

Spettrometria di massa inorganica ICP-MS e TIMS

LA TECNICA

La spettrometria di massa inorganica con sorgente di ionizzazione al plasma (ICP-MS) permette la determinazione quali-quantitativa della composizione elementale del campione con ampia copertura rispetto al totale degli elementi della tavola periodica. Si tratta di una tecnica estremamente sensibile, in grado di operare nel campo delle ultratracce, che frequentemente consente di rivelare concentrazioni pari o inferiori a 10^{-12} g di analita per g di campione.

La spettrometria di massa può essere considerata una tecnica micro-distruttiva, visto che la quantità di campione necessaria alla misura è molto modesta, in genere dell'ordine di poche decine di mg. L'ICP-MS può fornire un contributo in tutti quei casi in cui sia necessario indagare la composizione del reperto o cercare la presenza di elementi, anche a livello di contaminazione, che possano fornire indicazione sulla provenienza dello stesso o delle materie prime utilizzate per la sua realizzazione, nel caso si tratti di un manufatto.

La spettrometria di massa con sorgente di ionizzazione termica (TIMS), specialmente nel caso di strumentazione dotata di collettore multiplo, è particolarmente adatta alla misura dei rapporti isotopici degli elementi. Permette infatti di ottenere misure ad altissima precisione utilizzabili, anche in questo caso, per compiere studi ed indagini sulla provenienza del reperto o, nel caso di manufatti, del materiale usato per la sua realizzazione. In certi casi tale tecnica viene usata anche per dimostrare l'autenticità delle opere d'arte. In genere gli elementi più sfruttati per queste applicazioni sono lo stronzio per campioni biologici e il piombo per materiali inorganici. Questo perché questi hanno almeno un isotopo di origine radiogenica la cui abbondanza dipende dall'età geologica e dall'origine geografica del materiale.

OGGETTI ANALIZZABILI

Mediante spettrometria di massa ICPMS e TIMS si possono analizzare quasi tutte le tipologie di materiali, purché sia possibile la loro mineralizzazione. Esempi di campioni nell'ambito dei beni culturali sono metalli, minerali e materiali biologici come ossa, denti e vegetali.

ESIGENZE DI CAMPIONAMENTO

Riguardo i materiali che si possono caratterizzare tramite spettrometria di massa inorganica, si deve fare una distinzione iniziale riguardo alla tipologia dei singoli campioni. Solitamente per campioni di natura metallica e minerale (monete, spade, rocce, silicati, ecc) sono necessari pochi milligrammi di campione (3-5 mg), invece per materiali biologici servono quantità maggiori (1-5 g).

INFORMAZIONI OTTENIBILI E TEMPI DI MISURA

L'ICPMS permette di determinare la composizione elementale del campione e la presenza di elementi a livello di ultratraccia. La misura TIMS determina la composizione isotopica precisa di un elemento presente nel campione (di solito Sr e Pb sono i più significativi).

Sia per ICP-MS che per TIMS la parte relativa al trattamento del campione può richiedere tempi abbastanza lunghi: ad esempio la separazione dello stronzio da campioni biologici propedeutica alla misura dei rapporti isotopici richiede circa una settimana.

Per quanto riguarda la misura strumentale, per l'ICPMS si hanno tempi di 5-30 minuti, mentre per TIMS 1-5 ore.

STRUMENTAZIONE DISPONIBILE

[ICP-MS con analizzatore quadrupolare Agilent 7850 \(CHNet-LNGS\)](#)

Nello spettrometro a quadrupolo, all'interno dell'analizzatore gli ioni percorrono un cammino sinusoidale generato dalla frequenza del campo elettromagnetico presente; ciò permette una separazione in base alla loro massa, che fa sì che al rivelatore giungano solo gli ioni di interesse.

