



Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Corso di Laurea Magistrale in SCIENZE CHIMICHE

Tesi di Laurea Magistrale

**Analisi isotopica del piombo associato al particolato
atmosferico proveniente dalle regioni polari**

Candidata
Matilde Mataloni

Relatore

Prof. Marco Grotti

Primo correlatore

Dr. Francisco Ardini

Secondo correlatore

Prof.ssa Cinzia Tavani

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

	Pag.
1 INTRODUZIONE.....	4
2 STATO DELL'ARTE	6
2.1 I cambiamenti climatici	6
2.2 L'Artide	7
2.2.1 Il particolato atmosferico	9
2.2.2 I traccianti chimici.....	11
2.3 Composizione isotopica degli elementi.....	12
2.3.1 Misura dei rapporti isotopici	14
2.3.2 Precisione	15
2.3.3 Discriminazione di massa.....	17
2.3.4 Tempo morto del rivelatore.....	18
2.3.5 I rapporti isotopici del piombo	20
2.4 Introduzione all' <i>experimental design</i>	22
2.4.1 Scelta del disegno sperimentale	23
2.4.2 Central composite design	24
2.4.3 Doehlert Design.....	26
2.4.4 Elaborazione dei dati.....	27
3 STRUMENTAZIONE	28
3.1 ICP-MS.....	28
3.2 Sistema di introduzione del campione.....	29
3.3 Sorgente a plasma.....	31
3.4 Interfaccia	32
3.5 Ottica ionica.....	34
3.6 Cella di reazione/collisione	35
3.7 Analizzatore di massa.....	37
3.8 Rivelatore	39
4 MATERIALI E METODI.....	41
4.1 Campioni	41

4.2	Contaminazione	42
4.3	Materiali e reagenti	43
4.3.1	Reagenti.....	43
4.3.2	Materiali di riferimento certificati.....	43
4.4	Strumentazione	45
4.4.1	ICP-MS.....	45
4.4.2	ICP-AES.....	47
4.4.3	Mineralizzatore a microonde.....	49
4.5	Procedure analitiche	51
4.5.1	Pulizia dei vessel	51
4.5.2	Preparazione dei campioni di particolato atmosferico	52
4.5.3	Determinazione della concentrazione di piombo	54
4.5.4	Determinazione dei rapporti isotopici del Pb.....	55
4.5.4.1	Determinazione del tempo morto del rivelatore	55
4.5.4.2	Ottimizzazione del metodo strumentale per l'analisi isotopica del Pb.....	55
4.5.4.3	Correzione del <i>mass bias</i> e verifica dell'accuratezza.....	57
4.5.5	Determinazione della concentrazione di alluminio	57
5	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	59
5.1	Sviluppo del metodo per l'analisi isotopica del piombo	59
5.1.1	Determinazione del tempo morto del rivelatore.....	59
5.1.2	Ottimizzazione multivariata dei parametri operativi.....	63
5.1.3	Selezione dei parametri di acquisizione	68
5.1.4	Correzione dell'interferenza isobarica del ²⁰⁴ Hg	71
5.1.5	Precisione ed accuratezza.....	73
5.1.6	Stima dell'incertezza	74
5.2	Analisi dei campioni di PM ₁₀ provenienti da Ny-Ålesund.....	77
5.2.1	Determinazione della concentrazione di piombo	77
5.2.2	Determinazione dei fattori di arricchimento crostali (EFs).....	80
5.2.3	Andamenti stagionali della concentrazione di piombo e dei fattori di arricchimento crostali.....	81
5.2.4	Determinazione dei rapporti isotopici del piombo.....	84

5.2.4.1	Variazioni stagionali dei rapporti rispetto tra isotopi maggiori.....	86
5.2.4.2	Determinazione degli <i>end-members</i> naturale ed antropico	87
5.2.4.3	Identificazione delle aree sorgente	89
6	CONCLUSIONI.....	92
7	ALLEGATI.....	95
8	BIBLIOGRAFIA.....	100

1 INTRODUZIONE

Oltre al fascino che esercitano sull'uomo, le regioni polari svolgono un ruolo cruciale nel mantenimento della stabilità climatica del pianeta ed esercitano un'influenza significativa sui meccanismi di circolazione delle masse d'aria e degli oceani. Tuttavia, a causa delle loro particolari caratteristiche ambientali, sono anche aree caratterizzate da un'estrema sensibilità a ogni modificazione naturale o antropica. Per questo motivo, in tali regioni, i cambiamenti climatici in atto (rapido aumento della temperatura dell'aria superficiale, riduzione dell'estensione e dello spessore del ghiaccio marino, riscaldamento delle acque superficiali e scongelamento del permafrost) si presentano prima che altrove e con effetti amplificati. Ciò si verifica, in modo particolare, per la regione artica che, fin dalla metà del XX secolo, si sta riscaldando a più del doppio della velocità rispetto al resto del mondo, motivo per cui può essere considerata come una "sentinella" in grado di fornire chiare evidenze sugli andamenti climatici attuali¹.

In generale, l'Artide può essere considerato un grande "laboratorio naturale"², che consente di ottenere informazioni non solo sui cambiamenti climatici ma anche sulla contaminazione globale, fenomeni tra loro correlati: infatti, i percorsi e i meccanismi di trasporto degli inquinanti nelle regioni polari sono fortemente influenzati dalla variabilità del clima³. In questo contesto, una delle matrici più ampiamente studiate è il particolato atmosferico, poiché, grazie alla circolazione delle masse d'aria, può essere trasportato anche a lunga distanza dal luogo in cui è stato prodotto. Questa caratteristica lo rende un perfetto vettore di inquinanti che, adsorbiti su di esso, possono muoversi da Paesi altamente industrializzati anche verso luoghi in cui l'influenza di fonti antropiche locali è minima, come le regioni polari.

Nello specifico, la composizione chimica del particolato atmosferico artico può consentire di identificare le sorgenti di emissione sia naturali sia antropiche, i corrispondenti contributi nell'arco di tempo indagato e i relativi meccanismi di trasporto. A questo scopo, insieme alla determinazione di elementi in tracce, è fondamentale ricorrere all'analisi isotopica: piccole differenze nella composizione isotopica di alcuni elementi possono, infatti, essere correlate ad una diversa origine geografica. In particolare, lo studio del piombo e dei suoi rapporti isotopici si dimostra particolarmente utile in questo tipo di indagine ambientale.

Tuttavia, le basse concentrazioni con cui questo elemento è presente nei campioni ambientali, in particolare di origine polare, rendono necessario l'impiego di metodi analitici molto sensibili perché sia possibile ottenere valori di rapporti isotopici accurati e precisi.

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso i laboratori di Chimica Analitica e Ambientale del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Genova e si inquadra nell'ambito delle attività del *Programma di Ricerche in Artico* (PRA). Con tale programma, l'Italia si impegna nello studio e nella comprensione delle preoccupanti tendenze climatiche e dei loro effetti alle alte latitudini.

Il primo obiettivo di questo lavoro è stato quello di sviluppare ed ottimizzare un metodo per l'analisi isotopica del piombo, applicabile all'analisi del particolato atmosferico, mediante uno spettrometro di massa con sorgente a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS), equipaggiato con un analizzatore quadrupolare.

Generalmente, a causa della limitata sensibilità strumentale, questo tipo di strumentazione viene utilizzata unicamente per la misura degli isotopi del piombo più abbondanti (^{208}Pb , ^{207}Pb e ^{206}Pb). Tuttavia, l'utilizzo di uno strumento di ultima generazione e l'individuazione, mediante un procedimento di ottimizzazione multivariata, delle migliori condizioni operative hanno consentito di raggiungere una sensibilità tale da permettere la determinazione dell'isotopo meno abbondante ^{204}Pb . Ciò costituisce un importante traguardo in quanto, se determinati con una precisione soddisfacente, i rapporti isotopici $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ consentono di discriminare in maniera più efficace le potenziali aree sorgente del particolato atmosferico.

In una fase successiva, il metodo ottimizzato è stato applicato all'analisi di 84 campioni di PM_{10} (particelle liquide e solide sospese nell'atmosfera terrestre, aventi diametro aerodinamico inferiore a $10\ \mu\text{m}$) provenienti da Ny-Ålesund (Isole Svalbard, Artide) e risalenti al periodo 2018-2020.

Lo studio della composizione isotopica del piombo, insieme alla determinazione della sua concentrazione e dei fattori di arricchimento, ha quindi consentito di ottenere informazioni circa le potenziali aree di origine e di valutare i contributi naturali e antropici del piombo presente nel particolato atmosferico. Inoltre, i risultati ottenuti, in combinazione con quelli relativi a studi pregressi, hanno permesso di esaminare i cambiamenti inter-annuali e le variazioni stagionali nella composizione isotopica del piombo.

Incluso il presente capitolo introduttivo (Capitolo 1), la tesi si articola in un totale di sei capitoli. Innanzitutto, verranno riportate le più importanti informazioni ricavate dalla letteratura inerenti alle problematiche ambientali delle regioni polari, con particolare riguardo all'Artide, le nozioni fondamentali sull'analisi isotopica e sulle tecniche statistiche utilizzate per l'ottimizzazione delle condizioni operative (Capitolo 2). Dopodiché, verranno descritte le principali caratteristiche strumentali della tecnica ICP-MS (Capitolo 3) e le metodiche analitiche impiegate (Capitolo 4). Infine, verranno illustrati e discussi i risultati ottenuti (Capitolo 5), seguiti dalle conclusioni tratte dal lavoro (Capitolo 6).

2 STATO DELL'ARTE

All'interno del seguente capitolo verranno riportate le principali informazioni apprese durante la ricerca bibliografica svolta prima dell'inizio delle attività sperimentali. In particolare, in questa occasione è stato possibile comprendere l'importanza degli studi riguardanti l'Artide e il ruolo di rilievo rivestito dall'analisi isotopica in questo contesto. Inoltre, la ricerca ha permesso di approfondire la conoscenza delle tecniche statistiche applicabili per l'ottimizzazione delle condizioni strumentali utilizzate durante le analisi.

2.1 I cambiamenti climatici

Il clima terrestre ha subito numerosi cambiamenti nel corso della storia, vedendo l'alternarsi di glaciazioni a periodi più caldi. Tuttavia, l'attuale riscaldamento, che sta avvenendo a velocità mai riscontrate nelle ultime migliaia di anni, è evidentemente il risultato dell'azione dell'uomo⁴.

L'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), un'organizzazione di ricercatori istituita nel 1988 dalla *World Meteorological Organization* (WMO) e dal *United Nations Environment Programme* (UNEP), ha raccolto in modo continuo ed esaustivo, dal 1990 fino ad oggi, tutte le informazioni riguardanti i cambiamenti climatici, riassumendole in un totale di sei *assessment reports*. Grazie alle osservazioni sempre più numerose e dettagliate e alla disponibilità di modelli climatici avanzati, nel sesto ed ultimo rapporto (*Sixth Assessment Report*, AR6) è stato possibile confermare che "l'influenza umana sul sistema climatico è inequivocabile" e che l'aumento delle concentrazioni di gas serra in atmosfera (anidride carbonica, metano, protossido d'azoto e altri gas di origine industriale), risultato di attività antropiche, è una delle principali forzanti di molti dei cambiamenti osservati⁴.

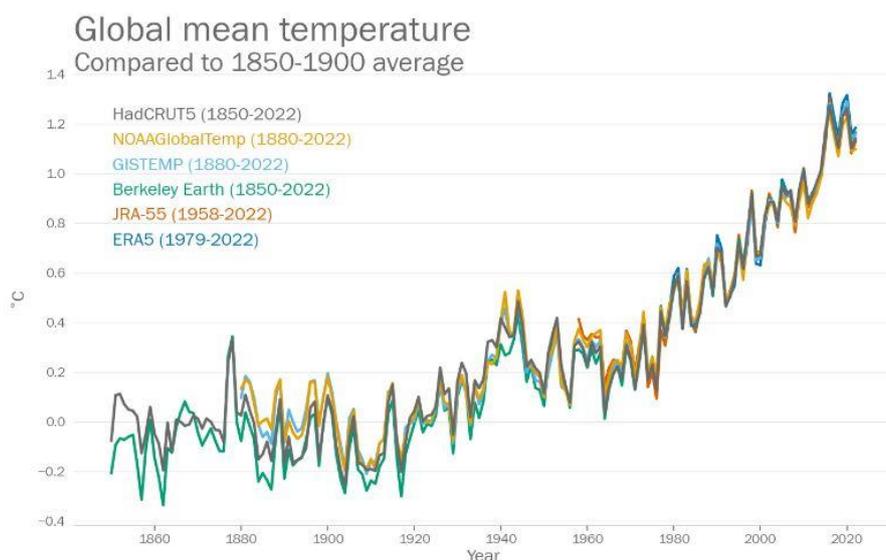


Figura 2.1 Andamento della temperatura globale media dall'epoca pre-industriale ad oggi secondo sei dataset internazionali di temperatura⁵

Oltre al riscaldamento dell'atmosfera, anche l'innalzamento del livello dei mari, lo scioglimento dei ghiacciai polari e di alta quota, la modificazione del regime delle precipitazioni, il riscaldamento e l'acidificazione oceanica sono prove tangibili del cambiamento climatico, che diventeranno sempre più evidenti con il progredire del riscaldamento.

Infatti, secondo sei diversi dataset internazionali di temperatura consolidati dalla WMO, gli ultimi otto anni sono stati i più caldi mai registrati, con la temperatura media globale che, nel 2022, è arrivata a superare di circa 1.15 °C i livelli dell'epoca pre-industriale (1850-1900) (Figura 2.2)⁵. Tuttavia, a causa della differente distribuzione delle zone di terra e di mare, il pianeta non si è riscaldato in modo uniforme: il sole riscalda la superficie terrestre e gli strati di aria sovrastanti più rapidamente rispetto ai mari, mentre, allo stesso tempo, la terra immagazzina meno energia dell'acqua di mare, per cui si raffredda più velocemente. Gli oceani sono quindi significativamente più lenti nel reagire ai cambiamenti climatici rispetto all'atmosfera⁶.

2.2 L'Artide

In generale, l'Artide può essere considerato un osservatorio privilegiato dei processi ambientali globali, poiché offre l'opportunità sia di valutare lo stato del clima sia di monitorare l'inquinamento atmosferico su larga scala⁷.

In Artide, infatti, l'aumento della temperatura superficiale e gli altri effetti del cambiamento climatico risultano più evidenti a causa di una serie di meccanismi di retroazione (*feedback* positivi) che rendono le trasformazioni sempre più rapide. Questo fenomeno, chiamato “*Arctic Amplification*” (Amplificazione Artica), è stato formalmente riconosciuto per la prima volta nel 1896 dallo scienziato svedese Svante August Arrhenius. Egli sostenne che variazioni nella concentrazione di anidride carbonica in atmosfera potevano alterare la temperatura della superficie terrestre e che tale cambiamento sarebbe risultato particolarmente importante alle latitudini polari⁸.

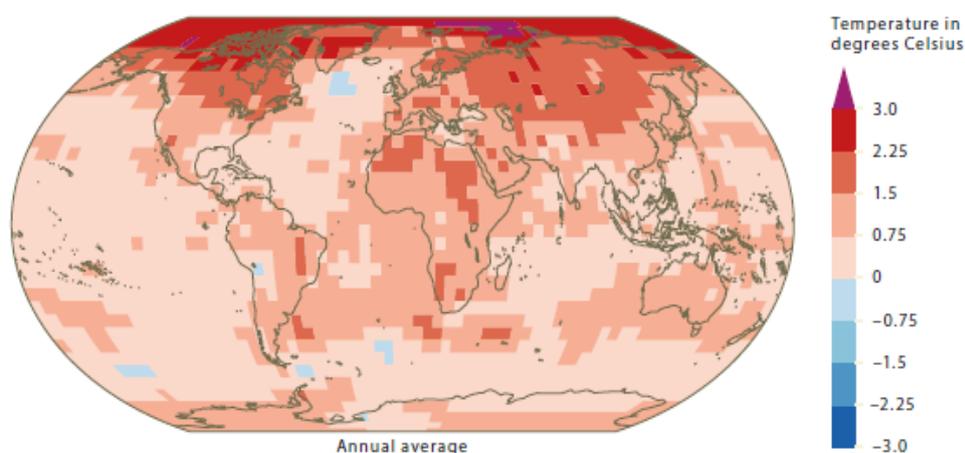


Figura 2.2 Riscaldamento globale dal 2006 al 2015 rispetto al periodo 1850-1900. La temperatura media in Artide è risultata più di 3°C superiore della media del periodo 1850-1900

Negli ultimi cinquant'anni, per effetto dell'incremento della concentrazione di gas serra in atmosfera, la regione artica si sta scaldando a più del doppio della velocità del resto del mondo (Figura 2.2). Come conseguenza, vaste aree del ghiaccio marino e del manto nevoso stanno scomparendo (Figura 2.3 a), le acque marine stanno diventando più calde (Figura 2.3 b), il permafrost, cioè il suolo perennemente gelato in profondità, si sta disgelando con maggior frequenza e per periodi più lunghi, i ghiacciai in Alaska, Canada, Groenlandia, Islanda e Norvegia stanno perdendo grandi quantità di ghiaccio⁶.

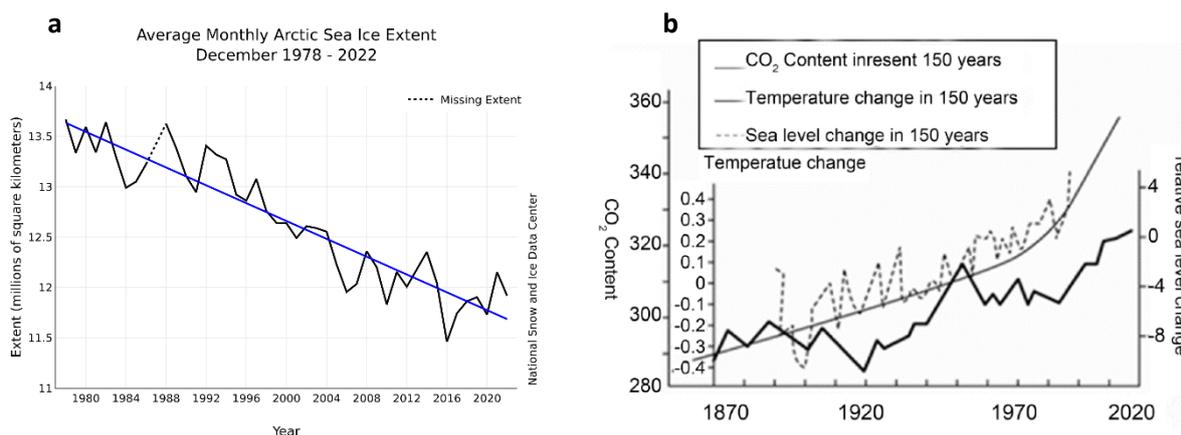


Figura 2.3 a) Estensione mensile del ghiaccio artico nel mese di dicembre, che dal 1979 al 2022 mostra un calo del 3.5% per decennio⁹ **b)** Cambiamenti di temperatura, livello del mare e CO₂ in Artide negli ultimi 150 anni¹⁰

I processi che avvengono nel ghiaccio, nella terra, nel mare e nell'atmosfera sono così strettamente correlati da fa sì che cambiamenti in una di queste componenti abbiano effetti direttamente sulle altre, potendo anche arrivare a rafforzarsi a vicenda. Per questo motivo, individuare quali processi contribuiscano all'Amplificazione Artica e in che misura risulta estremamente complesso. Nonostante la questione sia ancora ampiamente dibattuta dalla comunità scientifica, tra le cause di tale fenomeno è stato possibile individuare una serie di meccanismi, che agiscono su scale temporali e spaziali diverse⁸.

Uno dei *feedback* positivi, già identificato da Arrhenius, è causato dalle variazioni dell'albedo superficiale, ossia della riflettanza della superficie terrestre. In particolare, l'iniziale aumento della temperatura provoca una diminuzione delle coperture di neve e di ghiaccio altamente riflettenti, esponendo alla radiazione solare superfici sottostanti più "scure" (suolo e acqua) che assorbono prontamente energia, portando ad un ulteriore riscaldamento e ad un conseguente ritiro della copertura di neve e ghiaccio⁸.

Il *lapse rate* è un altro meccanismo di retroazione che spiega la particolare sensibilità della regione artica ai cambiamenti climatici. Il termine "*lapse rate*" indica il gradiente termico verticale atmosferico, ossia quanto velocemente la temperatura diminuisce con l'altitudine. Alle basse latitudini, il *feedback* del *lapse rate* è negativo: con l'aumentare della temperatura superficiale, aumenta il flusso di radiazioni verso lo spazio. Nelle regioni polari, probabilmente

a causa della stratificazione stabile della troposfera, l'aumento della temperatura porta a una diminuzione della quantità di radiazioni riflesse dalla superficie terrestre verso lo spazio: il *feedback* del *lapse rate* è positivo e contribuisce a rinforzare il riscaldamento¹¹.

Altri feedback che consentono di spiegare la particolare sensibilità della regione artica ai cambiamenti climatici includono cambiamenti nelle quantità di nubi e vapore acqueo, depositi di “*black carbon*” sulla superficie di ghiaccio e di neve che assorbono fortemente la radiazione solare con un effetto riscaldante sull'atmosfera⁸, il riscaldamento indiretto a lunghezze d'onda elevate legato all'aerosol di origine antropica proveniente dalle medie latitudini¹². La ragione dell'Amplificazione Artica risiede nell'interazione di tutti questi fattori.

Nonostante sia comunemente percepito come una regione remota ed isolata, l'Artide costituisce un importante deposito di inquinanti di origine antropica, trasportati a lunga distanza da processi atmosferici e marini, e risulta quindi di grande interesse per la valutazione della contaminazione globale. Tale fenomeno risulta particolarmente pronunciato per via della vicinanza a continenti popolati.

In generale, gli studi sull'inquinamento riguardano varie matrici ambientali (carote di ghiaccio, sedimenti marini, acque, organismi bioindicatori, ecc.), ma uno degli ambiti più rilevanti è quello che riguarda il comparto atmosferico.

2.2.1 Il particolato atmosferico

Lo studio della composizione chimica dell'atmosfera è fondamentale per comprendere gli effetti esercitati dalle condizioni climatiche e per individuare le sorgenti e i processi di trasporto degli inquinanti. L'inquinamento atmosferico è costantemente oggetto di studi, che si basano principalmente sull'analisi del particolato atmosferico. Quest'ultimo, infatti, sembra avere una considerevole influenza sia sulla salute degli organismi viventi sia, su larga scala, sui cambiamenti climatici in atto¹³.

Il particolato atmosferico, o materiale particellare, (*Particulate Matter*, PM) è definito dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (AEA) come «l'insieme di particelle solide e liquide emesse in atmosfera attraverso processi che avvengono sulla superficie terrestre. Il particolato atmosferico include polveri, smog, fuliggine, polline e particelle del suolo»¹⁴.

