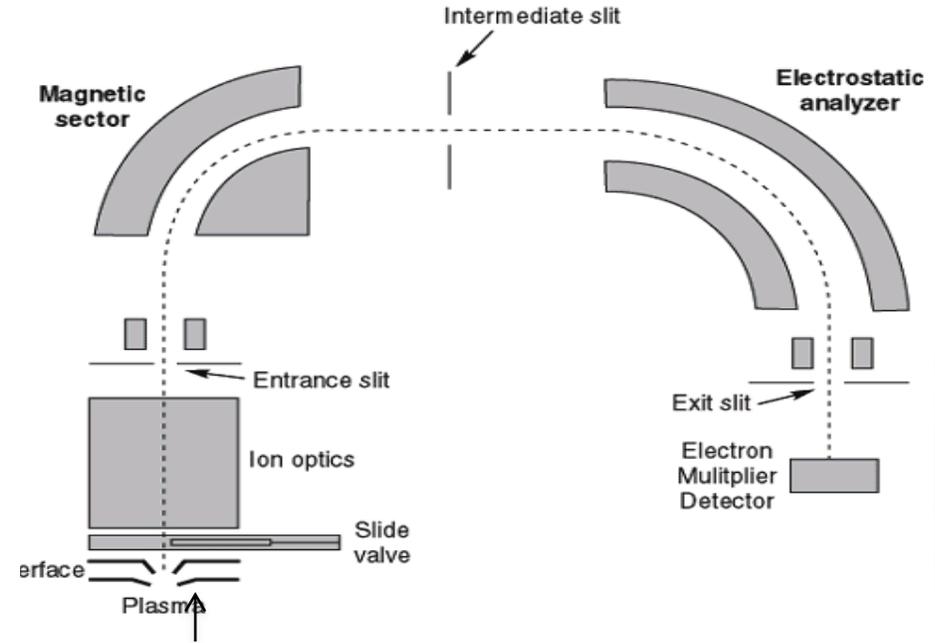
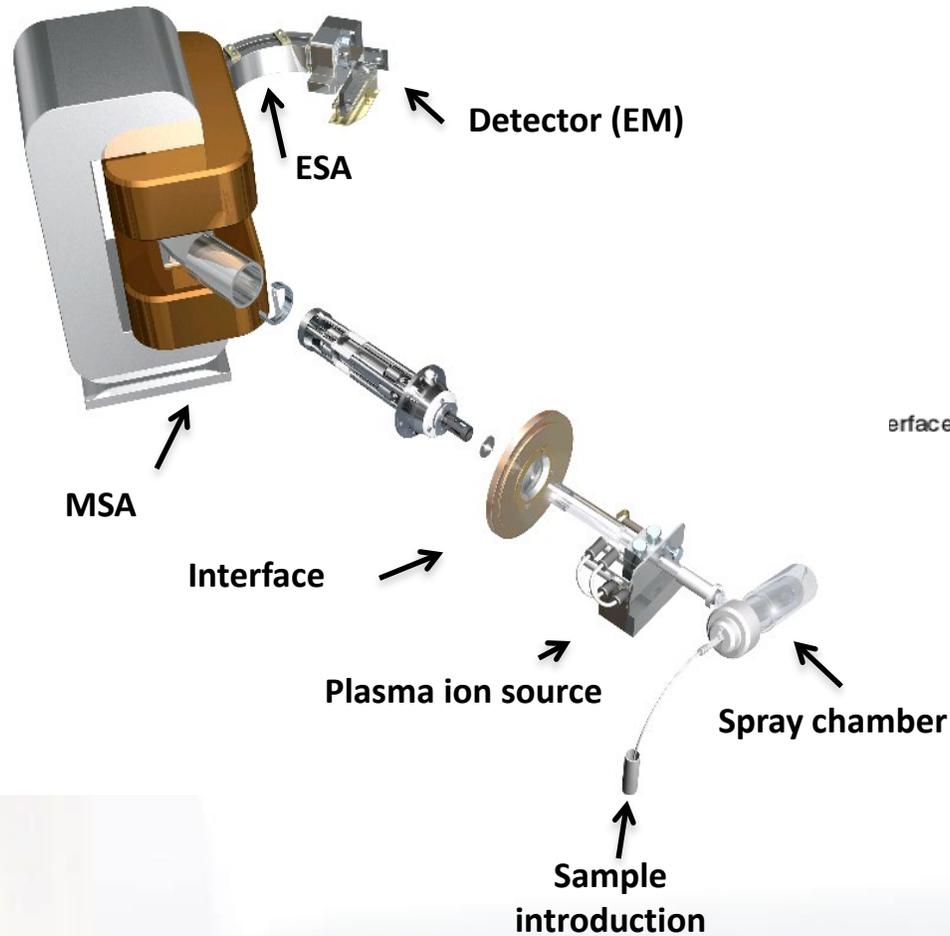


Analizzatore di massa quadrupolare



L'applicazione simultanea di RF e DC costringe gli ioni ad una traiettoria oscillante lungo l'asse del quadrupolo.
Per ogni combinazione RF e DC, solo lo ione avente uno specifico valore di m/z raggiunge il rivelatore.

ICPMS (analizzatore di massa a doppia focalizzazione) Thermo Element2



Principio di funzionamento di un settore magnetico