In modalità quantitativa, si costruisce una curva di calibrazione per alcuni specifici elementi e si monitora solo la presenza degli stessi; in questo modo si può arrivare a sensibilità di 10^{-13} g/g in acqua. In modalità semi-quantitativa, utilizzando una soluzione di tuning contenente solo alcuni elementi (Li, Y, Co, Ce, Tl), si può eseguire una calibrazione generale di tutti gli elementi della tavola periodica. In questo modo le sensibilità raggiunte sono dell'ordine di 10^{-12} g/g in acqua.

[ICP-MS a doppia focalizzazione \(magnete+settore elettrostatico\) Element II costruito da Thermofisher \(CHNet-LNGS\)](#)

Questo spettrometro, grazie alla doppia focalizzazione degli ioni nel loro percorso tra sorgente e detector, può lavorare a tre diversi gradi di risoluzione di massa. In condizioni di bassa risoluzione si ha la massima sensibilità (fino a 10^{-15} g/g in acqua), mentre per gli elementi interessati da

interferenze isobariche si può lavorare rispettivamente in media o alta risoluzione a discapito di una leggera perdita di sensibilità.

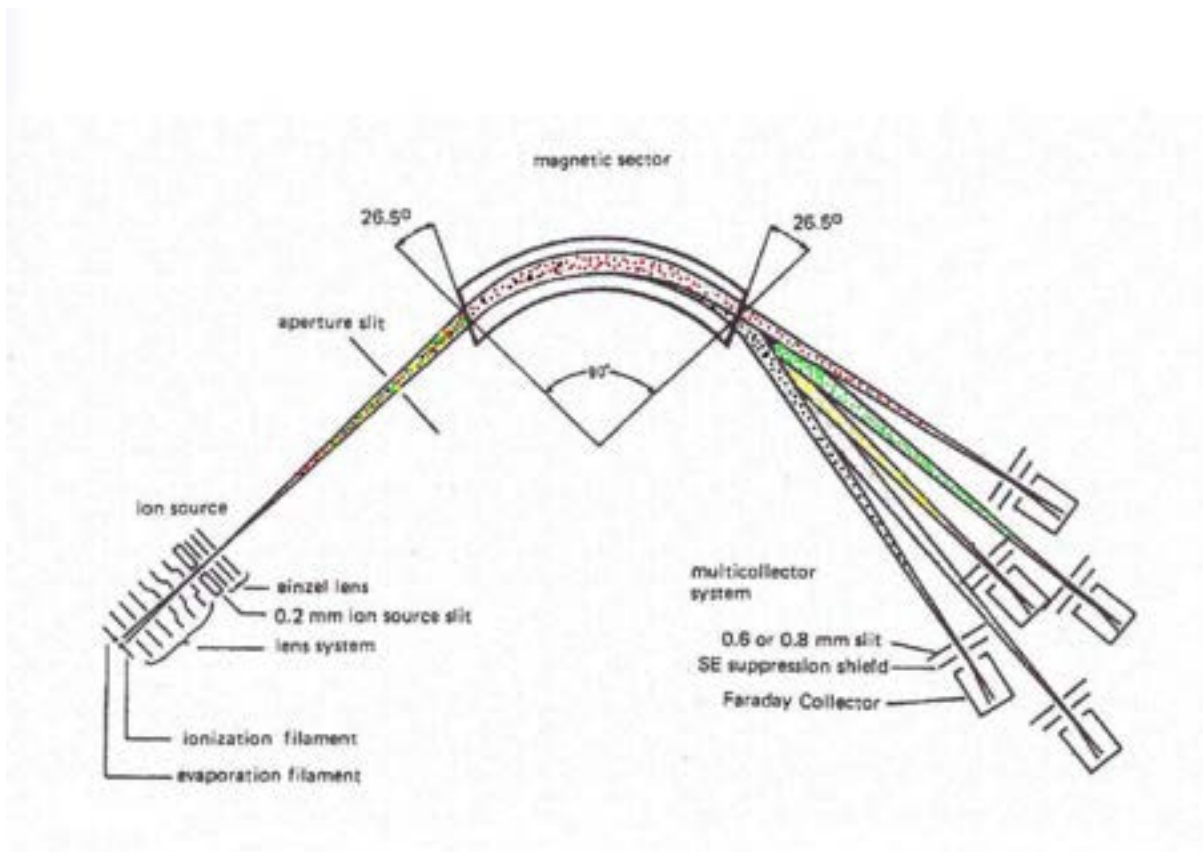


[TIMS MAT 261 prodotto da Finnigan \(CHNet-LNGS\)](#)