Le caratteristiche chimiche, fisiche, morfologiche e geometriche del PM sono molto eterogenee e dipendono dal tipo di fonte da cui si genera. Infatti, esso può essere prodotto sia da sorgenti naturali (eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, polveri aero-diffuse, spuma del mare, emissione di composti organici volatili provenienti dalle piante, ecc.) sia da sorgenti antropiche (utilizzo di combustibili fossili nella produzione di elettricità, nei trasporti, nell'industria e nelle abitazioni, processi industriali e utilizzo di solventi, agricoltura, trattamento dei rifiuti, ecc.).

Da un punto di vista dimensionale, data l'estrema irregolarità delle particelle di particolato, si fa riferimento al concetto di “diametro aerodinamico equivalente”, ossia il diametro di un'ipotetica particella sferica di massa volumetrica unitaria avente la stessa velocità di caduta per azione della forza di gravità della particella in esame, in condizioni di pressione,

temperatura e umidità identiche. Generalmente, il diametro aerodinamico e, quindi, la dimensione delle particelle, può variare in un intervallo da pochi nm fino a 100 μm .

Le normative attualmente in vigore riguardano, in particolare, le frazioni di particolato più fine, ossia quelle classificate come PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$, che comprendono rispettivamente particelle aventi un diametro aerodinamico inferiore a 10 e 2.5 μm .

Lo studio delle polveri sottili ($\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10}) risulta importante in quanto tali particelle sono caratterizzate da lunghi tempi di permanenza in atmosfera e contengono concentrazioni di specie chimiche tossiche più elevate rispetto al particolato atmosferico totale (Particolato Totale Sospeso, PTS). Infatti, numerose sostanze chimiche, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed i metalli (quali piombo, nichel, cadmio, cromo, vanadio, ecc.) possono adsorbirsi sulla superficie del particolato, determinando effetti negativi anche sulla salute della popolazione esposta¹⁵.

Su larga scala, il particolato atmosferico agisce quindi da vettore di contaminanti, consentendo il trasporto di inquinanti antropici dalle zone più industrializzate fino alle regioni più remote ed isolate. Inoltre, prendendo parte anche a molti processi chimico-fisici, gioca una funzione di rilievo anche nell'evoluzione climatica a livello locale e globale. Il PM, infatti, può perturbare l'equilibrio radiativo dell'atmosfera sia direttamente sia indirettamente, assorbendo o diffondendo la radiazione solare incidente e influenzando sia i flussi di bilancio energetico sia le caratteristiche chimico-fisiche delle nubi¹⁶. Inoltre, nel caso in cui si depositino sulla neve o sul ghiaccio, le particelle possono diminuire l'albedo di queste superfici, provocando il riscaldamento ed un aumento della fusione del ghiaccio.

Risulta quindi evidente che lo studio del particolato atmosferico artico può contribuire sia alla comprensione dei processi della chimica atmosferica, come il trasporto degli inquinanti, sia alla conoscenza dell'entità e della direzione dei cambiamenti climatici futuri.

In questo contesto, si inserisce un fenomeno stagionale caratteristico dell'Artide noto come "*Arctic Haze*". Esso consiste in una nebbia bruno-rossastra, persistente e localizzata nei cieli artici, come evidenziato da misure di aeromobili e LIDAR (acronimo dall'inglese di *Laser Imaging Detection and Ranging*) negli anni '80-'90, principalmente nei 5 km più bassi dell'atmosfera, con un picco nei 2 km inferiori^{12,17}.

Le prime evidenze della sua presenza si ebbero negli anni '50, quando, sorvolando l'Artico Nord-Americano nel periodo primaverile, alcuni piloti osservarono una riduzione della visibilità dovuta ad una "strana foschia"¹⁸. Da allora, grazie a misurazioni eseguite nel corso degli anni, è stato possibile determinare l'origine antropica dell'*Arctic Haze* e concludere, data la scarsità di sorgenti locali, che si tratta di una manifestazione del trasporto a lungo raggio di inquinanti dalle medie latitudini¹⁷.

L'*Arctic Haze* è costituito da una miscela complessa di particelle microscopiche ed inquinanti acidificanti: la sua composizione include principalmente solfati (90%) e materiale particolato organico (POM), ma anche, in misura minore, ammonio, nitrati, polveri minerali e *black carbon*, che conferiscono alla foschia un colore rossastro. Inoltre, esso è anche ricco di

metalli pesanti, che possono essere utilizzati per l'identificazione dell'origine del particolato atmosferico¹⁷.

Questo fenomeno è generalmente molto pronunciato nel periodo primaverile ed invernale, quando le masse d'aria inquinate sono trasportate più efficacemente dalle medie latitudini, provocando uno spiccato aumento nel numero di particelle che raggiungono l'Artide; viceversa, durante l'estate, a causa dei cambiamenti nella circolazione generale e nell'efficienza dei processi di trasporto, vengono registrati bassi livelli di particolato. La causa della stagionalità dell'*Arctic Haze* è da ricercarsi nelle caratteristiche meteorologiche dell'Artide: in primavera, la massa d'aria artica è contraddistinta da un rapido trasporto dalle medie latitudini, ridotto rimescolamento verticale e mancanza di precipitazioni^{17,19}; al contrario, durante l'estate, il trasferimento è lento, la stratificazione verticale è più debole che in inverno e la deposizione umida è maggiore^{12,18}. Inoltre, il basso tasso di precipitazioni atmosferiche che caratterizza il clima artico causa tempi di residenza in atmosfera del particolato molto più lunghi in inverno (3-7 settimane) che in estate (3-7 giorni)²⁰.

Oltre ai meccanismi di trasporto e rimozione, anche le sorgenti di emissione del particolato atmosferico sono soggette ad una certa variabilità stagionale. Infatti, elevati apporti di inquinanti, come solfati antropici e *black carbon*, sono associati alle masse d'aria che raggiungono l'artico dall'Eurasia settentrionale in primavera, mentre in estate, fonti locali e apporti marini sembrano influenzare la concentrazione di NO_x (ossidi di azoto), *black carbon* e di aerosol^{18,19}.

2.2.2 I traccianti chimici

La caratterizzazione chimica del particolato atmosferico mediante traccianti chimici si è rivelata molto utile per identificare le sue fonti naturali e antropiche. Solfati non salini, *black carbon* e metalli pesanti sono ampiamente impiegati come traccianti di sorgenti antropiche; l'acido metansolfonico (MSA) è considerato un *marker* affidabile delle emissioni legate al fitoplankton; magnesio e calcio non salini sono usati come traccianti delle polveri. Inoltre, alcuni metalli in tracce vengono impiegati, facendo riferimento ai loro fattori di arricchimento, per discriminare tra apporti naturali e antropici o per osservare una differente origine stagionale del particolato²¹. Il calcolo del fattore di arricchimento (EF), in generale, consiste nel confrontare il rapporto tra il metallo in tracce e l'alluminio (elemento crostale molto abbondante) nel campione e nella superficie della crosta terrestre: valori superiori a 10 sono indice della presenza di apporti antropici, mentre valori inferiori possono indicare una variabilità naturale della sorgente crostale.

Nonostante questi traccianti permettano di discriminare tra fonti naturali e antropiche, non riescono però a fornire informazioni sull'origine geografica del particolato atmosferico. L'analisi isotopica, basata sulla misura dei rapporti tra isotopi stabili di un dato elemento presente nel campione, rappresenta un valido approccio per l'identificazione delle aree sorgenti del particolato. Infatti, poiché i rapporti isotopici sono traccianti molto più sensibili rispetto alla

sola concentrazione elementare, la determinazione della composizione isotopica risulta il metodo più efficace per tracciare la provenienza degli inquinanti²².

A tal fine, uno dei sistemi isotopici più ampiamente utilizzato negli studi ambientali è quello del piombo, che ad oggi rappresenta uno dei più preziosi strumenti di indagine delle sorgenti di origine del particolato e dei suoi meccanismi di trasporto attraverso l'atmosfera.

2.3 Composizione isotopica degli elementi

Il termine "isotopo" deriva dal greco "ἴσος τόπος" (stesso luogo) ed è stato introdotto per la prima volta all'inizio del ventesimo secolo da Frederick Soddy, chimico e fisico britannico, e Margaret Todd, medico scozzese, in riferimento a "elementi chimicamente identici e non separabili attraverso metodi chimici"²³. Infatti, dal momento che il comportamento chimico di un atomo è principalmente determinato dai suoi elettroni di valenza, atomi con uguale numero di protoni ma diverso numero di neutroni mostrano un comportamento chimico molto simile. Tali nuclidi, che presentano stesso numero atomico Z (numero di protoni) ma differente numero di massa A (numero di neutroni e protoni), vengono appunto definiti isotopi e presentano la stessa posizione all'interno della tavola periodica, quindi stesso simbolo chimico.

L'abbondanza relativa di un nuclide di un elemento X (per esempio, 1X) è calcolata come il numero delle sue moli n (o atomi N), diviso per la quantità totale (numero di moli n o atomi N) dell'elemento X :

$$\theta({}^1X) = \frac{n({}^1X)}{\sum_{i=1}^m n({}^iX)} = \frac{N({}^1X)}{\sum_{i=1}^m N({}^iX)} \quad (2.1)$$

In prima approssimazione, è possibile affermare che la composizione isotopica degli elementi in natura è costante, in quanto, prima della formazione della Terra, tutti i nuclidi erano completamente mescolati all'interno della nebulosa solare^{24,25}. Esistono, tuttavia, diversi fattori che possono causare variazioni delle composizioni isotopiche naturali. Tra questi:

- *Decadimento radioattivo di isotopi radiogenici*: alcuni elementi presentano uno o più nuclidi radiogenici, ossia nuclidi che vengono ottenuti come risultato del decadimento radioattivo di un radionuclide presente in natura. La produzione addizionale di tali nuclidi influenza fortemente la composizione isotopica dell'elemento nel tempo.

Ogni isotopo radioattivo è caratterizzato da un proprio tempo di dimezzamento ($T_{1/2}$), definito come il tempo necessario perché la sua popolazione iniziale si dimezzi in conseguenza al decadimento.

Essendo caratterizzato da una cinetica del primo ordine, la velocità di un decadimento radioattivo può essere espressa in funzione del tempo di dimezzamento come riportato nell'Equazione 2.2. Qui, la costante di decadimento λ rappresenta la probabilità statistica, nell'unità di tempo, di ogni atomo radioattivo di decadere.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.2)$$

Conoscendo il tempo di dimezzamento del nuclide genitore, è possibile ricavare facilmente la sua velocità di decadimento e, quindi, la velocità di formazione del nuclide figlio. Perciò, la misura dei rapporti isotopici delle specie coinvolte nel decadimento può essere sfruttata per la datazione dei campioni di interesse²⁶.

- *Frazionamento isotopico massa-dipendente*: diversi isotopi di uno stesso elemento presentano lo stesso numero di elettroni e mostrano, in grade misura, lo stesso comportamento chimico. Tuttavia, il fatto che abbiano un diverso numero di neutroni nei nuclei fa sì che esistano delle piccole differenze a livello di comportamento chimico-fisico: quindi, isotopi di uno stesso elemento possono prendere parte in misura differente a processi fisici e reazioni (bio)chimiche. Queste differenze possono riscontrarsi sia nello stato di equilibrio (termodinamica) sia nella velocità di reazione (cinetica). L'effetto di questo frazionamento isotopico risulta più significativo per elementi leggeri (H, C, N, O), mentre è minimo per quelli più pesanti²⁷.

- *Frazionamento massa-indipendente (o frazionamento isotopico anomalo)*: la maggior parte dei frazionamenti isotopici è caratterizzata da una relazione lineare tra l'entità dell'effetto e la differenza di massa tra gli isotopi considerati. Alcuni isotopi di diversi elementi mostrano, tuttavia, un comportamento inusuale e non presentano questa linearità.

Le ragioni di questo fenomeno, ancora oggetto di studio, sono attualmente attribuite ad una diversa interazione del nucleo con la nuvola elettronica circostante. Queste, a loro volta, sono legate a differenze nel volume del nucleo o delle sue proprietà magnetiche^{26,27}.

- *Interazione dei raggi cosmici con la materia terrestre*: l'interazione tra l'atmosfera terrestre e la radiazione cosmica altamente energetica può causare variazioni nella composizione isotopica di alcuni elementi.

Per esempio, il continuo bombardamento della Terra da parte dei raggi cosmici porta, in atmosfera, alla formazione di ^{14}C da ^{14}N , isotopo particolarmente abbondante. Il ^{14}C formato è poi convertito in CO_2 e, dopo essere stato assorbito dalle piante, può entrare nella catena alimentare, influenzando la composizione isotopica del carbonio di tutti gli organismi viventi²⁷.

- *Materiale extra-terrestre*: in alcuni meteoriti, certi elementi possono mostrare una composizione isotopica differente rispetto a quella misurata nella crosta terrestre. Ciò può essere dovuto alla precedente esistenza di radionuclidi con un'emivita talmente breve da essere ormai completamente estinti²⁶.

- *Effetti antropogenici*: variazioni nella composizione isotopica degli elementi possono essere ottenute artificialmente aumentando l'entità del frazionamento naturale o producendo isotopi specifici. Esempi noti sono l'arricchimento dell'uranio naturale in ^{235}U per renderlo adatto come combustibile per reattori nucleari e la preparazione di traccianti isotopici arricchiti per esperimenti di diluizione isotopica²⁶.

L'analisi isotopica si basa sulla determinazione del rapporto isotopico, ossia del rapporto tra le abbondanze di due isotopi dello stesso elemento, in cui a numeratore viene posto, per convenzione, l'isotopo più pesante e a denominatore quello più leggero (Equazione 2.3).

$$R = \frac{{}^1\text{X}}{{}^2\text{X}} \quad (2.3)$$

Poiché in genere le variazioni nella composizione isotopica degli elementi sono molto piccole, queste vengono tipicamente espresse in termini di *parametro delta* δ (‰), che esprime la deviazione, in parti per mille, da un rapporto di riferimento:

$$\delta \text{ (‰)} = 1000 \cdot \left(\frac{R_{\text{campione}}}{R_{\text{riferimento}}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Dove:

- R = rapporto isotopico ${}^n\text{X}/{}^m\text{X}$, con $n > m$;
- δ (‰) > 0 indica un arricchimento dell'isotopo più pesante nel campione rispetto allo standard;
- δ (‰) < 0 indica un arricchimento dell'isotopo più leggero nel campione rispetto allo standard.

Rispetto ai rapporti isotopici, i valori di δ (‰) sono più robusti²⁸, ma richiedono la disponibilità di uno standard di riferimento.

Le informazioni ricavabili dall'analisi isotopica sono molteplici sia in ambito ambientale che in altri settori (geochimica, biologia, archeologica, cosmologia). Alcuni esempi includono gli studi sui cambiamenti climatici, la determinazione di sorgenti di inquinamento, la datazione di rocce e minerali, l'analisi della provenienza di reperti, gli studi metabolici nel settore medico per tracciare determinati processi fisiologici utilizzando come traccianti elementi arricchiti isotopicamente²⁹.

2.3.1 Misura dei rapporti isotopici

La spettrometria di massa a ionizzazione termica (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*, TIMS) è stata, per diversi decenni, la tecnica analitica di elezione per la misura dei rapporti isotopici. L'analisi mediante TIMS risulta infatti robusta e presenta un'altissima precisione e accuratezza, consentendo la misurazione di piccole variazioni nei rapporti isotopici di diversi elementi.

La tecnica prevede che il campione venga depositato su un filamento metallico (es. Pt, Re) che, scaldato elettricamente, porta alla produzione di ioni per effetto elettrotermico. Quindi, tali ioni vengono fatti passare attraverso un campo magnetico, dove vengono separati in base al loro rapporto massa/carica (m/z), e poi rivelati mediante un rivelatore simultaneo. Quest'ultimo, essendo costituito da una serie di coppe di Faraday, è detto “*multi-collector*” e consente di misurare i fasci ionici contemporaneamente, a differenza dei rivelatori *single-collector* che, dotati di un solo rivelatore di questo tipo, permettono di effettuare misure sequenziali. Le precisioni così raggiungibili sono molto elevate ($RSD\% \approx 0,001-0,005\%$)²⁹.

Nonostante i numerosi vantaggi, la tecnica richiede una procedura di preparazione del campione piuttosto lunga, in quanto per ottenere un'elevata efficienza di ionizzazione è necessario isolare l'analita dalla matrice. Il numero di campioni analizzabili in un giorno è quindi limitato. Inoltre, l'efficienza di ionizzazione è elevata solo per elementi che presentano un'energia di ionizzazione inferiore a 7.5 eV, cioè elementi facilmente ionizzabili, e le analisi sono dispendiose da un punto di vista del tempo³⁰.

Negli ultimi anni, la spettrometria di massa con sorgente a plasma e rivelatore *multi-collector* (MC-ICP-MS) si è affermata come valida alternativa alla TIMS nel campo dell'analisi isotopica, permettendo di raggiungere prestazioni analitiche confrontabili ma con una tecnica più semplice da gestire.

Nonostante generalmente le applicazioni dell'analisi isotopica richiedano la capacità di determinazione simultanea e l'elevata risoluzione di massa dell'MC-ICP-MS, nei casi in cui la variazione naturale dei rapporti isotopici sia relativamente ampia (superiore all'1%) e le interferenze poliatomiche non siano rilevanti, come nel caso degli isotopi del piombo, può essere impiegata la spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente e analizzatore a quadrupolo (ICP-Q-MS)³¹. Questa tecnica richiede una strumentazione più economica e facile da utilizzare rispetto alla TIMS e alla MC-ICP-MS e, data la maggiore velocità, risulta adatta all'analisi di un elevato numero di campioni. Le precisioni raggiungibili nella misura dei rapporti isotopici sono, tuttavia, limitate a valori di $RSD\%$ dello 0.1%³².

2.3.2 Precisione

La precisione risulta essere il parametro più importante da tenere in considerazione nella scelta del metodo analitico da utilizzare per la determinazione dei rapporti isotopici. Per applicazioni in cui risulta necessario rivelare e quantificare variazioni molto piccole della composizione isotopica dell'elemento target, è fondamentale la scelta di una tecnica che permetta di raggiungere precisioni molto elevate.

Generalmente, la precisione sulla misura di un rapporto isotopico viene riportata come “precisione interna”, ossia calcolata come deviazione standard relativa di repliche successive ($RSD\%$ su n repliche). In presenza di condizioni sperimentali favorevoli, cioè una concentrazione sufficientemente elevata dell'elemento target e un tempo di acquisizione ragionevolmente lungo per ogni replica, tale precisione non può essere migliore di:

$$\text{RSD}\% = \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

dove N è il numero totale di conteggi ottenuti durante la misurazione di una replica, rispettivamente, per i nuclidi 1 e 2²⁷. L'Equazione 2.5 evidenzia come al diminuire dei conteggi (N), l'RSD% aumenti e, quindi, la precisione peggiori.

Il fatto che la precisione interna sia teoricamente limitata dalla “statistica dei conteggi”, cioè dall'intensità del segnale, costituisce un problema nel caso dell'analisi di campioni contenenti basse concentrazioni dell'elemento target, come quelli raccolti in zone incontaminate quali le regioni polari. Un'ulteriore criticità si riscontra in presenza di volumi limitati di campione, dal momento che, per effettuare misure di rapporti isotopici precise, il tempo di acquisizione richiesto è solitamente lungo. In quest'ultimo caso, una diminuzione del flusso di aspirazione del campione o una sua diluizione non consentirebbero di risolvere il problema perché, portando a una diminuzione dell'intensità del segnale, causerebbero comunque un peggioramento della precisione interna³¹.

Quando si utilizza la tecnica ICP-MS, il peggioramento in termini di precisione rispetto alla TIMS è conseguenza del fatto che il plasma ad accoppiamento induttivo risulta essere una sorgente di ioni piuttosto “rumorosa” e che la presenza di un solo rivelatore consente di misurare il segnale relativo a un solo m/z alla volta. Tuttavia, considerando diverse varianti dello strumento, equipaggiate quindi con diversi analizzatori di massa e rivelatori, è possibile ottenere maggiori precisioni nella determinazione dei rapporti isotopici.

Per esempio, l'utilizzo di un settore magnetico a doppia focalizzazione come analizzatore (ICP-SF-MS) permette di ottenere, rispetto alla ICP-Q-MS, un miglioramento della precisione, che in condizioni ottimali può arrivare a RSD% inferiori allo 0.05%³³. Inoltre, in un ICP-SF-MS, il potere risolvete (R) dipende dall'ampiezza delle fenditure di entrata e di uscita dell'analizzatore e, grazie alla doppia focalizzazione realizzata dall'accoppiamento di un settore magnetico e di uno elettrostatico, può raggiungere valori molto elevati (R fino a 10000). La maggior parte dei sistemi commerciali consente di operare in tre diverse modalità: a seconda dell'ampiezza delle fenditure, è possibile ottenere una risoluzione bassa (R = 300-400), media (R = 3000-4000) o alta (R = 8000-10000). Nei tre casi, varia inoltre la forma del picco, che si presenta appiattito (*flat-topped*) utilizzando fenditure relativamente ampie e di forma triangolare con fenditure di ampiezza inferiore. Lavorando a bassa risoluzione, grazie alla misura di segnali *flat-topped*, si ottengono i migliori risultati in termini di precisione nella determinazione dei rapporti isotopici (RSD% ≈ 0.02-0.05%). A risoluzioni maggiori, la precisione diminuisce a causa della forma triangolare del picco, rimanendo comunque piuttosto elevata (RSD% ≈ 0.1%)²⁹.

Con un analizzatore a quadrupolo, la precisione può avvicinarsi a quella di uno strumento con analizzatore a settore magnetico (RSD% ≈ 0.05%) utilizzando una “cella di reazione/collisione” pressurizzata con un gas di collisione non reattivo³⁴. Nonostante venga generalmente utilizzata per la rimozione delle interferenze tramite reazioni controllate tra le

molecole di gas e gli ioni interferenti, la presenza di un gas inerte all'interno della cella consente anche l'omogeneizzazione temporale degli ioni estratti dalla sorgente (miscelazione di ioni campionati in momenti diversi nel tempo), attenuando le fluttuazioni del fascio ionico e migliorando la precisione nella determinazione dei rapporti isotopici³⁴.

Uno strumento ICP-MS dotato di un analizzatore a tempo di volo (*Time Of Flight*, TOF) permette di raggiungere valori di RSD% attorno allo 0.05%. Il TOF consiste in un tubo di lunghezza nota in cui ioni con differente rapporto m/z, impiegando un tempo differente per arrivare al rivelatore, vengono separati durante il loro percorso. Il miglioramento della precisione rispetto all'ICP-Q-MS può essere attribuito alla rivelazione "quasi simultanea" degli ioni formati contemporaneamente all'interno della sorgente. Tuttavia, alcuni autori hanno evidenziato come determinate carenze nel sistema di rivelazione possano far variare i risultati dei rapporti isotopici in funzione della concentrazione dell'analita, rendendo il TOF-ICP-MS meno adatto all'analisi isotopica di quanto originariamente ipotizzato³⁵.

Il divario nella precisione della misura dei rapporti isotopici tra ICP-MS e TIMS è però stato colmato solo dalla recente introduzione della MC-ICP-MS. Tale tecnica consente di registrare simultaneamente le intensità dei segnali di tutti gli isotopi di interesse, facendo sì che la deriva del segnale e l'instabilità dello strumento non influenzino, almeno in linea di principio, il risultato del rapporto isotopico e, quindi, la precisione^{36,37}. In condizioni favorevoli e a bassa risoluzione di massa, la precisione interna può quindi scendere fino allo 0.002%³⁸.

2.3.3 Discriminazione di massa

Un altro aspetto da tenere in considerazione nella determinazione dei rapporti isotopici riguarda il fenomeno della "discriminazione di massa" o "*mass bias*". Infatti, come conseguenza di una diversa efficienza di estrazione, trasmissione e rilevazione degli ioni in funzione della massa dell'analita, un rapporto isotopico misurato mediante ICP-MS può discostarsi significativamente dal suo valore vero. Mentre nella TIMS la discriminazione di massa fa variare il rapporto misurato in funzione del tempo a causa di lievi variazioni nella composizione del fascio ionico, nella tecnica ICP-MS il rapporto rimane costante e l'errore associato alla sua determinazione è solitamente di diverse percentuali per unità di massa (Figura 2.4). Risulta quindi evidente che il *mass bias* debba essere corretto.

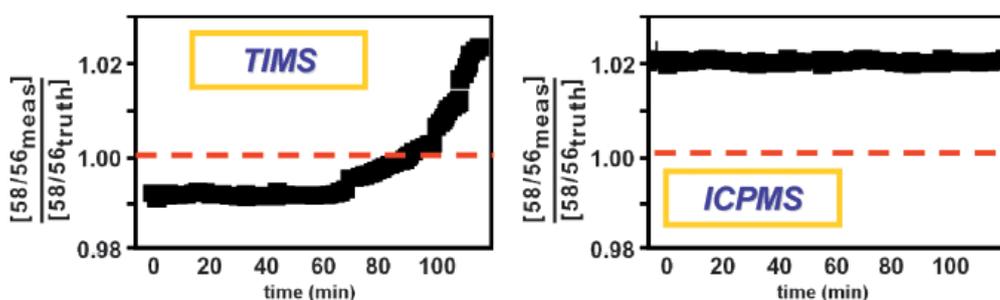


Figura 2.4 Confronto tra la discriminazione di massa osservata nella TIMS e quella osservata nella ICP-MS

Tuttavia, poiché l'entità del suo effetto dipende sia dalla matrice sia dalla concentrazione dell'analita, effettuare un'adeguata correzione della discriminazione di massa non risulta sempre semplice.

Nel corso degli anni, sono stati studiati diversi approcci ma tra gli specialisti è ancora aperto il dibattito su quale di questi porti ai risultati migliori. Data l'eccellente precisione ottenibile nella misura dei rapporti isotopici, ciò rappresenta un problema di fondamentale importanza nel caso della MC-ICP-MS; al contrario, nel caso della ICP-Q-MS, caratterizzata da precisioni modeste, questo è meno importante.

Uno dei metodi utilizzabili è quello della “correzione esterna”, che prevede di analizzare una soluzione contenente uno standard isotopico dell'elemento target, di cui sia nota la composizione isotopica o, almeno, il rapporto isotopico. Sulla base dello scostamento osservato tra il valore misurato dall'analisi della soluzione e il valore reale del rapporto isotopico di interesse, viene calcolato un fattore di correzione K .

$$K = \frac{R_{\text{misurato}} - R_{\text{certificato}}}{R_{\text{certificato}}} \cdot \Delta M \quad (2.5)$$

$$R_{\text{corretto}} = \frac{R_{\text{misurato}}}{(1 + K\Delta M)} \quad (2.6)$$

In particolare, l'approccio “*bracketing standard*”, utilizzato in questo lavoro, prevede che la misura di ogni campione sia preceduta e seguita dalla misura dello standard isotopico. Questo metodo, nonostante comporti un numero elevato di analisi, consente di ottenere i migliori risultati in termini di correzione²⁷. Inoltre, dal momento che è stato dimostrato che la matrice esercita una notevole influenza sull'entità della discriminazione di massa, per ottenere dati caratterizzati dalla massima accuratezza possibile è necessario che l'elemento target sia isolato da essa e che la sua concentrazione negli standard isotopici sia simile a quella nei campioni (entro $\pm 30\%$)³⁹.

2.3.4 Tempo morto del rivelatore

Quando si impiegano strumenti ICP-MS equipaggiati con un moltiplicatore di elettroni, nell'acquisire il segnale in modalità “*pulse counting*”, si deve tenere in considerazione la presenza di un determinato tempo, detto “tempo morto” (*dead time*, τ), necessario al rivelatore e all'elettronica ad esso associata per contare e registrare un singolo impulso. Infatti, la rilevazione e la gestione elettronica di ogni singolo impulso richiedono, generalmente, dai 5 ai 100 ns (a seconda del tipo di moltiplicatore utilizzato): dopo l'impatto di uno ione, il rivelatore non riesce, durante questo intervallo di tempo, a determinare altri ioni in arrivo. Chiaramente, ciò comporta una perdita di segnale e, quindi, una sottostima dell'intensità degli ioni, che sarà tanto maggiore quanto maggiore la loro velocità di arrivo al rivelatore.

Di conseguenza, nella determinazione di rapporti isotopici diversi dall'unità, i valori misurati si discosteranno dal valore reale corrispondente²⁷. È quindi evidente che il tempo morto

del rivelatore debba essere ricavato sperimentalmente e utilizzato per la correzione dei segnali registrati, in modo tale da ottenere valori di rapporti isotopici accurati.

Solitamente, l'effetto del tempo morto viene corretto utilizzando l'Equazione 2.7^{40,41}:

$$I_t = \frac{I_0}{(1 - I_0\tau)} \quad (2.7)$$

dove I_t è il conteggio corretto per le perdite del tempo morto, I_0 è il conteggio senza correzione ($\tau \sim 0$ ns) e τ è il tempo morto caratteristico del rivelatore.

Tutti i diversi approcci sviluppati per la determinazione sperimentale del tempo morto si basano sul fatto che un'opportuna correzione per le perdite di intensità da esso causate dovrebbe portare ad ottenere dei valori di rapporto isotopico indipendenti dall'intensità del segnale e, quindi, dalla concentrazione dell'analita.

Tra i metodi più affidabili, uno dei più utilizzati è quello di Russ⁴², che consiste nell'analisi di una serie di soluzioni standard di un dato elemento caratterizzate da un intervallo di concentrazioni sufficientemente ampio. Per queste misurazioni, il valore che il software dello strumento utilizza per la correzione automatica del tempo morto deve essere impostato a zero. Quindi, per ciascuna soluzione standard, le intensità dei segnali dei due isotopi selezionati vengono corrette applicando l'Equazione 2.7, utilizzando un intervallo di valori di tempo morto opportunamente scelto. I rapporti isotopici ottenuti per ciascuna soluzione vengono quindi riportati in funzione del valore applicato per la correzione (Figura 2.5). Per ciascuna concentrazione, i corrispondenti valori giacciono su una retta e le rette per i vari livelli di concentrazione si dovrebbero intersecare in un unico punto (x,y). Il valore x del punto di intersezione fornisce quindi il tempo morto del rivelatore, mentre lo scostamento tra il valore y e il corrispondente valore "vero" riflette l'entità della discriminazione di massa.

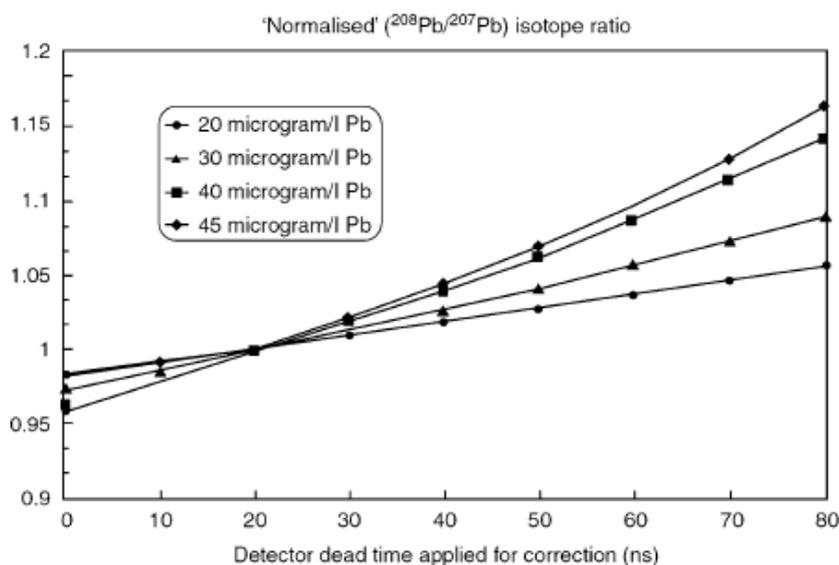


Figura 2.5 Rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ normalizzato in funzione del valore di tempo morto applicato per la correzione

I risultati ottenuti da tali misurazioni possono anche essere gestiti in modo diverso, come descritto da Nelms⁴³. Secondo questo approccio, il rapporto isotopico viene graficato in funzione della concentrazione dell'analita per diversi valori assunti del tempo morto del rivelatore (Figura 2.6). Il tempo morto corretto dovrebbe tradursi in una linea orizzontale, ossia una retta la cui pendenza è pari a zero.

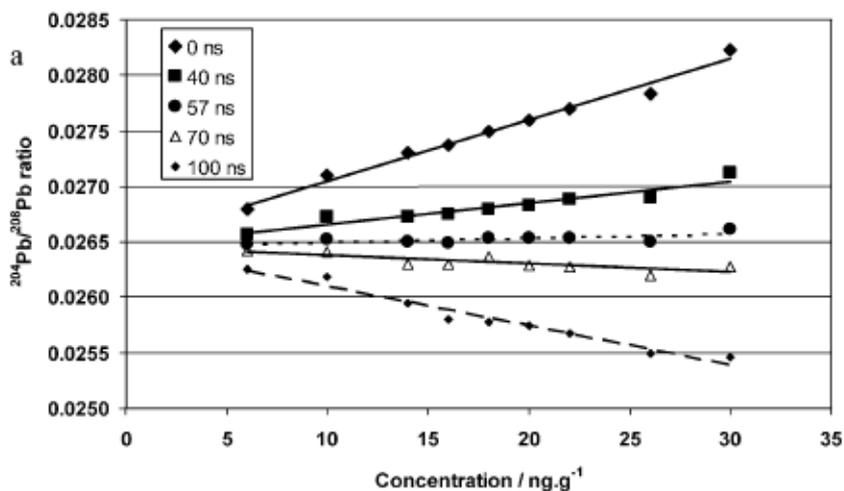


Figura 2.6 Variazione del rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in funzione della concentrazione di Pb per vari valori di tempo morto assunti

2.3.5 I rapporti isotopici del piombo

Nel presente lavoro, la composizione isotopica del piombo è stata utilizzata come “*marker di provenienza*” per identificare le principali sorgenti di questo elemento che, trasportato nell'atmosfera attraverso il particolato, raggiunge l'Artide.

Il piombo è un metallo pesante non essenziale e tossico, il cui ciclo biogeochimico è stato fortemente influenzato dalle attività antropiche. Questo viene introdotto in atmosfera in seguito a processi di produzione (estrazione e fusione), utilizzo (batterie, pigmenti, fertilizzanti), uso di combustibili fossili (carbone, precedente uso di benzina con piombo), riciclaggio ed incenerimento di rifiuti. In seguito, viene trasportato dalla circolazione atmosferica e marina anche per lunghe distanze e, infine, accumulato in matrici biotiche e abiotiche⁴⁴.

Il problema dell'inquinamento da piombo ha acquisito particolare importanza nel corso degli anni '70, quando si è rilevato un forte aumento della sua concentrazione in atmosfera riconducibile all'impiego massiccio di alchil-piombo (PbMe_4 e PbEt_4) come additivi antidetonanti per carburanti. La preoccupazione per gli effetti tossici di questo elemento sulla salute umana ha portato, nei decenni successivi, alla graduale messa al bando di tali additivi e all'emanazione di normative più severe relative alle emissioni in atmosfera, riuscendo così ad ottenere una progressiva diminuzione dell'eccesso di piombo atmosferico⁴⁵. Successivamente all'eliminazione degli alchil-piombo dai carburanti, l'apporto antropogenico di piombo più importante è diventato quello relativo alle emissioni industriali.

La composizione isotopica del piombo associato al particolato atmosferico costituisce un’“impronta digitale” che consente di distinguere tra i contributi naturali e quelli antropogenici, di identificare le sorgenti di inquinamento e, di conseguenza, di ricostruire il trasporto di questo elemento su scala globale.

Infatti, il piombo possiede quattro isotopi stabili, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Di questi, gli ultimi tre sono radiogenici, ossia prodotti dal decadimento radioattivo (Figura 2.7) rispettivamente di ^{238}U ($t_{1/2} = 4.468 \cdot 10^9$ anni), ^{235}U ($t_{1/2} = 7.038 \cdot 10^8$ anni) e ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.4008 \cdot 10^{10}$ anni); il ^{204}Pb è l’unico isotopo non radiogenico²². Mentre l’abbondanza di quest’ultimo è essenzialmente rimasta invariata nel tempo, le abbondanze di ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb co-variano fortemente²².

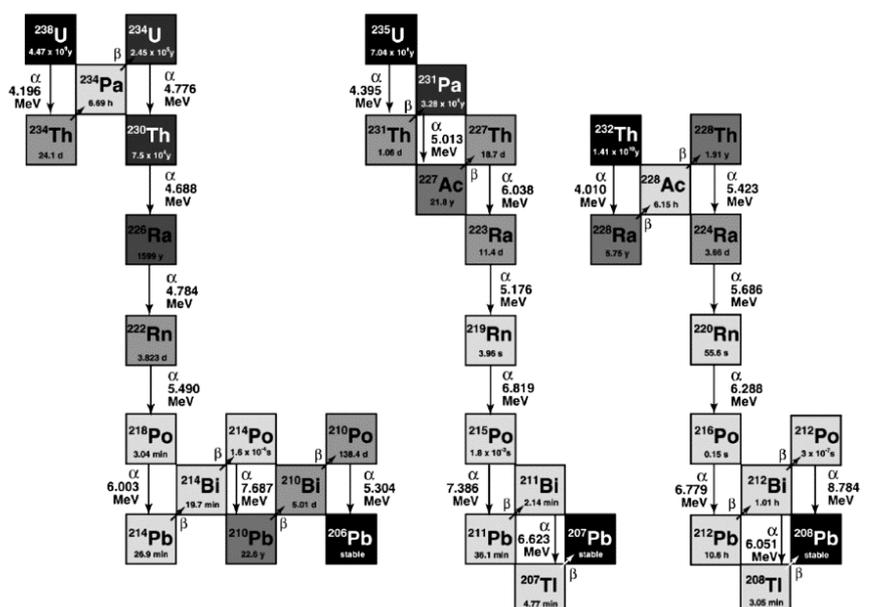


Figura 2.7 Catene di decadimento dei radionuclidi naturali ^{238}U (sinistra), ^{235}U (centro) e ^{232}Th (destra), con, come rispettivi prodotti finali, gli isotopi stabili ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb ²⁷

È fondamentale, quindi, tenere conto del fatto che l’abbondanza relativa degli isotopi del piombo nei minerali è correlata sia all’abbondanza del loro nuclide genitore al momento della formazione del minerale, sia all’età della roccia. Di conseguenza, c’è una grande differenza tra la composizione isotopica del piombo nella crosta terrestre e nei minerali, che è funzione della quantità iniziale di torio e uranio al momento della loro formazione. La misura dei rapporti isotopici del piombo permette così di tracciare la provenienza geografica di una data matrice ambientale, in quanto zone geografiche differenti saranno caratterizzate da diverse rocce e minerali e, quindi, presenteranno composizioni isotopiche diverse tra loro. Perciò, la composizione isotopica del piombo determinata nei campioni rifletterà quella dell’area sorgente o, più frequentemente, sarà il risultato del *mixing* di più sorgenti.

Grafici come quello riportato in Figura 2.8 possono essere utili per l’identificazione di due possibili fonti che influenzano la concentrazione di piombo nei campioni. I valori dei rapporti isotopici definiscono una *mixing line* tesa tra la composizione isotopica del piombo delle due

sorgenti (*end-members*). I punti vicini all'angolo sinistro in basso nel grafico sono maggiormente influenzati dall'*end-member* A rispetto a B, e viceversa.

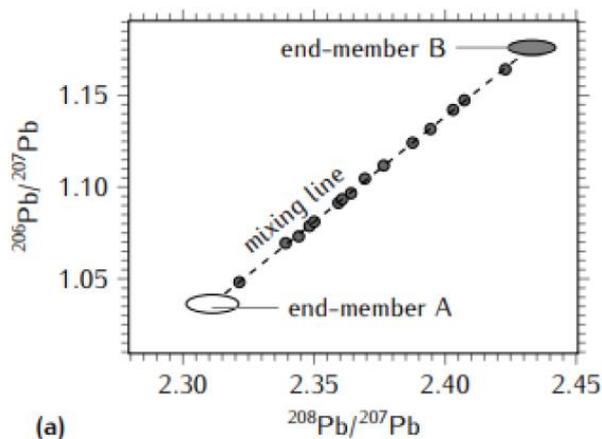


Figura 2.8 Grafico a tre isotopi

In questo caso, può essere calcolato per ogni campione (x_i, y_i) il contributo relativo dell'*end-member* A con composizione isotopica del Pb (x_A, y_A) , usando l'equazione:

$$\%A = 100 \cdot \frac{\sqrt{(x_i - x_B)^2 + (y_i - y_B)^2}}{\sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2}} \quad (2.8)$$

dove (x_B, y_B) è la composizione isotopica dell'*end-member* B.

Nel caso in cui, invece, i rapporti isotopici misurati nei campioni siano influenzati da tre *end-member*, i loro valori vengono graficati in un dominio triangolare. Il contributo relativo ad ogni *end-member* A, B e C sarà calcolato risolvendo un sistema di equazioni lineari per ogni (x_i, y_i) misurato:

$$\begin{pmatrix} x_A & x_B & x_C \\ y_A & y_B & y_C \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

2.4 Introduzione all'*experimental design*

Il primo obiettivo del presente lavoro di tesi è stato quello di ricercare le condizioni sperimentali che consentissero, in fase di analisi, di massimizzare la sensibilità e la precisione della misura dei rapporti isotopici del piombo. A questo scopo, è stato impiegato l'*experimental design* (o *design of experiment*, DOE), un insieme di tecniche di analisi statistica che permettono di semplificare lo studio di sistemi complessi (per esempio, una reazione chimica, una procedura di estrazione o un'analisi strumentale) attraverso la costruzione, a partire da dati sperimentali, di un modello empirico che ne descriva il comportamento.

Tale modello consiste in una relazione matematica che lega una quantità misurabile, chiamata "risposta" (per esempio, un segnale strumentale), alle variabili sperimentali

(qualitative o quantitative) che la influenzano, chiamate “fattori”, ciascuna moltiplicata per un coefficiente che ne indica l’effetto sulla risposta. Risulta evidente che, conoscendo i valori dei coefficienti del modello, è possibile ottenere una descrizione completa del fenomeno studiato.

Nella pratica, per determinare tali coefficienti, è necessario eseguire una serie di esperimenti in cui le variabili vengono fissate a valori ben definiti e misurarne la risposta relativa. Gli intervalli entro cui le variabili vengono modificate definiscono il cosiddetto “dominio sperimentale”, ossia lo spazio n -dimensionale che comprende tutti i valori, detti “livelli”, delle n variabili investigate.

In questo modo, un fenomeno, che in generale presenta un andamento complesso, può essere modellizzato localmente, ossia all’interno del dominio sperimentale, da equazioni estremamente semplici, di primo o secondo grado. Il modello matematico ottenuto permette di predire, con precisione nota, la risposta in uno qualsiasi dei punti del dominio sperimentale e, se necessario, di identificare le “condizioni ottimali”, ossia i valori per cui le variabili rendono massima o minima la risposta⁴⁶.

Inoltre, è importante sottolineare che l’*experimental design* permette di investigare simultaneamente l’effetto di più variabili su una risposta, secondo un approccio definito “multivariato”. In questo modo, è possibile tenere in considerazione l’eventuale presenza di interazioni tra le variabili in gioco: all’interno del modello, per ciascuna di esse sarà presente un termine, il cui coefficiente esprimerà l’effetto dell’interazione sulla risposta.

2.4.1 Scelta del disegno sperimentale

La qualità della stima dei coefficienti del modello dipende non solo dal numero degli esperimenti, ma anche dal punto del dominio sperimentale in cui questi vengono effettuati. Scegliendo un opportuno “disegno sperimentale”, è possibile massimizzare il rapporto tra la qualità delle informazioni ottenute sul sistema e il numero di esperimenti eseguiti, grazie a una loro razionale selezione e pianificazione⁴⁶.

Prima ancora di individuare il disegno sperimentale da utilizzare, è necessario scegliere la tipologia di modello più adatta a descrivere il fenomeno investigato. Quando il sistema chimico studiato risulta complesso, per esempio, modelli lineari possono non essere adeguati ad approssimare, all’interno del dominio sperimentale delineato, la relazione matematica che lega la risposta alle variabili. Infatti, se nella “superficie di risposta”, ossia la superficie individuata rappresentando l’andamento della risposta in funzione delle variabili, fosse presente una curvatura, questo tipo di modello non permetterebbe di apprezzarla. Ne consegue che, in questo caso, è necessario ricorrere a disegni sperimentali che consentano di costruire modelli più complessi, ossia modelli non-lineari.

Tra questi, i modelli più utilizzati a scopo di ottimizzazione sono quelli quadratici, poiché permettono di identificare le condizioni ottimali corrispondenti a un massimo o un minimo della superficie di risposta. I relativi disegni sperimentali considerano ciascuna variabile ad almeno tre livelli così che sia possibile evidenziare una curvatura nella superficie di risposta.

La funzione ottenuta dalla modellizzazione della risposta è la seguente:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (2.10)$$

dove b_i , b_j e b_{ij} sono, rispettivamente, i coefficienti dei termini di primo e secondo ordine.

Ciascun disegno sperimentale presenta le proprie caratteristiche, di cui chi esegue gli esperimenti deve tenere conto così da scegliere quello che risulta più adeguato rispetto alle proprie necessità. In primo luogo, si deve tenere conto del numero di esperimenti richiesto da ogni disegno: per esempio, nel caso di procedure dispendiose sia come tempo sia come costi, anche dover eseguire un solo esperimento in meno può fare la differenza. Lo stesso ragionamento deve essere applicato nella scelta del numero di repliche, generalmente effettuate nel punto centrale del dominio. Solitamente, l'esperimento deve essere eseguito almeno in triplicato ma, se possibile, per ottenere una migliore stima della varianza sperimentale dovrebbe essere scelto un numero di repliche maggiore.

Nel corso della progettazione del disegno viene costruita la “matrice sperimentale”, composta da tante righe quanti sono gli esperimenti e da tante colonne quanti sono i fattori. I valori che compongono tale matrice sono valori codificati, che un'opportuna equazione permette di trasformare nei corrispondenti valori reali. Traducendo i valori codificati in valori reali, si ottiene il “piano sperimentale”.