Lo spettrometro di massa TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) Mat 262 prodotto da Finnigan è concepito per la misura estremamente precisa dei rapporti isotopici. I suoi punti di forza sono la sorgente a ionizzazione termica, che permette di ottenere un flusso di ioni prodotti molto stabile, ed il detector a collettore multiplo, il quale consente l'acquisizione simultanea di tutti gli isotopi di interesse. L'analizzatore di massa è un magnete ed i rivelatori attualmente installati sono cinque tazze di Faraday.

Il campione deve essere trattato in maniera opportuna fino ad ottenere pochi μl di soluzione contenente l'elemento di interesse, i quali vengono depositati su speciali filamenti di Renio ultrapuro. La ionizzazione avviene per effetto termico grazie al riscaldamento prodotto dal passaggio di opportune correnti.

Schema strumentale



LINEE DI RICERCA

CHNet-LNGS

Il gruppo CHNet LNGS è impegnato in studi per l'indagine della provenienza di reperti quali antichi oggetti metallici, lingotti di piombo di epoca romana e monete di epoca punica, greca e romana. La misura precisa dei rapporti isotopici del piombo in essi contenuto, tramite il confronto con i database disponibili e considerazioni di tipo storico-archeologico, consente di individuare con ragionevole attendibilità il distretto minerario dal quale sono stati estratti i minerali usati per la realizzazione dei manufatti.

Un altro filone di ricerca riguarda lo studio dei flussi migratori delle popolazioni antiche mediante la determinazione dei rapporti isotopici dello stronzio contenuto nei loro denti ed ossa. Questi infatti riflettono la composizione isotopica dello stronzio contenuto nel cibo che a sua volta dipende dalle caratteristiche del suolo.

ULTERIORI INFORMAZIONI

- M. Clemenza, A. Contini, G. Baccolo, et al., “*Development of a multi-analytical approach for the characterization of ancient Roman lead ingots*”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2016), <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5040-x>;
- C. Domergue, M. L. di Vacri, A. Fernández Izquierdo, et al., “*Les lingots de plomb hispano-romains de Q. Vireius*”, *QUADERNS DE PREHISTÒRIA I ARQUEOLOGIA DE CASTELLÓ*, Volum 34 (2016);
- M. Ferrante, “*Precise measurements of Sr and Pb isotope ratios by multicollector mass spectrometry*”, *Archeological, food traceability and archeometry applications*, Tesi dottorato, Università degli studi dell’Aquila (2017);
- J.M. Bontempi , C. Domergue, N. Bianca Fàbry, et al., “*Lingots de plomb antiques trouvés dans les eaux de Corse- du-sud*” BSSHNC N° 754-755 (2016) ;
- S. Nisi, M. Clemenza, et al., “*Sant’Imbenia (Alghero) : further archaeometric evidence for an Iron Age market square*”, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13,181 (2021)
- I.Ercoles, S. Nisi, et al., “*L’emissione Atena/Tripode della zecca di Velia : analisi archeometriche*”, *Archeometall Naus Editore* (2023) ;
- Zs. Siklosi, I.M Villa, S. Nisi, “*The provenance of a forgotten Copper Age spectacle spiral pendant*”, In A. Kiraly (Ed.), *From tea leaves to leaf-shaped tools. Studies in honour of Zsolt Mester on his sixtieth birthday*, 297-311 (2023)
- F. Castorina, S. Nisi, et al., “*Elemental and Sr–Nd isotopic evidence for unravelling the origin of the low-temperature geothermal fluids of Tivoli Terme (Latium, central Italy) between erosional S4 and S3 phases (upper Pleistocene) and neotectonics implications*”, 158 (2023)