La “matrice del modello” X , invece, è una matrice composta da tante righe quanti sono gli esperimenti e da tante colonne quanti sono i coefficienti da stimare. Da essa, si può calcolare la “matrice di dispersione” $(X' \cdot X)^{-1}$, cioè una matrice quadrata con tante righe e tante colonne quanti sono i coefficienti, che consente di valutare a priori la varianza dei coefficienti del modello. È possibile così scegliere un piano sperimentale che consenta di averne la stima migliore.

Nel presente lavoro di tesi, per l'ottimizzazione del metodo per l'analisi isotopica del piombo, sono stati utilizzati due diversi disegni sperimentali per la costruzione di modelli quadratici: il “*Central Composite Design*” e il “*Doehlert Design*”.

2.4.2 Central composite design

Il *Central Composite Design* (CCD) consente lo studio di k fattori a cinque livelli, codificati come $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$, con un numero di esperimenti pari a $2^k + 2k + n$, dove n è il numero di repliche del punto al centro del dominio sperimentale.

In particolare, in fase di ottimizzazione, è stato utilizzato il CCD “circoscritto”, in cui il valore codificato α corrisponde a \sqrt{k} . Per tre fattori, la matrice sperimentale è riportata in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 Matrice sperimentale di un Central Composite Design circoscritto per lo studio di tre fattori

X_1	X_2	X_3
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1
-1.73	0	0
1.73	0	0
0	-1.73	0
0	1.73	0
0	0	-1.73
0	0	1.73
0	0	0

Come precedentemente specificato, le terne di valori codificati delle variabili riportati su ciascuna riga della matrice identificano i punti del dominio sperimentale in cui vengono effettuati gli esperimenti. Nella rappresentazione grafica complessiva dei punti sperimentali del CCD circoscritto (Figura 2.9), si possono osservare:

- 2^k punti (in rosso), quindi otto, che coincidono con i vertici di un cubo;
- $2k$ punti (in verde), quindi sei, detti “a stella”, posti a distanza $k^{1/2}$ dal centro del cubo;
- Il punto al centro (in giallo), le cui n repliche eseguite sono importanti per stimare la varianza sperimentale e, quindi, la significatività dei coefficienti del modello.

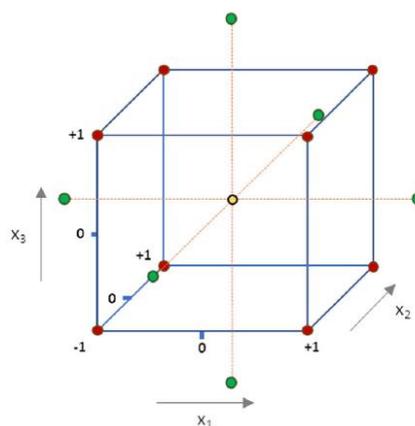


Figura 2.9 Punti sperimentali di un Central Composite Design circoscritto per lo studio di tre fattori

Il modello che è possibile costruire con l'applicazione di questo CCD è riportato nell'Equazione 2.11.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (2.11)$$

2.4.3 Doehlert Design

Nel *Doehlert Design*, il numero di livelli considerato non è lo stesso per tutte le variabili e il numero di esperimenti necessario per lo studio di k fattori è $k^2 + k + n$, dove n è il numero di repliche eseguite nel punto centrale. Una delle caratteristiche più interessanti di questo disegno sperimentale è quella di poter essere esteso in termini sia di fattori sia di livelli, semplicemente aggiungendo alcuni esperimenti a quelli già effettuati⁴⁶.

Quando si considerano due fattori, come nel caso dell'ottimizzazione effettuata durante l'attività di tesi svolta, uno viene investigato a cinque livelli mentre l'altro a tre. In generale, risulta possibile scegliere liberamente per quale variabile fissare il numero maggiore o minore di livelli; preferibilmente, però, si sceglie come fattore con cinque livelli quello che tra i due presenta l'effetto maggiore, in modo da massimizzare le informazioni ottenibili sul sistema⁴⁷.

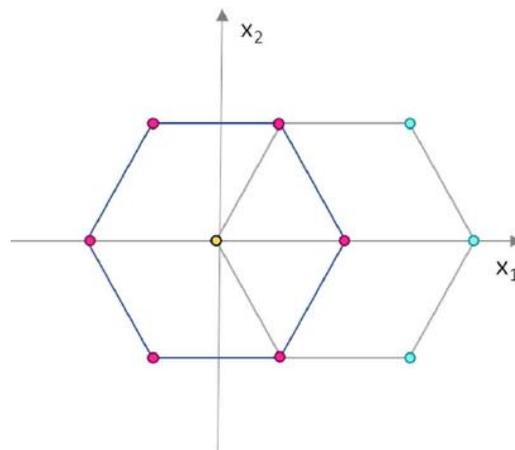


Figura 2.10 Punti sperimentali di un Doehlert Design per lo studio di due fattori

La matrice sperimentale per lo studio di due fattori è riportata in Tabella 2.2. In questo caso, come può essere osservato dalla rappresentazione grafica in Figura 2.10, il *Doehlert Design* consiste in un punto centrale e in sei punti sperimentali disposti a formare un esagono regolare.

Tabella 2.2 Matrice sperimentale di un Doehlert Design per lo studio di due fattori

X_1	X_2
0	0
1	0
0.5	0.866
-1	0
-0.5	-0.866
0.5	-0.866
-0.5	0.866

Il modello costruito, in questo caso, è il seguente:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (2.12)$$

2.4.4 Elaborazione dei dati

Per entrambi i disegni sperimentali, i coefficienti del modello sono stati stimati impiegando il *software* “CAT”⁴⁸, che effettua un’analisi di regressione lineare multipla utilizzando come punto di partenza una matrice ottenuta dall’aggiunta, alla matrice sperimentale, di una colonna contenente le risposte corrispondenti ai diversi esperimenti. Una volta stimati i coefficienti del modello, è possibile individuare i valori ottimali dei fattori minimizzando o massimizzando, a seconda dei casi, l’equazione che descrive il modello; in alternativa, questo può essere fatto sfruttando la visualizzazione grafica della risposta del modello.

In quest’ultimo caso, le condizioni ottimali possono essere individuate facendo riferimento sia al grafico delle isorisposte (anche detto *contour plot*) sia alla superficie di risposta (Figura 2.11); in entrambi i grafici, possono essere visualizzate solamente due variabili alla volta. Le variabili non riportate vengono fissate a un valore costante, opportunamente selezionato: se la variabile non ha un effetto significativo, viene scelto il valore codificato 0; se l’effetto è significativo, viene scelto il valore codificato che porta alla risposta ottimale⁴⁶.

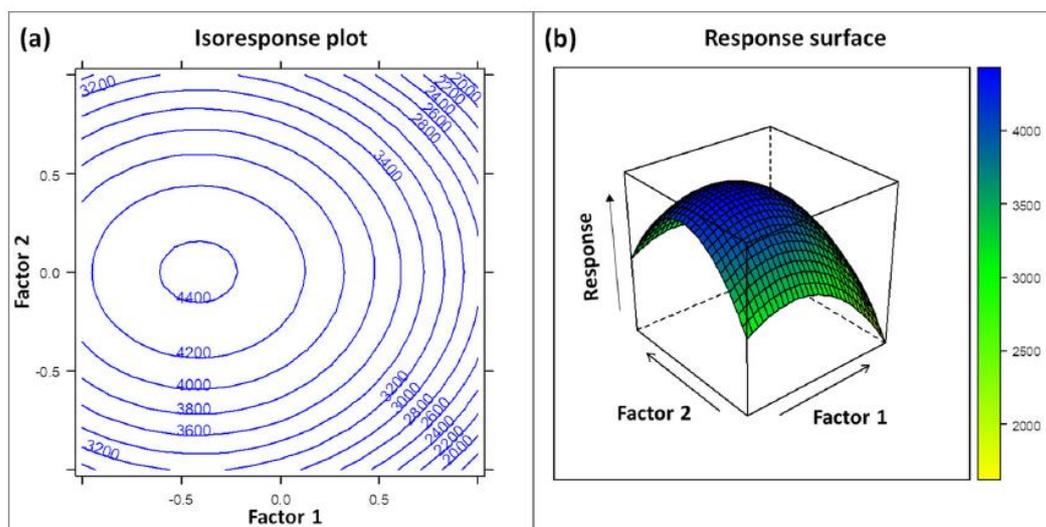


Figura 2.11 Esempio di un *contour plot* (a) e di una superficie di risposta tridimensionale corrispondente a un modello quadratico (b). La scala di colore indica il valore della risposta nella superficie 3D

Il *contour plot* è un grafico bidimensionale in cui, per due variabili selezionate, ciascuna linea rappresenta tutti i punti che mostrano la stessa risposta, il cui valore è solitamente riportato al di sopra della linea stessa. Questo grafico è utile per identificare le condizioni che portano alla risposta desiderata.

La superficie di risposta è un grafico tridimensionale in cui lungo gli assi x e y vengono poste due variabili selezionate, mentre lungo l'asse z la risposta. La superficie curva visualizzata nelle tre dimensioni permette di apprezzare il generale andamento del modello e di identificare graficamente le condizioni ottimali. Generalmente, è preferibile selezionare un massimo (o un minimo) posizionato in una zona "piatta" della superficie di risposta, in modo da garantire una risposta soddisfacente anche in presenza di piccole variazioni indesiderate delle condizioni ottimali⁴⁶.

3 STRUMENTAZIONE

Nel seguente capitolo verranno descritte la tecnica ICP-MS e le singole unità che costituiscono lo strumento, andando ad approfondire, in particolare, le tipologie di componenti presenti all'interno dello spettrometro impiegato nel presente lavoro di tesi.

3.1 ICP-MS

La spettrometria di massa atomica comprende diverse tecniche analitiche strumentali basate sulla generazione, il trasporto, la selezione e la rivelazione degli ioni atomici che si formano introducendo il campione in un'opportuna sorgente di ionizzazione. Come in tutte le tecniche di spettrometria di massa, gli ioni vengono selezionati in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z), dove la massa viene espressa in unità di massa atomica (amu) o *dalton* (Da).

Le tecniche di spettrometria di massa atomica si differenziano in base alla sorgente di ionizzazione, che può essere un plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), una scintilla (SS-MS), una scarica a bagliore (GD-MS), un fascio di ioni (SIMS) o una sorgente di ionizzazione termica (TIMS).

Tra queste, la ICP-MS costituisce ad oggi la tecnica analitica d'eccellenza per analisi elementari, consentendo la determinazione di oltre settanta elementi, e l'analisi isotopica, con elevata precisione, accuratezza e bassi limiti di rilevabilità (inferiori al ng/L)²⁹.

In uno spettrometro ICP-MS (Figura 3.1) si possono riconoscere sei principali unità:

- 1) Il sistema di introduzione del campione;
- 2) La sorgente;
- 3) L'interfaccia;
- 4) L'ottica ionica;
- 5) L'analizzatore di massa;
- 6) Il rivelatore.

In aggiunta, è generalmente presente anche una cella di reazione/collisione, posta tra l'ottica ionica e l'analizzatore di massa, come nel caso dello spettrometro impiegato durante il presente lavoro.

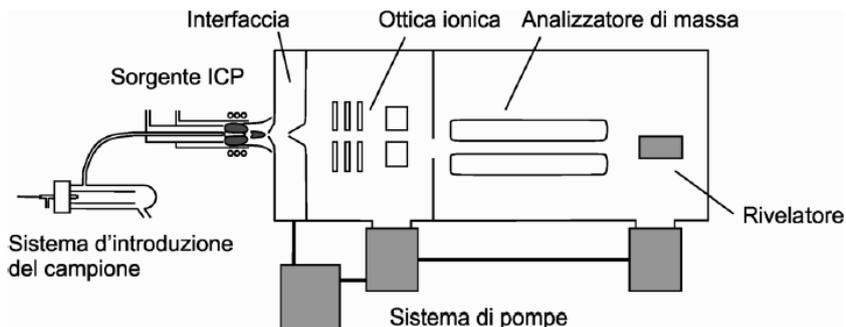


Figura 3.1 Schema di uno spettrometro di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

3.2 Sistema di introduzione del campione

L'introduzione del campione rappresenta la fase più critica della tecnica, in quanto le caratteristiche del segnale analitico dipendono in gran parte dalla qualità del sistema di introduzione, in particolare dalla sua efficienza e riproducibilità.

Tra i diversi sistemi possibili, quello impiegato durante questo lavoro di tesi è la nebulizzazione pneumatica, tipicamente utilizzata per l'analisi di soluzioni. Essa consiste nella disgregazione della massa liquida del campione in piccole goccioline, in seguito all'interazione con un gas di nebulizzazione (argon).

In generale, un sistema di nebulizzazione pneumatica (Figura 3.2) è costituito da una pompa peristaltica, un nebulizzatore pneumatico, una camera di nebulizzazione, un sistema di drenaggio e un tubo di raccordo.

La pompa peristaltica permette l'introduzione del campione ad un flusso costante, minimizzando l'influenza delle proprietà fisiche della soluzione (densità, viscosità) sulla velocità di aspirazione del campione. Inoltre, consente di ottimizzare i tempi di lavaggio e di aspirazione, riducendo le tempistiche di analisi, e favorisce il drenaggio dello scarico dalla camera di nebulizzazione.

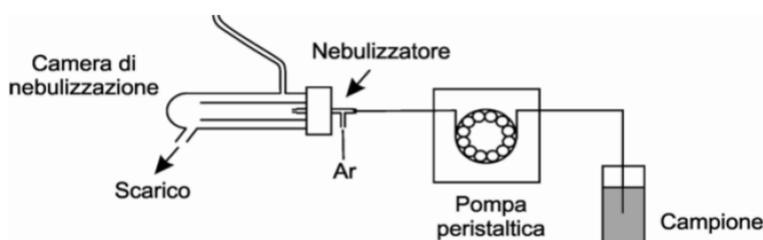


Figura 3.2 Sistema di nebulizzazione pneumatica

All'uscita dal nebulizzatore, il liquido viene convertito in un aerosol, ossia una miscela di gocce liquide di varie dimensioni e gas. Il gas di trasporto fluisce nel nebulizzatore con una velocità molto elevata e crea intorno al liquido una zona di bassa pressione che genera un flusso di soluzione. La bassa pressione e la drastica variazione di velocità causano la frammentazione

del liquido in goccioline di varie dimensioni: si ha la formazione del cosiddetto “nebulizzato” o “aerosol primario”, caratterizzato da particelle con dimensioni che variano da pochi μm a 100 μm .

Uno dei nebulizzatori pneumatici più frequentemente utilizzati è il “nebulizzatore a vetri concentrici”, anche noto come “nebulizzatore *Meinhard*®”. In questo tipo di nebulizzatore il flusso della soluzione e quello del gas sono coassiali e si ha una velocità tipica di aspirazione della soluzione di 1 mL min^{-1} , impiegando un flusso di argon di 1 L min^{-1} . Nonostante presenti una buona efficienza e un’ottima stabilità a lungo termine, il suo capillare è costituito da un’apertura ad anello molto piccola ($\text{Ø } 10\text{-}35 \mu\text{m}$) e può essere facilmente otturato da piccoli agglomerati nel caso in cui il campione contenga elevate percentuali di solidi disciolti. Inoltre, essendo di vetro, è fragile e soggetto a corrosione in presenza di acido fluoridrico.

La camera di nebulizzazione ha la funzione di selezionare, dall’aerosol primario proveniente dal nebulizzatore, le particelle più fini ($\text{Ø} < 10 \mu\text{m}$), che vengono quindi introdotte nella sorgente di atomizzazione/ionizzazione. Infatti, solo per tali particelle, i fenomeni di desolvatazione, vaporizzazione e dissociazione avvengono in maniera efficiente; le gocce di dimensioni maggiori collidono con le pareti della camera e vengono allontanate attraverso il tubo di scarico all’estremità della camera. L’aerosol risultante da questo processo è detto “aerosol terziario”.

La camera di nebulizzazione utilizzata durante il lavoro di tesi è una camera di nebulizzazione ciclonica (Figura 3.3): essa opera per forza centrifuga e seleziona le particelle più fini coinvolgendole in un moto vorticoso, mentre quelle più grandi collidono contro le pareti e vengono scaricate.

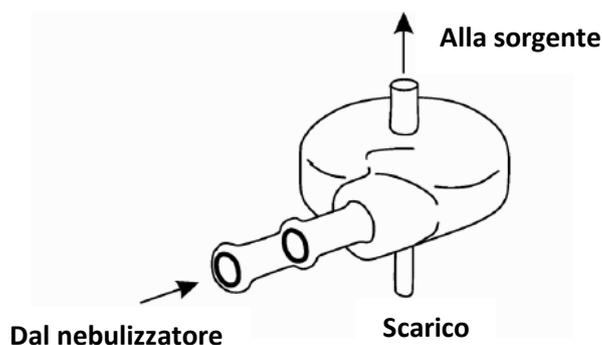


Figura 3.3 Camera di nebulizzazione ciclonica

Rispetto alle altre tipologie di camere, questa consente di ottenere velocità di trasporto di solvente e analita maggiori, segnali più intensi, limiti di rilevabilità minori, precisione maggiore ed è meno sensibile agli effetti matrice. Inoltre, presenta un volume minore, fattore che riduce il tempo necessario per rimuovere tutto il campione prima di introdurre quello successivo (tempo di *wash out*). L’eccesso di campione viene scaricato mediante un opportuno sistema di drenaggio, il quale fornisce la contropressione necessaria a spingere il gas di trasporto con

l'aerosol del campione a passare nell'iniettore della torcia e quindi nella sorgente. Infine, il sistema di nebulizzazione è collegato alla sorgente a plasma da un tubo di raccordo.

Per la nebulizzazione pneumatica, tuttavia, l'efficienza totale di introduzione del campione è piuttosto bassa e si aggira intorno all'1-5%⁴⁹.

3.3 Sorgente a plasma

La sorgente a plasma accoppiato induttivamente costituisce sia il sistema di atomizzazione sia il sistema di ionizzazione e, negli spettrometri ICP-MS, è posta in configurazione assiale, a 10-20 mm dall'interfaccia. Grazie alla maggiore stabilità e ai minori effetti matrice, le sorgenti a plasma garantiscono prestazioni nettamente superiori rispetto ad altre tipologie di sorgenti, quali fiamme e scariche elettriche.

Con il termine "plasma" si fa riferimento a un gas parzialmente ionizzato, contenente atomi, molecole, ioni, sia allo stato fondamentale che allo stato eccitato, ed elettroni liberi. Se si prende in considerazione un generico analita M, le specie più rilevanti presenti in un plasma ad argon sono: atomi di analita allo stato fondamentale (M) ed eccitato (M_i e M_k), ioni di analita allo stato fondamentale (M^+) ed eccitato (M_i^+ e M_k^+), elettroni liberi (e), atomi di argon allo stato fondamentale (Ar) e metastabile (Ar_m) e ioni argon (Ar^+). Quando due di queste particelle si avvicinano reciprocamente, esse interagiscono, dando luogo a collisioni anelastiche: parte dell'energia cinetica di una particella è trasferita alla seconda, causandone l'eccitazione o la ionizzazione. L'energia immagazzinata in uno stato eccitato può quindi essere trasformata nuovamente in energia cinetica o rilasciata sotto forma di radiazione elettromagnetica continua o quantizzata (hv).

La scarica del plasma accoppiato induttivamente viene realizzata utilizzando la torcia illustrata in Figura 3.4.

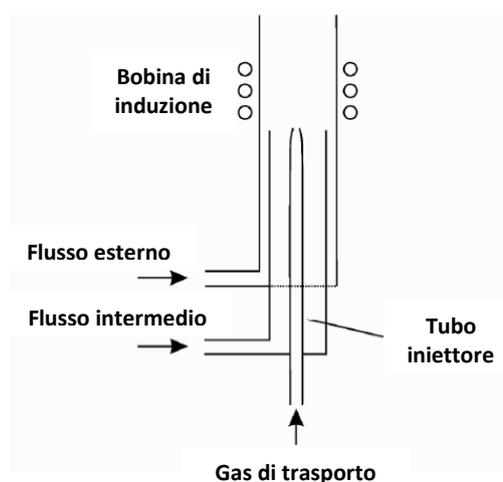


Figura 3.4 Torcia ICP

La torcia ICP è costituita da tre tubi concentrici, solitamente in quarzo, in cui fluiscono il gas e l'aerosol. Tra il tubo esterno e quello intermedio, scorre il gas che alimenta il plasma, generalmente argon. Tale flusso di gas ($7-15 \text{ L min}^{-1}$), chiamato "principale" o "esterno", ha

anche la funzione di evitare il contatto diretto tra il plasma, che raggiunge la temperatura di 10000 K, e le pareti della torcia. Data la vicinanza tra i due tubi più esterni, in tale zona il gas fluisce ad elevata velocità, scorrendo tangenzialmente al tubo intermedio con un moto a spirale. Il flusso di gas ($1-3 \text{ L min}^{-1}$) che scorre tra il tubo centrale e quello interno è detto “intermedio” o “ausiliario” e svolge due funzioni: in presenza di solventi organici, riduce la formazione di particelle carboniose sulla punta del tubo iniettore mentre, nel caso di soluzioni acquose, facilita l’introduzione dell’aerosol. Il tubo più interno è chiamato “iniettore” e al suo interno scorre il “gas di trasporto” o “di nebulizzazione”, che trasporta il campione sotto forma di aerosol nella sorgente. A causa del ridotto diametro dell’iniettore (2-3 mm), la velocità del gas è tale che esso riesce ad attraversare il plasma anche a flussi inferiori a 1 L min^{-1} . Il diametro influenza il tempo di residenza dell’aerosol all’interno della sorgente e, di conseguenza, l’efficienza di atomizzazione e ionizzazione.

Intorno all’estremità superiore della torcia è avvolta una bobina di induzione raffreddata ad acqua ed alimentata da un generatore di radiofrequenze (RF), dispositivo che fornisce la potenza necessaria per mantenere il plasma (700-1500 W). Quando la radiofrequenza viene applicata alla bobina di induzione, una corrente alternata fluisce all’interno della bobina stessa, con una frequenza corrispondente alla frequenza del generatore. L’oscillazione RF della corrente nella bobina genera un intenso campo magnetico oscillante, che, a sua volta, induce un campo elettrico in corrispondenza dell’estremità della torcia. In presenza di un flusso di argon all’interno della torcia, si genera una scintilla che provoca la ionizzazione di alcuni atomi di argon, con formazione di elettroni liberi. Questi, accelerati dalle forze del campo magnetico indotto, generano delle correnti circolari ad alta frequenza. Il trasferimento di energia dal generatore di RF agli elettroni è chiamato “accoppiamento induttivo”. Gli elettroni ad elevata energia così prodotti collidono a loro volta con altri atomi di argon, provocandone la ionizzazione e generando altri elettroni: finché viene mantenuto il flusso di gas, si innesca un processo a catena che dissocia continuamente gli atomi di argon in cationi ed elettroni, dando origine ad un plasma che si autoalimenta. Il processo continua fin tanto che l’accoppiamento induttivo permette di trasferire energia dalla bobina al plasma.

Le sorgenti a plasma accoppiato induttivamente sono quindi caratterizzate da un’elevata temperatura (6000-8000 K), un ambiente chimicamente inerte (argon), un elevato tempo di residenza dell’analita (circa 2 ms) e una minima influenza dell’aerosol sul trasferimento di energia. La combinazione di queste proprietà determina la capacità di atomizzare, ionizzare ed eccitare un gran numero di elementi in modo efficiente e riproducibile, in particolare i metalli, e la possibilità di eliminare o ridurre le interferenze chimiche.

3.4 Interfaccia

L’interfaccia ha lo scopo di trasportare gli ioni dalla sorgente ICP, che opera a pressione atmosferica, allo spettrometro di massa, che lavora in alto vuoto (10^{-6} torr). Tale trasmissione

deve avvenire in maniera efficiente (elevata sensibilità) e consistente (senza alterazioni significative delle proprietà degli ioni).

Generalmente, l'interfaccia è costituita da due coni metallici con un piccolo orifizio sull'estremità, posti in un opportuno alloggiamento all'interno del quale viene creato, mediante una pompa meccanica, un vuoto di circa 2 torr (Figura 3.5).

Il primo cono, rivolto verso la sorgente ICP, è noto come "*sampler*" e presenta un orifizio avente un diametro di 0.8-1.2 mm. Il secondo, detto cono "*skimmer*", è caratterizzato da un orifizio di diametro inferiore (0.4-0.8 mm) e un angolo più acuto. La parte apicale dei coni è generalmente realizzata in nickel, ma può essere anche costituita da platino, materiale più resistente alla corrosione. Invece, il corpo dei coni ed il loro alloggiamento sono costituiti da materiali che dissipano facilmente il calore, come rame o alluminio, e vengono raffreddati ad acqua.

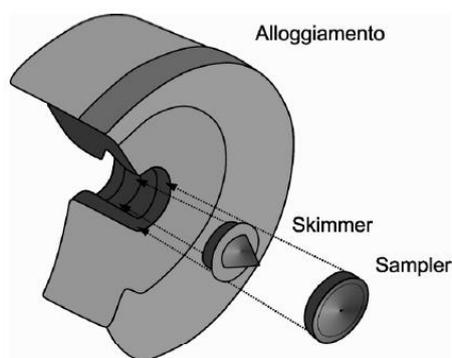


Figura 3.5 *Interfaccia ICP-MS*

Quando attraversa l'interfaccia, il fascio ionico subisce una rapida espansione come conseguenza della riduzione della pressione da 760 torr (pressione ambiente) a circa 10^{-4} torr nella regione dell'ottica ionica. Se il potenziale del plasma è mantenuto nullo, tale processo è governato dalla dinamica di espansione di un gas e non dall'elettrodinamica: la lunghezza di Debye (distanza al di sotto della quale gli ioni esercitano una reciproca influenza) è, infatti, inferiore (10^{-3} - 10^{-4} mm) al diametro degli orifizi dei coni. La distribuzione delle energie cinetiche degli ioni viene perciò mantenuta al loro passaggio attraverso l'interfaccia.

L'efficienza di trasporto degli ioni attraverso l'interfaccia è intorno all'1%, vale a dire che ogni cento ioni prodotti nella sorgente ICP soltanto uno attraversa il cono skimmer²⁹.

In strumentazioni più recenti, oltre ai due coni *sampler* e *skimmer*, è stato introdotto anche un terzo cono, denominato "*hyper skimmer*". Poiché la riduzione della pressione tra la regione della torcia ICP e quella del quadrupolo analizzatore avviene con maggiore gradualità, cioè in tre step anziché due, il fascio ionico in uscita dall'interfaccia risulta essere significativamente meno divergente che nei tradizionali sistemi "a due coni" (Figura 3.6). Questo fa sì che le convenzionali lenti ioniche possano essere completamente eliminate dalla strumentazione, consentendo di ottenere diversi vantaggi, tra cui una maggiore trasmissione ionica, una migliore stabilità a lungo termine e un più semplice mantenimento dello strumento⁵⁰.

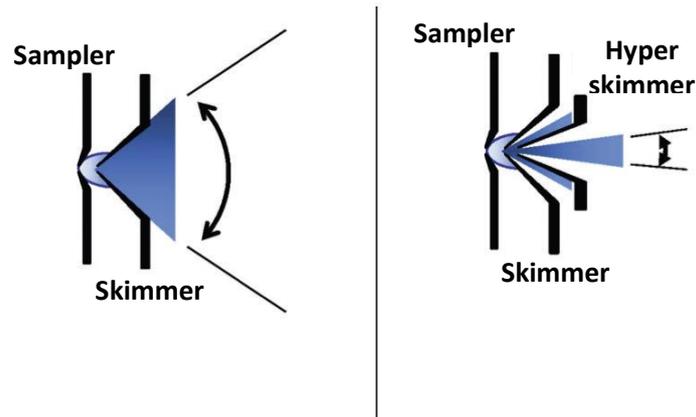


Figura 3.6 Divergenza del fascio ionico in un tradizionale sistema “a due coni” (a sinistra) e nell’innovativo sistema “a tre coni” (a destra)

3.5 Ottica ionica

L’ottica ionica, posizionata tra l’interfaccia e l’analizzatore di massa, è costituita da diversi componenti (barre, anelli o cilindri metallici), ai quali viene applicato un opportuno potenziale, e ha due funzioni principali: collimare il fascio ionico e rimuovere le specie neutre.

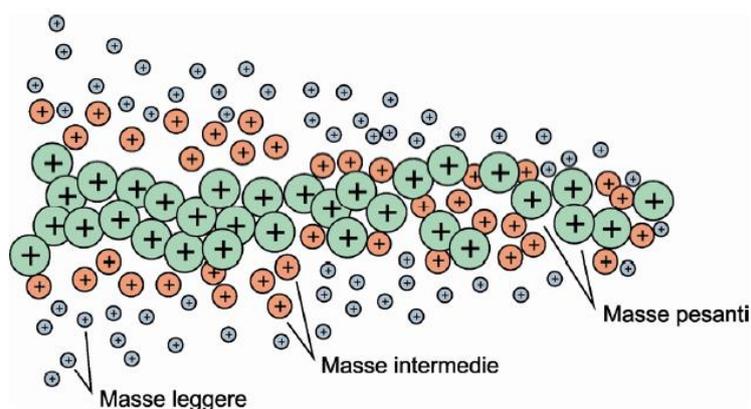


Figura 3.7 Rappresentazione dell’“effetto spazio-carica”

Infatti, l’espansione del fascio ionico in uscita dal cono *skimmer*, conseguente alla drastica diminuzione di pressione, determina la diffusione degli elettroni e la formazione di un fascio di ioni carichi positivamente. Questi, venendosi a trovare vicini ed essendo caratterizzati da cariche dello stesso segno, tenderanno a respingersi in modo dipendente dalla loro energia cinetica e dalla loro massa: gli ioni aventi massa elevata domineranno il centro del fascio ionico, forzando gli ioni più leggeri verso l’esterno (Figura 3.7). Tale fenomeno prende il nome di “effetto spazio-carica”. L’applicazione di un potenziale positivo ad una o più lenti ioniche consente di limitare tale effetto riportando gli ioni più leggeri verso il centro del fascio ionico e massimizzandone la trasmissione.

La seconda funzione dell’ottica ionica consiste nella rimozione delle specie neutre (atomi e fotoni) per evitare che esse giungano all’analizzatore di massa e al rivelatore, causando un

innalzamento del fondo e un conseguente peggioramento dei limiti di rilevabilità e della precisione.

Una tipologia innovativa di ottica ionica è rappresentata dalla componente denominata *Quadrupole Ion Deflector* (QID), un quadrupolo le cui barre sono posizionate perpendicolarmente rispetto alla direzione del fascio ionico. L'applicazione di opportuni potenziali attrattivi e repulsivi alle barre consente di trasmettere con elevata efficienza gli ioni facendogli compiere una traiettoria di 90°, mentre atomi neutri e fotoni, su cui i voltaggi non hanno effetto, vengono allontanati (Figura 3.8).

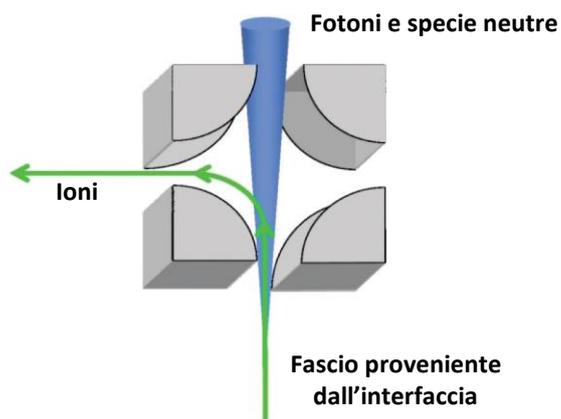


Figura 3.8 Rappresentazione del quadrupole ion deflector (QID)

Sistemi più recenti, come quello appena descritto, hanno sostituito le ottiche ioniche utilizzate in precedenza, garantendo una maggiore trasmissione degli ioni all'interno dello spettrometro di massa, con un fondo inferiore a 1 cps. Tuttavia, l'efficienza di trasporto dall'uscita del cono skimmer fino al rivelatore risulta minore del 1%. Perciò l'efficienza complessiva di trasporto degli ioni prodotti nella sorgente ICP è inferiore allo 0.01%.

3.6 Cella di reazione/collisione

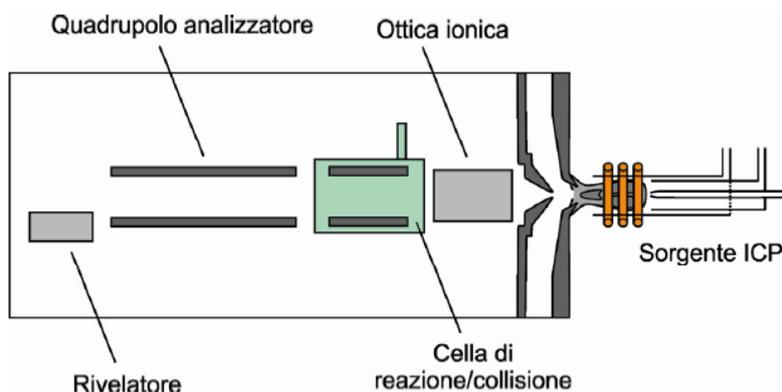


Figura 3.9 Schema di un ICP-MS con cella di reazione/collisione

La tecnologia della cella di reazione/collisione (CRC) è stata sviluppata alla fine degli anni '90 allo scopo di ridurre le interferenze poliatomiche negli strumenti equipaggiati con analizzatore a quadrupolo. Infatti, poiché caratterizzato da una bassa risoluzione, questo

analizzatore non è in grado di distinguere ioni aventi la stessa massa nominale e, quindi, di separare l'analita da diverse specie interferenti che si possono originare nella sorgente a plasma, anche in presenza di matrici semplici (come H₂O, HCl).

La cella di reazione/collisione (Figura 3.9), situata tra l'ottica ionica e il quadrupolo analizzatore, è costituita da un multipolo (quadrupolo, esapolo o ottapolo) pressurizzato con un opportuno gas, detto gas di reazione o di collisione. Questo, interagendo con le specie ioniche in arrivo dall'interfaccia, consente di trasmettere in modo selettivo all'analizzatore a quadrupolo gli ioni dell'analita, mentre le specie poliatomiche vengono rimosse o trasformate in specie non interferenti.

Tradizionalmente, esistono due tipologie di celle: celle di collisione o celle di reazione, differenti per il tipo di multipolo impiegato e per i meccanismi fondamentali che hanno luogo al loro interno.

La cella di collisione è costituita da un esapolo o un ottapolo operante come collimatore di fascio ionico in modalità "RF-only" ed è pressurizzata con un gas a bassa reattività (es. He, Xe, H₂), per via dell'incapacità di tale multipolo di controllare adeguatamente le reazioni secondarie. La distinzione degli ioni dell'analita dalle specie interferenti avviene principalmente mediante un meccanismo di frammentazione collisionale (CID) o di discriminazione di energia cinetica (*Kinetic Energy Discrimination*, KED). Quest'ultima viene realizzata mediante l'applicazione di una barriera di potenziale tra l'uscita del multipolo della cella e l'entrata dell'analizzatore quadrupolo. È possibile così distinguere gli ioni prodotti dalle collisioni e gli ioni dell'analita sulla base della diversa energia cinetica: i primi, infatti, non possiedono l'energia cinetica necessaria per superare la barriera di potenziale, a differenza degli ioni dell'analita che hanno energia maggiore.

Il secondo tipo di cella è noto come cella di reazione dinamica (DRC). Essa è costituita da un quadrupolo e impiega gas quali ammoniaca, metano e ossigeno, che sfruttano la loro elevata reattività per reagire con la specie interferente e trasformarla in una specie neutra o in ioni caratterizzati da massa diversa, perciò non più in grado di interferire nella determinazione dell'analita. In questo caso, quindi, la discriminazione viene effettuata in base alla diversa massa degli ioni e non, come nella cella di collisione, per energia cinetica.

Recentemente, è stata inoltre sviluppata la "tecnologia a cella universale" (*Universal Cell Technology*, UCT). In questo caso, lo strumento è equipaggiato con una cella di reazione/collisione che rende possibile operare in tre diverse modalità:

- "Standard mode";
- "KED mode";
- "DRC mode".

Quando le analisi vengono effettuate in modalità standard, all'interno della cella non viene introdotto alcun gas: questa viene svuotata nella regione ad alto vuoto del quadrupolo analizzatore attraverso un'apertura addizionale che agisce da meccanismo di sfiato. Invece,

quando si lavora in modalità KED o DRC, l'apertura viene chiusa e la camera pressurizzata, rispettivamente, con un gas inerte o con un gas di reazione.

3.7 Analizzatore di massa

L'analizzatore di massa ha il compito di separare gli ioni emergenti dall'ottica ionica in funzione del loro rapporto massa/carica. Esso è posto tra la cella di reazione/collisione ed il rivelatore e viene mantenuto ad una pressione di circa 10^{-6} torr, mediante una pompa turbomolecolare.

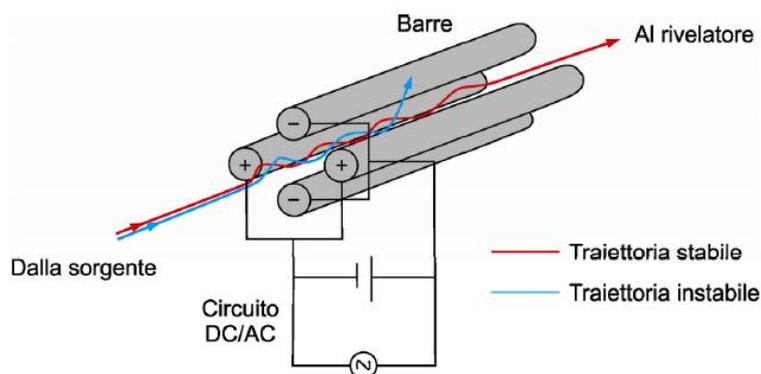


Figura 3.10 Analizzatore di massa a quadrupolo

Il quadrupolo, di cui è equipaggiato lo strumento ICP-MS impiegato in questo lavoro di tesi, seleziona ioni aventi diverso rapporto massa/carica sfruttando la loro diversa stabilità all'interno di un campo elettrico quadrupolare a radiofrequenza.

Un quadrupolo (chiamato anche “filtro” o “selettore di massa a quadrupolo”) è costituito da quattro barre metalliche cilindriche o iperboliche, generalmente realizzate in acciaio inox, molibdeno o ceramica rivestita in oro e aventi uguale lunghezza (circa 15-20 cm) e diametro (circa 1 cm)⁵¹. Le barre sono connesse con un opportuno circuito DC/AC (corrente continua/alternata): due barre opposte vengono collegate al polo positivo di un generatore di corrente continua, a potenziale variabile, mentre le altre due al polo negativo. Inoltre, viene applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza, con uno sfasamento tra le coppie di 180° (Figura 3.10).

Per comprendere il funzionamento di un quadrupolo, occorre considerare l'effetto del potenziale continuo e alternato sulla traiettoria degli ioni positivi che percorrono il canale tra le barre. In particolare:

- La coppia di barre collegate con il polo positivo del generatore di potenziale continuo si comporta come un “filtro di massa passa-alto”, in quanto favorisce il passaggio attraverso il quadrupolo degli ioni più pesanti e porta gli ioni a masse minori a collidere contro le barre stesse e a essere scaricati;
- La coppia di barre collegate con il polo negativo del generatore di potenziale continuo si comporta come un “filtro di massa passa-basso”, poiché permette la trasmissione

degli ioni a massa minore mentre porta gli ioni più pesanti ad essere neutralizzati per collisione contro le barre.

Per percorrere tutto il quadrupolo senza scontrare le barre e, quindi, essere rivelato, uno ione, deve essere sufficientemente pesante da non essere eliminato dal “filtro passa-alto” e sufficientemente leggero da non essere rimosso dal “filtro passa-basso”. La sovrapposizione dei due filtri, quindi, permette di ottenere l’intervallo di massa per cui uno ione può attraversare il quadrupolo (Figura 3.11): variando opportunamente i potenziali di corrente continua e alternata, è possibile selezionare gli ioni con un rapporto massa/carica tale da soddisfare la condizione di stabilità ed emergere dal quadrupolo²⁹.

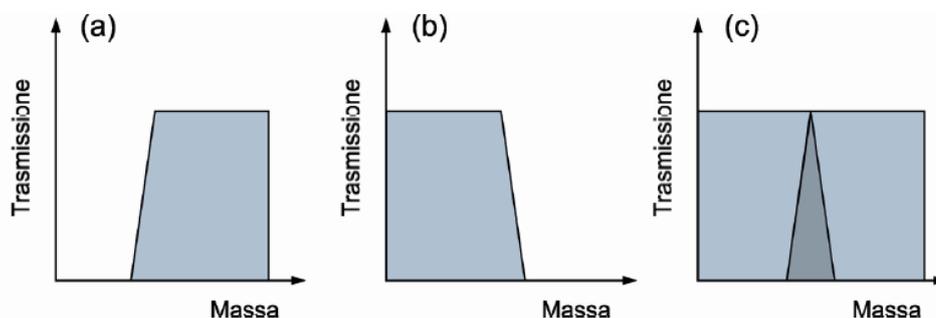


Figura 3.11 *Trasmissione in funzione della massa per un filtro a quadrupolo. (a) effetto delle barre positive; (b) effetto delle barre negative; (c) effetto combinato*

Il tempo trascorso dall’analizzatore di massa su un singolo rapporto m/z è chiamato “tempo di permanenza” (*dwelt time*), mentre il tempo richiesto per passare da m/z a $m/z-1$ è detto “tempo di assestamento” (*settling time*). Per aumentare la correlazione temporale tra gli isotopi di interesse e, quindi, migliorare la precisione interna, è importante ridurre il tempo di permanenza⁵²⁻⁵⁴.

Teoricamente, la risoluzione di un quadrupolo può variare da 0.3 a 3.0 amu; tuttavia, un miglioramento della risoluzione comporta sempre una diminuzione della sensibilità. Per questo motivo, per la maggior parte delle applicazioni, si opera con una risoluzione di 0.7-1.0 amu, corrispondente, nell’ambito della spettrometria di massa atomica, ad un potere risolvete di circa 300. Un selettore di massa a quadrupolo è quindi in grado di separare due ioni solo se questi hanno diversa massa nominale, definita come la massa dell’isotopo più abbondante approssimata all’unità di massa atomica. È pertanto possibile che si verifichino delle interferenze isobariche, ossia interferenze dovute alla presenza di elementi che hanno la stessa massa nominale dell’analita e che, non venendo eliminati, possono portare ad un errore di sovrastima.

Per quanto riguarda la velocità di scansione, il filtro a quadrupolo consente di effettuare scansioni molto rapide (fino a 3000 amu s^{-1}), risultando così adatto all’acquisizione di rapidi segnali transienti e analisi multi-elementari²⁹.

3.8 Rivelatore

La funzione di un rivelatore di ioni è quella di quantificare gli ioni in arrivo dall'analizzatore di massa e risalire così alla concentrazione dell'analita in esame. Questo deve essere, in generale, caratterizzato da elevata sensibilità, elevato rapporto segnale/rumore, rapidità di risposta, indipendenza della risposta dalla massa ed ampio intervallo di linearità.

I rivelatori impiegati nella tecnica ICP-MS possono essere classificati in tre categorie: rivelatori digitali, rivelatori analogici e rivelatori a doppio stadio.

I più importanti rivelatori digitali sono il moltiplicatore di elettroni a dinodo continuo e il moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto. Essendo entrambi basati sullo stesso principio di funzionamento, verrà di seguito riportata solamente la descrizione del moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto.

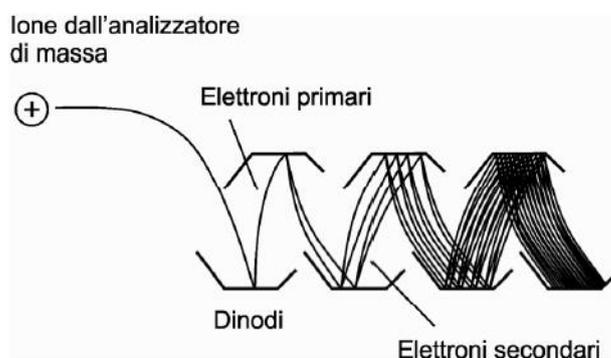


Figura 3.12 Moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto

Il moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto (Figura 3.12) utilizza una serie di dinodi (tipicamente 12-24), realizzati con metalli stratificati e con una conformazione curva che permette di focalizzare sul dinodo successivo gli elettroni che si producono in fase di rivelazione. A ciascun dinodo è applicato un opportuno potenziale, passando da valori negativi (circa -3 kV) in corrispondenza di quello più vicino all'apertura fino ad arrivare a un collettore, posto a terra.

Gli ioni emergenti dall'analizzatore di massa vengono diretti verso il rivelatore dove, attratti dal potenziale negativo del primo dinodo, impattano sulla sua superficie e determinano la produzione di uno o più elettroni, detti "primari". Questi, essendo attratti dal potenziale più positivo del dinodo successivo, sono accelerati e, collidendo nuovamente, producono altri elettroni, chiamati "secondari". Il processo si ripete un certo numero di volte, determinando una moltiplicazione di elettroni e un'amplificazione complessiva del segnale ionico iniziale di un fattore circa 10^7 - 10^8 . Una volta giunti al termine del rivelatore, gli elettroni prodotti vengono diretti sulla superficie di un elettrodo collettore e il risultante impulso viene acquisito ed elaborato dal sistema elettronico, che ne permette la quantificazione.

Per via dei materiali utilizzati e della diversa modalità di generazione degli ioni, quest'ultimo rivelatore presenta una sensibilità maggiore del moltiplicatore di elettroni a dinodo continuo⁵⁵. Inoltre, il rumore di fondo è basso, soprattutto se il moltiplicatore è posto fuori asse

rispetto alla traiettoria degli ioni. Il tempo morto del rivelatore (30-50 ms) determina un segnale massimo rilevabile pari a 10^6 ioni s^{-1} , valore oltre al quale occorre impiegare un sistema di rivelazione analogico.

Un rivelatore analogico di ioni è generalmente costituito da un collettore metallico (coppa di Faraday), connesso con un amplificatore DC. Il segnale analogico viene quindi convertito in digitale e gestito dal sistema di acquisizione dello spettrometro. Tale dispositivo è in grado di misurare correnti da 10^{-15} a 10^{-10} A, corrispondenti ad un intervallo di segnale da 10^4 a 10^9 ioni s^{-1} , maggiori rispetto a quelli massimi rilevabili da un rivelatore digitale. Essendo caratterizzato da una bassa sensibilità, questo rivelatore viene generalmente impiegato nei sistemi simultanei, caratterizzati dalla presenza di più collettori, che permettono la misura di rapporti isotopici con precisione elevata. Infatti, con un singolo rivelatore, l'incertezza del rapporto isotopico è limitata dalla stabilità della produzione degli ioni nella sorgente e della trasmissione degli ioni attraverso il sistema dell'ottica ionica. Al contrario, l'utilizzo di più collettori per raccogliere simultaneamente la corrente ionica degli isotopi di interesse fa sì che qualsiasi cambiamento nelle condizioni della sorgente influenzi tutti gli ioni nello stesso modo e abbia quindi un impatto minimo sulla determinazione dei rapporti delle correnti ioniche misurate²⁶.

Infine, i rivelatori a doppio stadio, come quello di cui è dotato lo strumento utilizzato per il presente lavoro di tesi, sono analoghi al moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto, ma il segnale viene acquisito in due punti: al centro (segnale analogico) e all'estremità (segnale digitale) della catena di dinodi. Il sistema opera automaticamente, per cui, se il segnale misurato nel punto centrale è al di sopra di una certa soglia, esso viene acquisito in modalità analogica, mentre se è al di sotto di tale valore, esso continua il suo processo di amplificazione e viene acquisito in modalità digitale. In questo modo è possibile misurare segnali variabili da 0.1 ioni s^{-1} a 10^9 ioni s^{-1} , rendendo il sistema di acquisizione adatto all'analisi elementare in un ampio intervallo di concentrazione²⁹.

4 MATERIALI E METODI

Nel seguente capitolo verranno innanzitutto riportati i dettagli relativi al campionamento e tutti gli accorgimenti necessari a limitare, durante le diverse fasi della procedura analitica, il problema della contaminazione. Verranno, successivamente, specificate le più importanti caratteristiche delle strumentazioni e le condizioni operative utilizzate. Infine, verranno descritte le procedure analitiche di preparazione dei campioni di particolato atmosferico e quelle per l'analisi del Pb e dell'Al.

4.1 Campioni

I campioni di particolato atmosferico analizzati per questo lavoro di tesi sono stati raccolti nell'ambito del *Programma di Ricerche in Artico* (PRA). Nello specifico, il campionamento del PM₁₀ (particelle con diametro aerodinamico inferiore a 10 µm) è stato effettuato in un periodo compreso tra ottobre 2018 e novembre 2020 a Ny-Ålesund (Isole Svalbard), con una risoluzione temporale di 7 giorni. Il campionatore utilizzato, un TCR Tecora (Monza) ECHO PM, è posizionato sul tetto dell'osservatorio Gruvebadet (GVB) (latitudine 78° 918' N, longitudine 11° 895' E) e consente di raccogliere il particolato atmosferico su filtri a membrana in PTFE idrofilo da 90 mm (H100A090C, Advantec MFS, Dublino, CA, USA), operando ad una portata costante di 200 L/min. L'efficienza del filtro è > 99% per particelle di 0.3 µm.

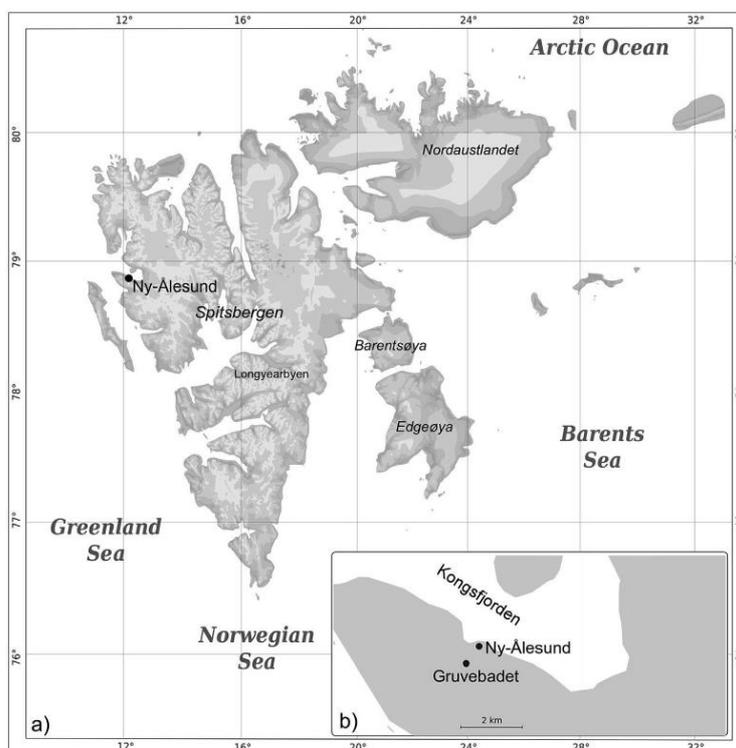


Figura 4.1 a) Isole Svalbard e Ny-Ålesund b) Stazione di campionamento (GVB)⁵⁶

L'osservatorio GVB è situato circa 800 m a sud-ovest rispetto al villaggio di Ny-Ålesund, in un'area incontaminata (Figura 4.1); qui, le attività antropiche (tra cui, per esempio, il transito di motoslitte) sono proibite entro un raggio di 500 m dal sito di campionamento. Per la

particolare orografia del Kongsfjorden, i venti dominanti soffiano da nord-ovest a sud-est, impedendo alle masse d'aria provenienti da Ny-Ålesund di raggiungere e influenzare il sito di campionamento⁵⁷. Inoltre, un sistema *meteo-trigger* disattiva i dispositivi di campionamento quando il vento è assente (< 0.5 m/s) o quando questo proviene dal villaggio^{21,56}. Per questo insieme di fattori, la contaminazione dei campioni da parte delle emissioni antropiche locali può essere considerata trascurabile.

Dopo il campionamento, i filtri sono stati posti in capsule di Petri in polistirene, sigillati in sacchetti di polietilene e conservati alla temperatura di -20 °C fino al momento dell'analisi.

4.2 Contaminazione

La contaminazione, che può interessare tutte le fasi del procedimento analitico (campionamento, conservazione e preparazione del campione, analisi strumentale), costituisce una delle principali cause di errore sistematico. Quando, per esempio, il contenitore con cui il campione viene a contatto rilascia elementi dalla superficie (contaminazione positiva), l'errore viene commesso in termini di sovrastima dell'analita. Al contrario, quando si verifica adsorbimento da parte della superficie del contenitore (contaminazione negativa), l'analita viene sottostimato. L'entità dell'errore è tanto più grande quanto minore è la concentrazione dell'analita. Per questo motivo, per i campioni provenienti dalle regioni polari, in cui gli analiti di interesse si trovano tipicamente a livello di tracce e ultra-tracce, risulta fondamentale adottare, in ogni fase della procedura analitica, delle specifiche misure che consentano di ridurre al minimo il problema della contaminazione.

A questo scopo, per il campionamento e la conservazione del campione, vengono generalmente utilizzati materiali polimerici inerti come Teflon[®], policarbonato, polietilene o polipropilene. In ogni caso è necessario che i contenitori prescelti siano decontaminati prima dell'utilizzo; questo viene generalmente realizzato trattandoli con HNO₃ diluito, seguito da ripetuti risciacqui con H₂O deionizzata⁵⁸.

Durante la fase di preparazione del campione, è fondamentale utilizzare reattivi a elevato grado di purezza (Suprapur[®], Ultrapur[®]) e operare in un ambiente di lavoro il più possibile "pulito". Ciò viene ottenuto, per esempio, attraverso l'impiego di una cappa a flusso laminare, un particolare tipo di cappa che, grazie al passaggio forzato dell'aria attraverso un opportuno filtro, permette di evitare la contaminazione da parte delle particelle pulviscolari in essa presenti. Nello specifico, i campioni interessati dal presente lavoro di tesi sono stati preparati lavorando con una cappa a flusso laminare PBI Miniflo (Figura 4.2). Questa prevede che l'aria aspirata dall'ambiente passi attraverso un pre-filtro, in grado di trattenere le macro-particelle, e successivamente attraverso il filtro principale; l'aria filtrata allontana i contaminanti attraverso l'apertura frontale della cappa, producendo così una zona di lavoro protetta. La purificazione dell'aria all'interno della cappa viene ottenuta attraverso l'utilizzo di un filtro HEPA (*High Efficiency Particulate Air*): esso è in grado di trattenere la quasi totalità di particelle (circa il 99.999%) con diametro uguale o inferiore a 0.3 µm presenti nel flusso d'aria che lo attraversa⁵⁹.

In ogni caso, la possibile contaminazione nella preparazione dei campioni viene valutata e corretta attraverso l'analisi di campioni di bianco, preparati e analizzati seguendo le stesse procedure utilizzate per i campioni.



Figura 4.2 *Cappa a flusso laminare*

4.3 Materiali e reagenti

Per il campionamento e la preparazione dei campioni sono stati utilizzati materiali in plastica, in particolare polipropilene (PP), e ceramica. Infatti, quando gli analiti di interesse sono elementi metallici, come nel caso di questo lavoro, è fondamentale evitare l'impiego di materiali metallici e vetro che porterebbero, rispettivamente, a contaminazione positiva (per rilascio) e negativa (per adsorbimento).

4.3.1 Reagenti

Per le procedure di pulizia e la preparazione dei campioni, dei bianchi e delle soluzioni standard è stata impiegata acqua ultrapura, ottenuta tramite il sistema a scambio ionico Milli Q (Element A10, Millipore) alimentato da un sistema ad osmosi inversa (Elix 3, Millipore).

Inoltre, sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- Acido nitrico HNO_3 67-69%, Suprapur[®] e Ultrapur[®] (VWR Chemicals);
- Perossido di idrogeno H_2O_2 30%, Suprapur[®] (Sigma-Aldrich);
- Acido borico H_3BO_3 , Suprapur[®].

4.3.2 Materiali di riferimento certificati

Per valutare la qualità dei risultati ottenuti, in termini di efficienza di recupero, accuratezza e precisione, sono stati utilizzati diversi materiali standard di riferimento (*Standard*

Reference Material, SRM) e materiali di riferimento certificati (Certified Reference Material, CRM). In particolare:

- Il materiale di riferimento certificato BCR-414 (plankton marino), prodotto da IRMM EU (*Institute for Reference Materials and Measurements* della Commissione Europea), è stato utilizzato per valutare l'efficienza della mineralizzazione dei filtri di particolato atmosferico. La concentrazione certificata di piombo è $3.97 \pm 0.19 \mu\text{g/g}^{60}$.
- Lo standard di riferimento SRM 981 (filo di piombo), prodotto dal NIST (*National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, USA), è stato impiegato per l'ottimizzazione dei parametri strumentali, per la correzione del *mass bias* e per la determinazione del tempo morto del rivelatore. La composizione isotopica certificata per questo SRM è riportata in Tabella 4.1⁶¹.

Una soluzione madre con concentrazione di 1000 ppm era stata precedentemente preparata solubilizzando circa 0.6 g di un filo di Pb in 10 mL di HNO₃ all'interno di un matraccio da 50 mL, pulito tramite un lavaggio acido, e portando a volume con H₂O Milli Q. Tale soluzione è stata poi trasferita in una provetta conica graduata in PP da 50 mL, anch'essa pulita tramite un lavaggio acido, e conservata alla temperatura di + 4 °C.

Tabella 4.1 Valori certificati dei rapporti isotopici del Pb per lo standard SRM 981

<i>(media ± deviazione standard)</i>	
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.91464 ± 0.00033
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.1681 ± 0.0008
²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.05904 ± 0.00004

- Il materiale di riferimento certificato BCR-482 (lichene), prodotto dall'IRMM (Geel, Belgio), è stato utilizzato per la valutazione dell'accuratezza del metodo ICP-MS ottimizzato per l'analisi isotopica del piombo. La composizione isotopica, nota dalla letteratura, è riportata in Tabella 4.2⁶².

In precedenza, una soluzione del materiale di riferimento era stata preparata pesando 150 mg (± 0.1 mg) di lichene e sottoponendoli a digestione acida assistita da microonde con 5 mL di HNO₃ suprapuro, 2 mL di H₂O₂, 2 mL di H₂O Milli Q e 1 mL di HF. Successivamente, poiché l'acido fluoridrico corrode il quarzo della torcia ICP, è stato necessario complessarlo aggiungendo 5 mL di una soluzione satura di H₃BO₃ ed effettuando un ulteriore passaggio di digestione al microonde.

La soluzione ottenuta da quest'ultima mineralizzazione è stata conservata alla temperatura di +4 °C. Diluendo di un fattore 1:40, è possibile ottenere una concentrazione di Pb pari a 10 ppb in HNO₃ all'1% e H₃BO₃ all'1 %.

Tabella 4.2 Valori certificati dei rapporti isotopici del Pb per lo standard BCR-482

<i>(media ± deviazione standard)</i>	
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.1288 ± 0.0003
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1.1311 ± 0.0001
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.8841 ± 0.0001
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	37.49 ± 0.02
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.570 ± 0.007
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	17.611 ± 0.007

4.4 Strumentazione

4.4.1 ICP-MS

La concentrazione e la composizione isotopica del Pb nei campioni di particolato atmosferico sono state determinate mediante uno spettrometro di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) della Perkin Elmer (Waltham, MA, USA), modello NexION 2000 (Figura 4.3). Lo strumento presenta in dotazione un autocampionatore S23, che è stato utilizzato per automatizzare e velocizzare le analisi.



Figura 4.3 Spettrometro ICP-MS NexION 2000 con autocampionatore S23 della Perkin Elmer

Il sistema di introduzione del campione impiegato si compone di un nebulizzatore Meinhard® e di una camera di nebulizzazione ciclonica in vetro, la cui temperatura è stata regolata attraverso il sistema riscaldante/raffreddante PC^{3X} Peltier.

L'interfaccia dello spettrometro presenta un sistema “a tre coni” (*sampler, skimmer e hyper skimmer*), mentre l'ottica ionica è costituita da un QID (*quadrupole ion deflector*). Queste componenti innovative permettono di godere di un importante aumento della sensibilità che ha consentito, non solo di ottenere risultati migliori in termini di precisione dei rapporti isotopici

(limitata dalla “statistica dei conteggi”), ma anche di riuscire a determinare l’isotopo meno abbondante del piombo (^{204}Pb).

Infine, tra il QID e l’analizzatore a quadrupolo, è presente una “cella di reazione universale” che, in particolare, per tutte le analisi riportate in questa tesi è stata utilizzata in modalità standard.

La gestione dello strumento e l’acquisizione dei dati sono state effettuate tramite il software *Syngistix*, versione 2.5.

Le caratteristiche strumentali e i parametri operativi utilizzati per la determinazione della concentrazione di piombo e dei suoi rapporti isotopici sono riportate, nell’ordine, nelle Tabelle 4.3 e 4.4.

Tabella 4.3 *Caratteristiche strumentali e parametri operativi dello strumento ICP-MS per la determinazione della concentrazione di piombo*

Strumento	PerkinElmer NexION 2000
Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Meinhard [®]
Camera di nebulizzazione	Ciclonica in vetro con sistema riscaldante/raffreddante PC ^{3X} Peltier
Temp. della camera di nebulizzazione	25°C
Flusso del gas di nebulizzazione	1.10 L min ⁻¹ (ottimizzato giornalmente)
Flusso di aspirazione del campione	300 mL min ⁻¹
Sorgente	
Potenza RF	1600 W
Flusso di gas principale	15.0 L min ⁻¹
Flusso di gas ausiliario	1.20 L min ⁻¹
Interfaccia	
Sampler	Ni (1.1 mm di diametro)
Skimmer	Ni (0.9 mm di diametro)
Hyper skimmer	Al (1.0 mm di diametro)
Ottica ionica	
QID voltage	Quadrupole Ion Deflector (QID) -9.5 V (ottimizzato giornalmente)
Cella di reazione	
Condizioni della cella	Universal Cell Technology Standard (nessun gas)
Cell rod offset (CRO)	-19 V
Cell entrance/exit voltage	-10 V
Quadrupole rod offset (QRO)	-6 V
RPa (*)	0
RPq (*)	0.25
Detector	
Analog stage voltage	Dual analogico/digitale a dinodo discreto -1637 V
Pulse stage voltage	900 V
Acquisizione del segnale	
Modalità di acquisizione	Peak-hopping
Sweeps	20
Dwell time	50
Readings/replica	1
Repliche	9
Isotopi	^{115}In , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb

Tabella 4.4 *Caratteristiche strumentali e parametri operativi dello strumento ICP-MS per la determinazione dei rapporti isotopici del piombo*

Strumento	PerkinElmer NexION 2000
Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Meinhard®
Camera di nebulizzazione	Ciclonica in vetro con sistema riscaldante/raffreddante PC ^{3X} Peltier
Temp. della camera di nebulizzazione	25°C
Flusso del gas di nebulizzazione	1.10 L min ⁻¹ (ottimizzato giornalmente)
Flusso di aspirazione del campione	300 mL min ⁻¹
Sorgente	
Potenza RF	1600 W
Flusso di gas principale	15.0 L min ⁻¹
Flusso di gas ausiliario	1.20 L min ⁻¹
Interfaccia	
Sampler	Ni (1.1 mm di diametro)
Skimmer	Ni (0.9 mm di diametro)
Hyper skimmer	Al (1.0 mm di diametro)
Ottica ionica	
QID voltage	Quadrupole Ion Deflector (QID) -9.5 V (ottimizzato giornalmente)
Cella di reazione	
Condizioni della cella	Universal Cell Technology Nessun gas
Cell rod offset (CRO)	-15 V
Cell entrance/exit voltage	-5 V
Quadrupole rod offset (QRO)	-3 V
RPa (*)	0
RPq (*)	0.25
Detector	
Analog stage voltage	Dual analogico/digitale a dinodo discreto -1637 V
Pulse stage voltage	900 V
Acquisizione del segnale	
Modalità di acquisizione	Peak-hopping
Sweeps	500
Dwell time	2 ms
Readings/replica	10
Repliche	12
Isotopi	²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb

4.4.2 ICP-AES

La determinazione della concentrazione di alluminio nei campioni di particolato atmosferico è stata effettuata mediante spettroscopia di emissione atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES). Tale tecnica presenta una sensibilità analitica notevolmente inferiore all'ICP-MS e, pertanto, non è adatta all'analisi di elementi in tracce e ultra-tracce, come il piombo nel PM₁₀ proveniente dalle regioni polari. Le prestazioni analitiche dell'ICP-AES risultano, tuttavia, adeguate alla determinazione di elementi che sono presenti nei campioni con concentrazioni relativamente elevate, come l'alluminio.

In particolare, nel presente lavoro, è stato utilizzato uno spettrometro Vista PRO della Varian Inc. (Springvale, Australia), gestito attraverso il *software ICP-Expert*, versione 3.0 (Figura 4.4).



Figura 4.4 Spettrometro ICP-AES Vista PRO della Varian Inc.

In generale, uno spettrometro di emissione con sorgente a plasma è costituito da quattro principali unità:

1. Il sistema di introduzione del campione;
2. La sorgente a plasma;
3. Il sistema ottico;
4. Il rivelatore.

In questo tipo di tecnica, il campione viene introdotto in un'opportuna sorgente, dove subisce i processi di atomizzazione ed eccitazione che portano all'emissione atomica. La selezione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica caratteristica dell'elemento in esame e la misura dell'intensità di tale radiazione permettono, quindi, di ricavare la concentrazione di tale elemento nel campione.

Il sistema di introduzione dello spettrometro Vista PRO è costituito da un autocampionatore, una pompa peristaltica a tre canali, un nebulizzatore pneumatico ed una camera di nebulizzazione ciclonica. La sorgente è un plasma in configurazione assiale, il sistema ottico consiste in un reticolo *Echelle* e il rivelatore è un VistaChip CCD (*Charge-Coupled Device*).

Le principali caratteristiche strumentali e i parametri operativi dell'ICP-AES utilizzato per la determinazione della concentrazione di alluminio sono riportati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5 Caratteristiche strumentali e parametri operativi dell'ICP-AES Vista PRO

Strumento	Varian Inc. Vista PRO
Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Pneumatico concentrico
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso del gas di nebulizzazione (Ar)	1.5 L/min
Flusso del campione	0.78 mL/min
Flusso dello standard interno (Lu)	0.22 mL/min
Sorgente	
Tipo di sorgente	ICP
Potenza RF	1100 W
Flusso del gas principale (Ar)	15.0 L/min
Flusso del gas ausiliario (Ar)	0.75 L/min
Sistema ottico	
Tipo di sistema ottico	Reticolo Echelle
Densità linee del reticolo	95/mm
Lunghezza focale	40 cm
Rivelatore	
Tipo di rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Tempo di integrazione	15.0 s
Repliche	7
Lunghezze d'onda selezionate (nm)	Al (236.705; 237.312; 308.215; 394.401; 396.152) Lu (291.139); Ar (420.067)

4.4.3 Mineralizzatore a microonde



Figura 4.5 Mineralizzatore a microonde MARS-5

Per poter determinare la concentrazione del piombo e i suoi rapporti isotopici, la solubilizzazione dei campioni di PM₁₀, dei materiali di riferimento certificati e dei bianchi è stata effettuata utilizzando un mineralizzatore MARS-5 (CEM, Matthews, NC, USA) (Figura 4.5); questo è dotato di 12 vessel in Teflon[®], rivestiti da una camicia che consente di mantenere la temperatura (Figura 4.6).



Figura 4.6 Vessel in Teflon[®] "XP-1500 plus"

Questo tipo di strumento genera microonde attraverso un *magnetron*, un sistema costituito da un catodo centrale circondato da una serie di cavità risonanti. Le radiazioni così prodotte, caratterizzate da una frequenza di 2450 MHz, vengono propagate attraverso una guida d'onda all'interno della camera di riscaldamento, dove tutto il campione viene riscaldato in modo omogeneo. Rispetto ad altri metodi di solubilizzazione, la digestione acida sotto pressione assistita da microonde risulta molto più veloce ed efficiente. Durante tale processo, i campioni sono contenuti all'interno di vessel chiusi ermeticamente, realizzati in materiali trasparenti alle microonde (come il Teflon[®]) e in grado di sopportare l'aumento di pressione e temperatura che avviene all'interno degli stessi. In questo caso, sono stati impiegati contenitori del tipo "XP-1500 plus", che sono in grado di resistere ad una pressione interna di 100 bar e ad una potenza di 1600 W.

Nel mineralizzatore MARS-5, la temperatura può essere direttamente controllata grazie all'inserimento di una sonda (termocoppia) all'interno di un vessel di riferimento (posizione 1 nel carosello); è così possibile monitorare il profilo termico impostato dall'operatore per il processo di mineralizzazione dei campioni.

In questo lavoro, la digestione dei campioni e del materiale di riferimento certificato BCR-414 è stata condotta secondo la corrente legislazione UNI EN 14902:2005 della Comunità Europea "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione di PM₁₀ del particolato in sospensione"⁶³. Per il procedimento di pulizia dei vessel, è stato invece impiegato il programma termico "H₃BO₃". In Tabella 4.6, sono riportate le condizioni operative dei due programmi.

Tabella 4.6 Condizioni operative dei programmi del mineralizzatore a microonde

	H₃BO₃	UNI EN 14902
Potenza (W)	1600	1600
P_{max} (psi)	180	180
T_{max} (°C)	170	220
Rampa di riscaldamento (min)	15	20
Mantenimento della T_{max} (min)	10	25
Rampa di raffreddamento (min)	30	40

4.5 Procedure analitiche

4.5.1 Pulizia dei vessel

Prima di procedere con la preparazione dei campioni di PM₁₀, è stata effettuata la pulizia dei vessel impiegati nella fase di mineralizzazione dei filtri. Questo passaggio, infatti, è fondamentale per evitare che un eventuale “effetto memoria”, dovuto a un precedente utilizzo dei vessel, possa essere causa di contaminazione.

La procedura di pulizia prevede un totale di quattro lavaggi e deve essere ripetuta, come prima cosa, ogni qualvolta i vessel vengano utilizzati per la preparazione dei campioni. Nello specifico:

- Per il primo e il secondo lavaggio, sono stati trasferiti in ogni vessel 3 mL di H₂O Milli Q e 3 mL di HNO₃ Ultrapure NORMATOM[®] 67-69% (VWR Chemicals) “di recupero” da precedente inutilizzo, impostando per il mineralizzatore a microonde il programma “H₃BO₃”;
- Per il terzo lavaggio, sono stati utilizzati 2 mL di H₂O Milli Q e 2 mL di HNO₃ 67-69% Suprapur NORMATOM[®] (VWR Chemicals), utilizzando lo stesso programma termico dei due lavaggi precedenti;
- Per il quarto e ultimo lavaggio, sono stati impiegati gli stessi reagenti utilizzati per la mineralizzazione dei campioni, ossia 0.5 mL di H₂O₂ 30% (w/w) (Sigma Aldrich) e 2 mL di HNO₃ Ultrapure NORMATOM[®] 67-69% (VWR Chemicals), impostando il programma “UNI EN 14902”.

Tra i diversi passaggi, i vessel sono stati risciacquati per tre volte con abbondante H₂O Milli Q.

Le soluzioni ottenute dall’ultimo lavaggio sono state poi trasferite all’interno di provette in PP da 15 mL (precedentemente sottoposte a lavaggio con soluzione acida), diluite a 10 mL con H₂O Milli Q e, successivamente, analizzate mediante ICP-MS per valutare lo stato di pulizia dei vessel.

In particolare, per quanto riguarda il piombo, è stato necessario controllare che la sua concentrazione non fosse superiore a 0.05 ppb. Nei casi in cui questo non si è verificato, è stato ripetuto un intero ciclo di lavaggio, seguito dal controllo delle soluzioni con ICP-MS. Prima di

procedere alla preparazione dei campioni, è infatti fondamentale accertarsi che i vessel non rappresentino una fonte di contaminazione.

Per la valutazione del generale grado di pulizia dei contenitori, sono state inoltre determinate le concentrazioni di numerosi altri elementi, utilizzando come riferimento una soluzione standard multielementare preparata in modo da contenere Al, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, In, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr, Ti, Y, Zn ad una concentrazione di 250 ppt.

4.5.2 Preparazione dei campioni di particolato atmosferico

La procedura analitica di preparazione seguita per i filtri di PM₁₀ provenienti da Ny-Ålesund è piuttosto semplice ma richiede che ogni singolo passaggio venga eseguito con estrema attenzione per evitare ogni possibilità di contaminazione. Sempre per questo motivo, tutte le operazioni descritte di seguito sono state svolte sotto cappa a flusso laminare.

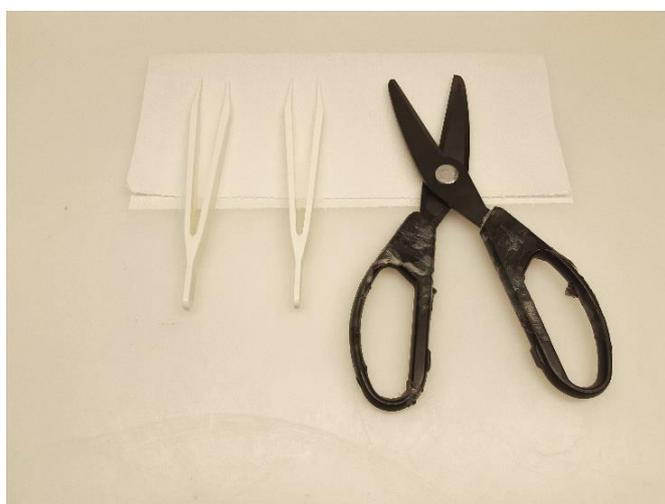


Figura 4.7 Forbici in ceramica e pinzette in PP

Come prima cosa, le forbici in ceramica e le pinzette in PP da utilizzare per la manipolazione dei filtri (Figura 4.7) sono state lasciate in immersione per una notte all'interno di una soluzione all'1% di HNO₃ ultrapuro. Quindi, i campioni sono stati di volta in volta tolti dal congelatore con opportuno anticipo e, aiutandosi con le forbici e le pinzette completamente asciutte, per ciascuno di essi è stato tagliato ¼ di filtro (Figura 4.8). Ognuna delle frazioni così ottenute è stata posta all'interno di un vessel, nel quale sono stati aggiunti 0.5 mL di H₂O₂ e 2 mL di HNO₃ ultrapuro, assicurandosi che i reattivi andassero a ricoprire interamente il filtro.

Insieme ai campioni sono stati inoltre preparati:

- Un bianco procedurale, sottoponendo allo stesso procedimento di preparazione sopra descritto un filtro, raccolto nelle medesime condizioni operative dei campioni ma con volume di aspirazione del campione nullo.
- Diversi bianchi dei reattivi, aggiungendo all'interno di vessel vuoti gli stessi volumi di H₂O₂ e HNO₃ ultrapuro utilizzati per la mineralizzazione dei filtri;

- Diverse aliquote del materiale di riferimento certificato BCR-414, di cui sono stati pesati circa 100 mg su bilancia analitica all'interno di un bicchierino di plastica e ai quali sono stati aggiunti, dopo essere stati trasferiti all'interno di un vessel, i reattivi per la digestione acida assistita da microonde.

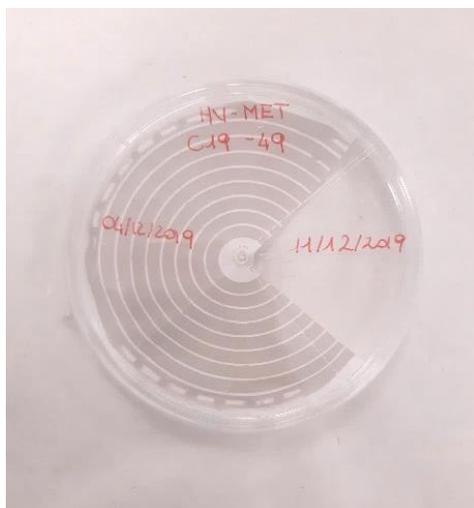


Figura 4.8 Filtro di PM_{10} proveniente da Ny-Ålesund

La preparazione di campioni di bianco procedurali è risultata importante per poter valutare l'eventuale contaminazione introdotta sia dal filtro sia dai reagenti, mentre la preparazione del materiale di riferimento certificato ha consentito di valutare l'efficienza della mineralizzazione.

I vessel contenenti i campioni, i bianchi e i materiali di riferimento sono stati quindi introdotti all'interno del microonde, impostando per la digestione acida il programma "UNI EN 14902". Nel frattempo, le provette in PP da 15 mL in cui trasferire le soluzioni ottenute dall'attacco sono state lavate, sciacquandole per tre volte con una soluzione allo 0.05% di HNO_3 ultrapuro e per tre volte con H_2O Milli Q.

Terminato il processo di mineralizzazione, i vessel sono stati sfiatati e aperti sotto cappa aspirante per consentire l'allontanamento dell'ossido di azoto, gas tossico di colore giallo-arancio che si forma durante la digestione. Successivamente, operando sotto cappa a flusso laminare, da ciascun vessel è stato rimosso, aiutandosi con un puntale P5000 e con le pinzette in PP, il filtro non solubilizzato, che è stato sciacquato per due volte con 2 mL di H_2O Milli Q. Quindi, le pareti dei vessel sono state lavate con 3 mL di H_2O Milli Q e, dopo aver agitato, le soluzioni sono state trasferite all'interno delle provette in PP da 15 mL e diluite a 10 mL con H_2O Milli Q. Le soluzioni sono state conservate in frigorifero a +4 °C fino al momento dell'analisi.

Tra un ciclo di preparazione dei campioni e l'altro, i vessel sono stati sottoposti ai quattro lavaggi descritti nella procedura riportata nel paragrafo 4.5.1, verificandone la pulizia mediante ICP-MS.

4.5.3 Determinazione della concentrazione di piombo

La concentrazione totale di piombo nei campioni di PM₁₀ è stata determinata analizzando, mediante ICP-MS, le soluzioni ottenute dalla mineralizzazione dei filtri.

Nello specifico, dopo aver acceso lo strumento, è stato misurato il flusso di aspirazione del campione (circa 300 µL/min) tramite flussimetro e, dopo l'ottimizzazione giornaliera di diversi parametri (allineamento XY della torcia, flusso del gas di nebulizzazione e QID), è stato effettuato il controllo delle prestazioni (*Daily Performance*, DP) analizzando una soluzione standard multielementare (1 ppb di Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb; 1% HNO₃).

Per determinare la concentrazione di piombo nei campioni, è stato utilizzato il metodo dello standard interno. Questo consiste nell'aggiungere, negli standard utilizzati per la costruzione della curva di calibrazione e nei campioni, la stessa quantità nota di un elemento in essi non presente ma con comportamento simile all'analita che si desidera determinare. La concentrazione di analita nel campione viene quindi ricavata facendo riferimento non al suo segnale ma al rapporto tra il suo segnale e quello dello standard interno; essendo il comportamento di quest'ultimo analogo a quello dell'analita, vengono in questo modo compensate eventuali interferenze dovute alla matrice del campione. In questo caso, è stato scelto di utilizzare l'In come standard interno.

Partendo da una soluzione di SRM 981 alla concentrazione di 50 ppb di Pb, sono state preparate sei soluzioni standard in modo che, diluite di un fattore 1:1 con una soluzione di In a 10 ppb, queste presentassero, rispettivamente, una concentrazione di Pb di 0 ppb, 0.2 ppb, 1 ppb, 2 ppb, 5 ppb e 10 ppb (Tabella 4.7). La loro analisi ha consentito quindi di costruire la curva di calibrazione.

Tabella 4.7 Soluzioni standard utilizzate per la determinazione della concentrazione di piombo nei campioni

Soluzione standard	Concentrazione Pb (ppb)	Concentrazione In (ppb)	HNO ₃ ultrapuro (%)
Std 0	0	5	10
Std 1	0.2	5	10
Std 2	1	5	10
Std 3	2	5	10
Std 4	5	5	10
Std 5	10	5	10

Prima di procedere con la loro analisi, anche le soluzioni dei campioni, dei bianchi e del materiale di riferimento certificato BCR-414 sono state diluite di un fattore 1:1 con una soluzione di In a 10 ppb. Sono quindi stati analizzati prima i bianchi, poi i materiali di riferimento e, infine, i campioni.

I campioni il cui segnale è risultato superiore a quello dello standard per la calibrazione a concentrazione maggiore sono stati diluiti di un fattore 1:5 e nuovamente analizzati.

4.5.4 Determinazione dei rapporti isotopici del Pb

4.5.4.1 Determinazione del tempo morto del rivelatore

Il tempo morto del rivelatore è stato determinato utilizzando i metodi di Russ⁴² e di Nelms⁴³. Per il procedimento, sono state utilizzate soluzioni di SRM 981 con concentrazioni di Pb di 5 ppb, 10 ppb e 15 ppb, ottenute diluendo opportunamente con H₂O Milli Q una soluzione alla concentrazione di 1.2 ppm e preparate in modo da presentare una concentrazione di HNO₃ ultrapuro dell'1%.

Per confermare il tempo morto determinato, sono state poi analizzate diverse soluzioni di SRM 981 all'1% di HNO₃ ultrapuro, ottenute anch'esse per diluizione di soluzioni più concentrate in modo da ottenere concentrazioni di Pb pari, rispettivamente, a 0.1 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 2 ppb, 5 ppb, 10 ppb e 15 ppb.

4.5.4.2 Ottimizzazione del metodo strumentale per l'analisi isotopica del Pb

L'ottimizzazione dei principali parametri operativi (flusso di aspirazione del campione, temperatura della camera di nebulizzazione e voltaggi applicati al quadrupolo) è stata portata avanti attraverso l'approccio multivariato dell'*experimental design*.

Nello specifico, il flusso di aspirazione del campione e la temperatura della camera di nebulizzazione sono stati studiati simultaneamente attraverso un *Doehlert design*, considerando come risposte la sensibilità al rapporto $m/z = 208$, la formazione di ossidi (CeO⁺/Ce⁺) e le precisioni relative ai diversi rapporti isotopici (RSD%). Gli intervalli di valori che si è scelto di considerare per l'ottimizzazione multivariata dei due parametri sono:

- Per la temperatura della camera di nebulizzazione, da +4 °C a +80 °C;
- Per il flusso di aspirazione del campione, da 100 µL/min a 300 µL/min.

I sette esperimenti, riportati nella matrice sperimentale in Tabella 4.8, sono stati eseguiti in duplicato e in ordine casuale, analizzando una soluzione a 1 ppb di Pb e all'1% HNO₃ ultrapuro di SRM 981.

Tabella 4.8 *Doehlert design per l'ottimizzazione multivariata della temperatura della camera di nebulizzazione (T) e del flusso di aspirazione del campione (Uptake rate, UR)*

Esperimento	X ₁	X ₂	T (°C)	UR (µL/min)
1	0	0	42	200
2	1	0	80	200
3	0.5	0.866	61	300
4	-1	0	4	200
5	-0.5	-0.866	23	100
6	0.5	-0.866	61	100
7	-0.5	0.866	23	300

Per quanto riguarda i potenziali, il *Cell Rod Offset* (CRO), il *Cell Entrance/Exit Voltage* (in precedenza *Cell Path Voltage*, CPV) e il *Quadrupole Rod Offset* (QRO) sono stati ottimizzati ricorrendo a un *Central Composite Design*, studiando come risposte la sensibilità al rapporto $m/z = 208$ e le precisioni dei rapporti isotopici (RSD%). Il dominio sperimentale è stato definito scegliendo di indagare, sulla base di studi pregressi e di dati ricavati dalla letteratura, i seguenti intervalli di valori:

- Per il CRO, da -20 V a +4 V;
- Per il CPV, da -30 V a +2 V;
- Per il QRO, da -10 V a +4 V.

Per gli esperimenti, eseguiti in ordine casuale, è stata utilizzata una soluzione di SRM 981 all'1% di HNO₃ ultrapuro con concentrazione di Pb di 10 ppb. La variabilità strumentale è stata valutata ripetendo sei volte l'esperimento corrispondente al punto al centro del dominio sperimentale (esperimento 15 in Tabella 4.9).

Tabella 4.9 *Central composite design per l'ottimizzazione multivariata dei potenziali applicati al quadrupolo (CRO, QRO e CPV)*

Esperimento	X ₁	X ₂	X ₃	CRO (V)	QRO (V)	CPV (V)
1	-1.0	-1.0	-1.0	-14.9	-7.0	-23.2
2	1.0	-1.0	-1.0	-1.1	-7.0	-23.2
3	-1.0	1.0	-1.0	-14.9	1.0	-23.2
4	1.0	1.0	-1.0	-1.1	1.0	-23.2
5	-1.0	-1.0	1.0	-14.9	-7.0	-4.8
6	1.0	-1.0	1.0	-1.1	-7.0	-4.8
7	-1.0	1.0	1.0	-14.9	1.0	-4.8
8	1.0	1.0	1.0	-1.1	1.0	-4.8
9	-1.73	0.0	0.0	-20.0	-3.0	-14.0
10	1.73	0.0	0.0	4.0	-3.0	-14.0
11	0.0	-1.73	0.0	-8.0	-10.0	-14.0
12	0.0	1.73	0.0	-8.0	4.0	-14.0
13	0.0	0.0	-1.73	-8.0	-3.0	-30.0
14	0.0	0.0	1.73	-8.0	-3.0	2.0
15	0.0	0.0	0.0	-8.0	-3.0	-14.0

In seguito, sono stati ottimizzati i parametri di acquisizione (*dwell time* e numero di *sweeps*), ricercando il compromesso più vantaggioso tra la migliore precisione possibile nella misurazione dei rapporti isotopici e il tempo di analisi, che non deve essere eccessivamente lungo.

Oltre a quelli sopra citati, alcuni parametri (flusso del gas di nebulizzazione, allineamento XY della torcia e potenziale del *Quadrupole Ion Deflector*, QID) sono stati ottimizzati giornalmente in modo da ottenere la massima sensibilità possibile.

4.5.4.3 Correzione del *mass bias* e verifica dell'accuratezza

Durante l'analisi dei campioni per la determinazione dei rapporti isotopici del Pb, il *mass bias* è stato corretto ricorrendo al metodo denominato "*bracketing standard*", precedentemente descritto nel paragrafo 2.1.4. In particolare, i campioni sono stati analizzati a gruppi di tre, facendo precedere e seguire ciascun gruppo dall'analisi di una soluzione di SRM 981 scelta in modo da avere una concentrazione di Pb simile a quella determinata per i campioni. Prima di procedere con l'analisi per i rapporti isotopici, i campioni sono stati quindi organizzati in gruppi sulla base della concentrazione di Pb determinata in precedenza e, per ciascun gruppo, è stata scelta la soluzione di SRM 981 più opportuna (0.2 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 2.5 ppb, 5 ppb o 10 ppb di Pb).

Per i campioni le cui concentrazioni di Pb sono risultate superiori a 15 ppb, è stato necessario effettuare una diluizione con H₂O Milli Q, secondo un fattore 1:1 o 1:3.

L'accuratezza dell'analisi isotopica è stata verificata attraverso l'impiego del materiale di riferimento certificato BCR-482 (lichene), a concentrazioni di Pb pari a 1 ppb e 10 ppb. Anche in questo caso, per la correzione del *mass bias* è stato applicato il metodo "*bracketing standard*": l'analisi del BCR-482 è stata preceduta e seguita dalla lettura di una soluzione standard "SRM 981 QC (*Quality Control*)", con un errore tollerato dello 0.3%. Questa soluzione è stata preparata per diluizioni successive di una soluzione madre a 1.2 ppm, fino ad ottenere una concentrazione di Pb di 10 ppb e 1 ppb. Inoltre, sono stati aggiunti HNO₃ ultrapuro e H₃BO₃ saturo per avere una concentrazione di entrambi gli acidi pari all'1%; in questo modo, la soluzione, oltre alla stessa concentrazione di Pb (10 ppb o 1 ppb), presenta anche una matrice simile a quella del BCR-482.

Il controllo dell'accuratezza è stato ripetuto all'inizio e alla fine di ogni giornata di analisi.

4.5.5 Determinazione della concentrazione di alluminio

La concentrazione di alluminio nei campioni di PM₁₀ è stata determinata mediante ICP-AES.

Per compensare le interferenze non spettrali e la deriva strumentale, è stato impiegato il metodo dello standard interno (paragrafo 3.5.3), per cui è stata utilizzata una soluzione di Lu a 10 ppm in HNO₃ suprapuro allo 0.1%. In questo caso, la soluzione di standard interno non è stata aggiunta direttamente ai campioni ma è stata introdotta *on-line* nella linea del campione mediante un raccordo a "T" (*Trident Internal Standard Kit*) e nebulizzata contemporaneamente ad esso. In questo modo si ha il vantaggio di utilizzare una soluzione a identica concentrazione per tutti i campioni e di semplificare la procedura; di contro, è necessario prestare particolare

attenzione ad eventuali problemi causati dalla differente usura dei tubi della pompa peristaltica con il passare del tempo.

Come prima cosa, dopo aver acceso lo strumento ed immerso il tubicino collegato al raccordo a "T" all'interno della soluzione contenente lo standard interno, sono state effettuate alcune letture ripetute di una soluzione di bianco in modo da verificare che il segnale relativo allo standard interno fosse stabile e che l'RSD% associata alla misura fosse bassa (< 1%).

Successivamente, sono state analizzate cinque soluzioni standard per la costruzione della retta di calibrazione, aventi concentrazioni di Al pari a 0 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 250 ppb e 500 ppb e una concentrazione di HNO₃ ultrapuro del 20%; queste sono state preparate per diluizione di una soluzione di Al a 1 ppm.

Per ogni soluzione, il software dello strumento fornisce il valore di intensità degli analiti a diverse lunghezze d'onda, calcolato come media di sette repliche. Nello specifico, il segnale dell'alluminio è stato acquisito a cinque diverse lunghezze d'onda (236.705 nm, 237.312 nm, 308.215 nm, 394.401 nm e 396.152 nm) e quello del lutezio a una singola lunghezza d'onda (291.139 nm). Per ciascuna analisi risulta importante controllare che l'RSD% relativa al Lu sia < 1%, poiché questa influenza tutte le altre misure, e, successivamente, che le RSD% relative alle altre lunghezze d'onda non fossero troppo elevate. Quando necessario, è stata eliminata la replica delle sette che più si discostava dalle altre, facendo poi ricalcolare il valore medio dal software.

Sono stati quindi analizzati i bianchi e i campioni, riacquisendo la calibrazione a metà della sequenza e ripetendo l'analisi, dopo opportuna diluizione, per i campioni con concentrazioni di Al troppo elevate.

5 RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo, verranno riportati e discussi i risultati ottenuti nelle due fasi che hanno interessato il presente lavoro di tesi, ossia lo sviluppo del metodo strumentale per l'analisi isotopica del piombo e la sua applicazione a campioni di PM₁₀ provenienti da Ny-Ålesund.

5.1 Sviluppo del metodo per l'analisi isotopica del piombo

Il primo obiettivo è stato quello di sviluppare un metodo per l'analisi del piombo che consentisse di misurarne, in maniera precisa e accurata, i relativi rapporti isotopici.

Innanzitutto, è stato determinato il tempo morto del rivelatore, al fine di quantificare e correggere la perdita di segnale legata ai tempi di misura degli ioni e del processo di elaborazione del segnale.

Successivamente, sono state identificate e selezionate le condizioni operative che consentissero di massimizzare la precisione nella determinazione dei rapporti isotopici. Nello specifico, il processo di ottimizzazione relativo ai potenziali applicati alle componenti quadrupolari della strumentazione e al sistema di introduzione del campione è stato portato avanti con l'approccio multivariato dell'*experimental design*. Quindi, sono stati selezionati i parametri di acquisizione del segnale ed è stata valutata l'efficacia della correzione dell'interferenza isobarica del ²⁰⁴Hg sul ²⁰⁴Pb mediante l'opportuna equazione correttiva.

Infine, sono state determinate la precisione e l'accuratezza del metodo nelle condizioni individuate ed è stata stimata l'incertezza associata alla determinazione dei rapporti isotopici.

5.1.1 Determinazione del tempo morto del rivelatore

Durante il corso del presente lavoro, la determinazione del tempo morto è stata effettuata una prima volta prima di procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali e una seconda volta dopo aver individuato le condizioni di analisi ottimali, impiegando in entrambi i casi il metodo di Russ (paragrafo 4.1.9.1). In particolare, in questa sezione verranno riportati i risultati relativi alla seconda determinazione, con la quale è stato individuato il valore di tempo morto utilizzato nella fase di analisi dei campioni di PM₁₀.

Innanzitutto, sono state preparate tre soluzioni di SRM 981 alle concentrazioni di 5, 10 e 15 ppb di Pb. Quindi, dopo aver impostato il valore usato dal software per la correzione automatica del tempo morto su zero, le soluzioni standard sono state analizzate e, per ciascuna di esse, sono stati calcolati i valori dei rapporti isotopici ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, dividendo tra loro le intensità registrate per gli isotopi ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁶Pb.

Dopodiché, le intensità dei segnali relativi agli isotopi in esame sono state calcolate a diversi valori di tempo morto (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ns) applicando l'Equazione 2.7 (paragrafo 2.3.4), sostituendo ogni volta al posto di I_0 i valori delle intensità dei segnali misurate dallo strumento. Infine, sono stati calcolati i rapporti degli isotopi presi in considerazione.

Rappresentando i valori del rapporto isotopico in funzione del tempo morto, si ottengono delle rette, ciascuna relativa ad uno dei valori di concentrazione, che si intersecano in corrispondenza di un punto, come si può osservare in Figura 5.1 per il rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e in Figura 5.2 per il rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

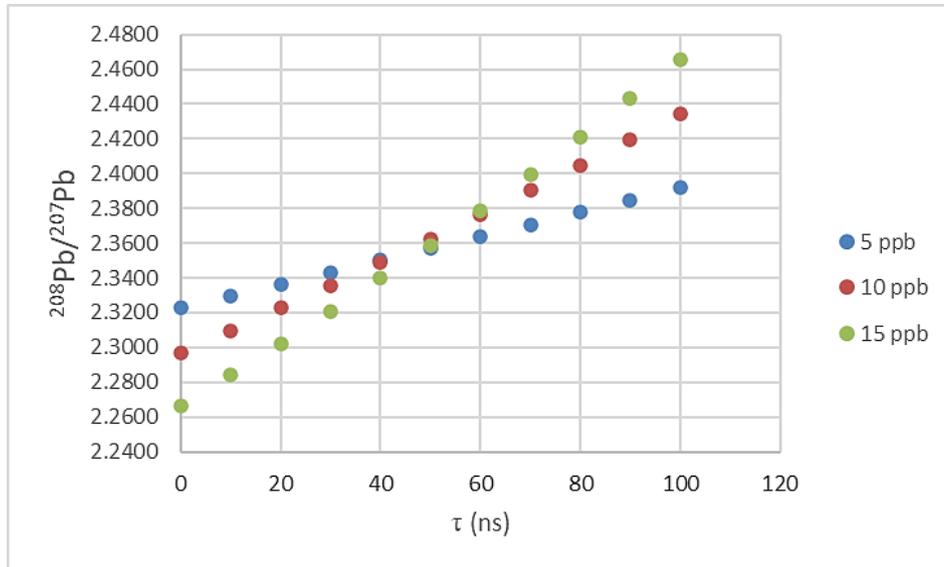


Figura 5.1 Rappresentazione grafica del rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in funzione del tempo morto τ

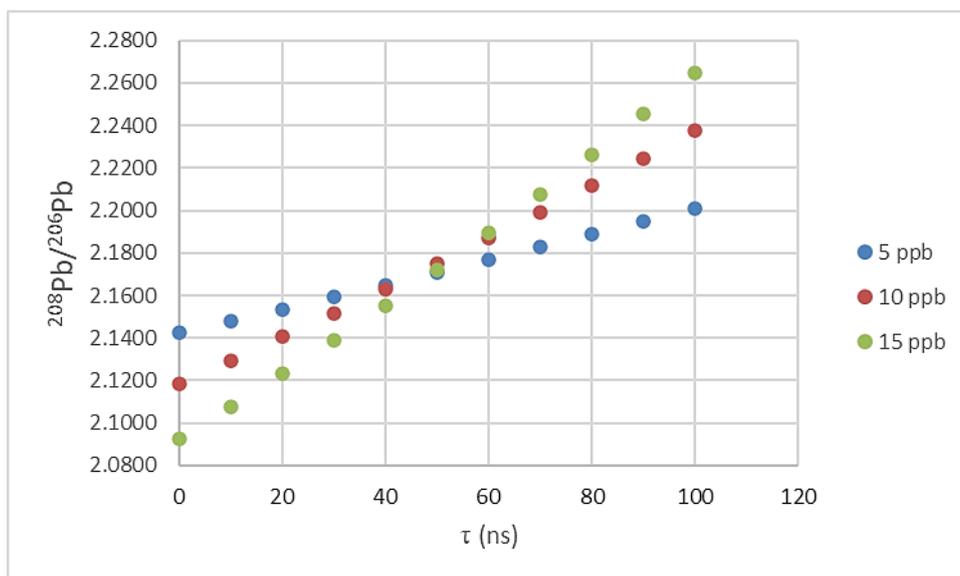


Figura 5.2 Rappresentazione grafica del rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in funzione del tempo morto τ

Il tempo morto ottimale, per cui il rapporto isotopico considerato risulta indipendente dalla concentrazione, corrisponde al punto di intersezione delle rette e, come si può notare dai grafici riportati, risulta compreso tra 40 e 60 ns.

In alternativa, i dati ottenuti possono essere rappresentati graficamente riportando i valori di rapporto isotopico corrispondenti ai diversi valori di τ in funzione della concentrazione di piombo (Figura 5.3 e Figura 5.4). In questo caso, il valore di tempo morto da utilizzare per la correzione corrisponderà alla retta con pendenza nulla.

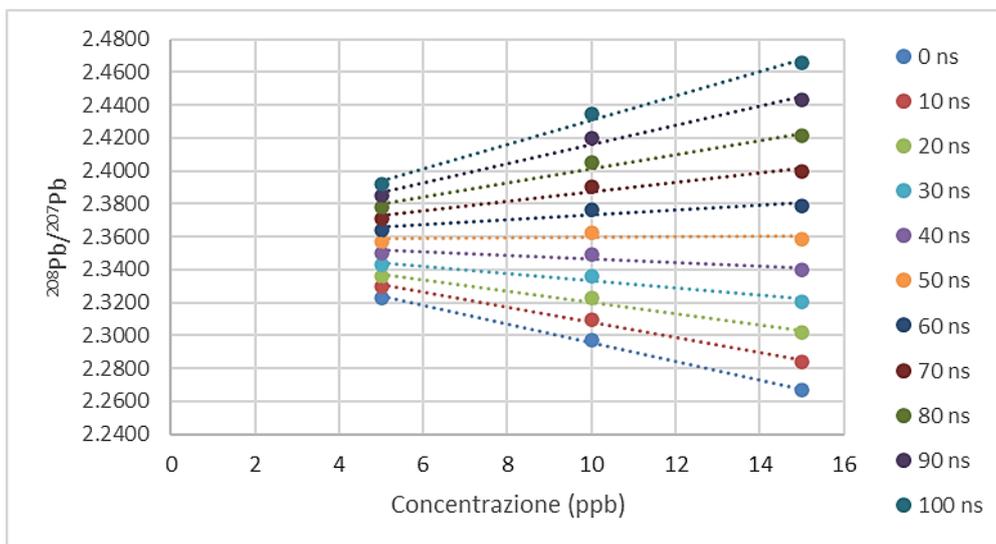


Figura 5.3 Rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in funzione della concentrazione

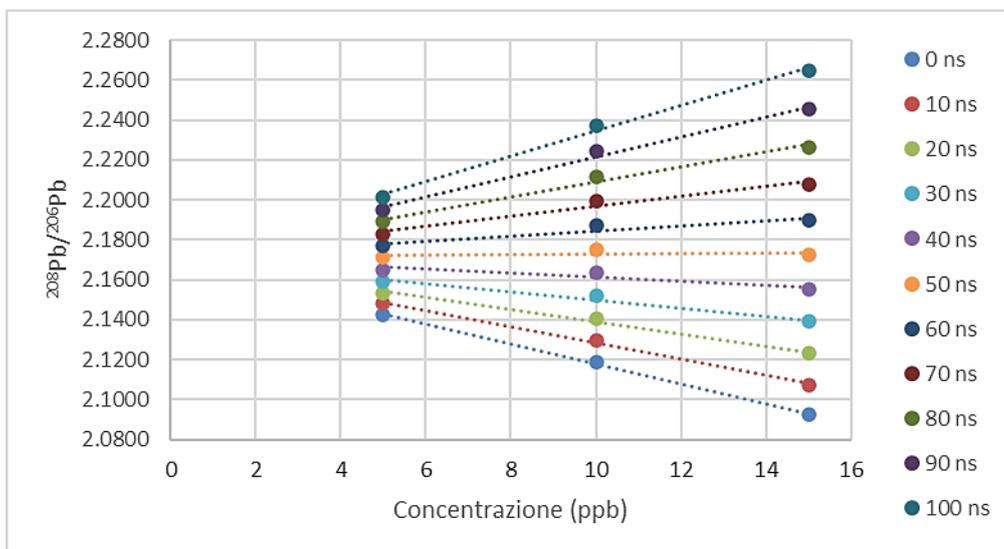


Figura 5.4 Rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in funzione della concentrazione

Per individuare in modo preciso il valore di τ ottimale, è stata calcolata la pendenza di ognuna delle rette rappresentate nelle Figure 5.3 e 5.4, ciascuna corrispondente ad un determinato valore di tempo morto. Per ciascuno dei due rapporti isotopici, la rappresentazione grafica dei valori delle pendenze in funzione dei valori di τ porta ad ottenere una retta: il punto in cui questa interseca l'asse x, corrispondente a pendenza nulla, rappresenta il valore di tempo morto ricercato (Figura 5.5).

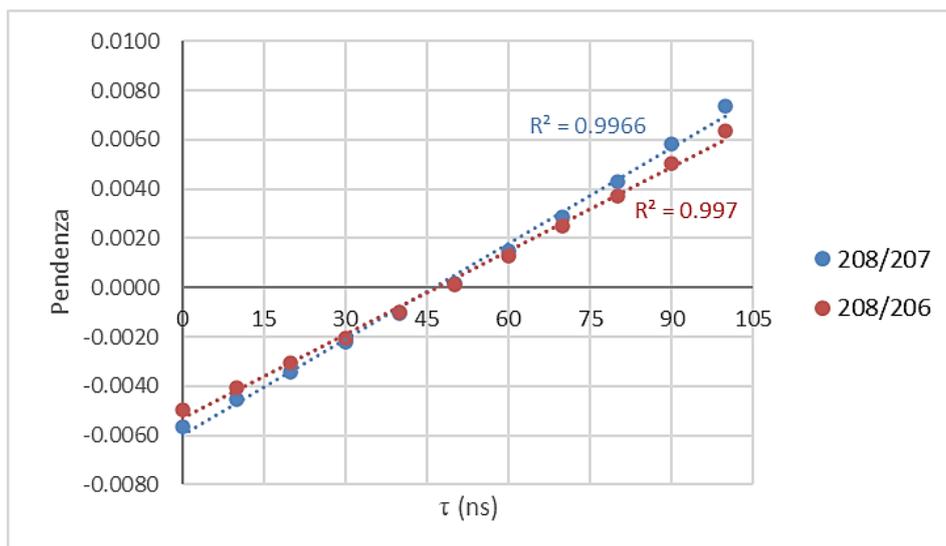


Figura 5.5 Pendenza in funzione del tempo morto per i rapporti $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (blu) e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (rosso)

I valori di τ , ricavati dall'intersezione delle rette con l'asse delle ascisse, corrispondono a 46 ns per $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e 47 ns per $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. La media dei due valori, approssimata per eccesso (47 ns), corrisponde al valore di tempo morto che risulta ottimale per entrambi i rapporti isotopici considerati.

Infine, tale valore di tempo morto è stato impostato all'interno del software dello strumento e, per verificare l'efficacia della correzione, sono state analizzate diverse soluzioni standard a concentrazione di Pb pari a 0.1 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 2 ppb, 5 ppb, 10 ppb e 15 ppb. In particolare, i valori misurati per ogni rapporto isotopico ai vari livelli di concentrazione sono stati confrontati con quelli di riferimento certificati per lo standard SRM 981, tramite il calcolo delle K (paragrafo 2.3.3), ed è stato verificato che risultassero indipendenti dalla concentrazione di piombo della soluzione (Figura 5.6).

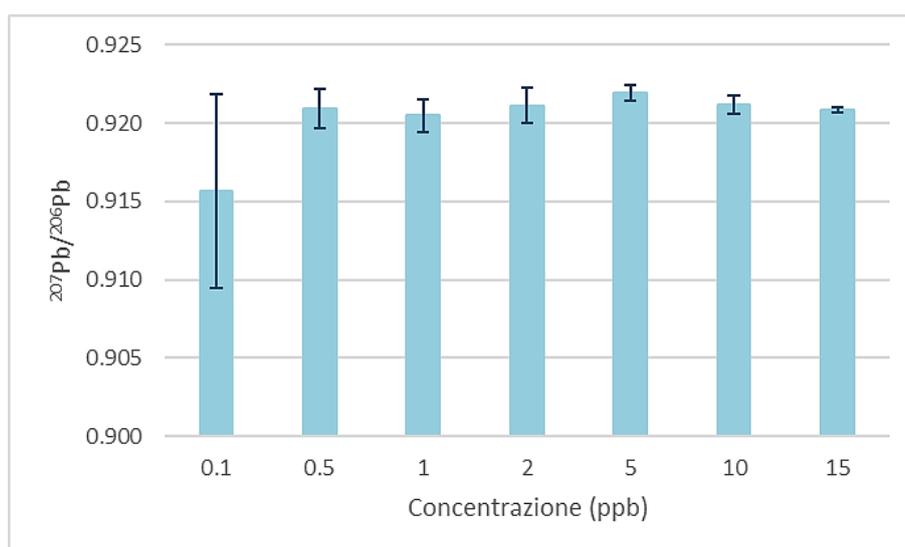


Figura 5.6 Valori del rapporto isotopico $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a diverse concentrazioni di Pb

5.1.2 Ottimizzazione multivariata dei parametri operativi

Diversi parametri strumentali possono influenzare l'efficienza di introduzione del campione e la trasmissione ionica, anche in modo correlato, determinando l'intensità dei segnali registrati e, secondo la "statistica dei conteggi" (Equazione 2.5), la precisione ottenibile nella determinazione dei rapporti isotopici. Per ottenere una sensibilità tale da consentire misure precise dei rapporti isotopici del piombo, anche quelli rispetto all'isotopo meno abbondante ^{204}Pb , è stato quindi investigato l'effetto di alcuni parametri operativi sul segnale analitico ricorrendo all'approccio multivariato dell'*experimental design*, descritto nel dettaglio nel paragrafo 2.4.

Innanzitutto, sulla base di studi precedenti³¹, si è deciso di studiare l'effetto combinato di tre parametri relativi alle componenti quadrupolari dello strumento, in particolare:

- *Cell Rod Offset* (CRO): potenziale DC applicato alla cella di reazione quadrupolare;
- *Quadrupole Rod Offset* (QRO): potenziale DC applicato all'analizzatore di massa quadrupolare;
- *Cell Entrance/Exit Voltage* (precedentemente indicato come *Cell Path Voltage*, CPV): potenziale applicato in corrispondenza dell'entrata e dell'uscita della cella di reazione quadrupolare.

Nello specifico, è stato utilizzato un *Central Composite Design* circoscritto (paragrafo 2.4.2), i cui esperimenti, realizzati analizzando una soluzione di Pb a 10 ppb contenente HNO_3 1%, sono riportati in Tabella 4.9. Per ciascuno di essi, sono state registrate le intensità degli isotopi ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb , da cui sono stati calcolati i rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e le corrispondenti RSD%.

Quindi, inserendo all'interno del *software* CAT una matrice che, per ogni esperimento, riporta in corrispondenza dei valori codificati dei parametri l'intensità dell'isotopo ^{208}Pb (S) come risposta (Tabella 5.1), è stato possibile costruire il modello che lega la sensibilità ai tre fattori investigati. Le sei repliche del punto al centro (esperimenti da 15 a 20) sono state utilizzate per il calcolo della varianza sperimentale, necessaria per la valutazione della significatività dei coefficienti del modello.

Tabella 5.1 Sensibilità al rapporto $m/z = 208$ (S) ottenuta per gli esperimenti del *Central Composite Design*

Esperimento	X ₁ (CRO)	X ₂ (QRO)	X ₃ (CPV)	S (Mcps ppm ⁻¹)
1	-1.0	-1.0	-1.0	27.1
2	1.0	-1.0	-1.0	51.9
3	-1.0	1.0	-1.0	26.5
4	1.0	1.0	-1.0	46.8
5	-1.0	-1.0	1.0	80.9
6	1.0	-1.0	1.0	74.4
7	-1.0	1.0	1.0	82.4

Esperimento	X₁ (CRO)	X₂ (QRO)	X₃ (CPV)	S (Mcps ppm⁻¹)
8	1.0	1.0	1.0	68.5
9	-1.73	0.0	0.0	46.5
10	1.73	0.0	0.0	57.8
11	0.0	-1.73	0.0	99.1
12	0.0	1.73	0.0	92.9
13	0.0	0.0	-1.73	46.9
14	0.0	0.0	1.73	55.6
15	0.0	0.0	0.0	102.0
16	0.0	0.0	0.0	110.2
17	0.0	0.0	0.0	101.3
18	0.0	0.0	0.0	100.4
19	0.0	0.0	0.0	105.0
20	0.0	0.0	0.0	98.4

Infatti, a ciascuno dei coefficienti stimati dall'analisi di regressione multipla, il software associa un *p-value*, che corrisponde alla probabilità che la variazione nella risposta data dal corrispondente termine sia dovuta a un errore casuale. Pertanto, a valori minori di *p* corrisponde una maggiore probabilità che il coefficiente sia significativo. Nello specifico, se:

- $p < 0.05$: il coefficiente è significativo al 95% di confidenza;
- $p < 0.01$: il coefficiente è significativo al 99% di confidenza;
- $p < 0.001$: il coefficiente è significativo al 99.9% di confidenza.

I coefficienti stimati per il modello e i relativi *p-value* sono riportati in Tabella 5.2. Secondo quanto restituito dal software, è quindi risultata significativa l'influenza sulla risposta dei termini relativi al CRO (X_1), al CPV (X_3) e alla loro interazione, nonché dei termini quadratici dei tre fattori. Non è risultato, invece, significativo il coefficiente relativo al QRO (X_2).

Tabella 5.2 *Coefficienti del modello ottenuto dal Central Composite Design e loro significatività*

Coefficiente	Valore	p-value
b_0	102.9	< 0.001
b_1	3.16	0.037
b_2	-1.49	0.241
b_3	12.1	< 0.001
b_{12}	-1.49	0.361
b_{13}	-8.19	0.003
b_{23}	0.16	0.917
b_1^2	-18.7	< 0.001
b_2^2	-4.03	0.012
b_3^2	-19.0	< 0.001

Le condizioni ottimali, ossia i valori di potenziale per cui la sensibilità al rapporto $m/z = 208$ (S) risulta massima, sono state individuate graficamente, facendo riferimento alle superfici di risposta relative al modello ottenuto grazie al disegno sperimentale.

In particolare, in Figura 5.7 a, è riportata la rappresentazione tridimensionale dell'andamento del segnale analitico relativo all'isotopo ^{208}Pb (asse z) rispetto ai fattori CRO e CPV (assi x e y). Da questo grafico, è possibile osservare che il massimo della superficie si trova in corrispondenza di un valore di CRO di circa -15 V e un valore di CPV di circa -5 V.

Ponendosi in queste condizioni di CRO, dalla superficie di risposta in Figura 5.7 b, si è potuto ricavare che il valore di QRO che massimizza la risposta corrisponde a circa -3 V.

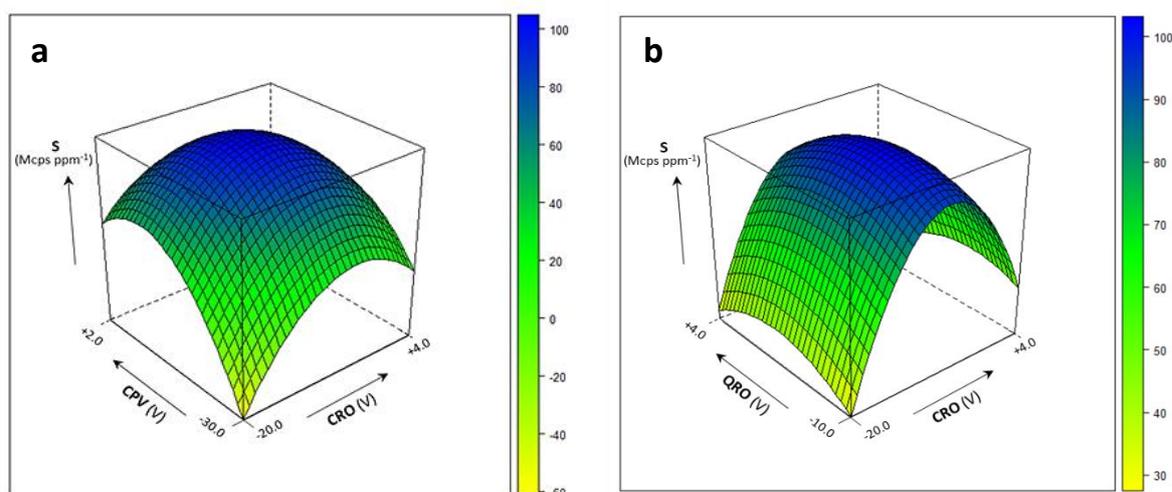


Figura 5.7 Effetto multivariato dei parametri del quadrupolo CRO/CPV (a) e CRO/QRO (b) sulla sensibilità (S) al rapporto $m/z = 208$

Per completezza, in Tabella 5.3 sono riportati, per i tre parametri considerati, gli intervalli di valori indagati con l'*experimental design* sopra descritto e quelli che, basandosi sulle superfici di risposta ottenute come risultato, sono stati individuati come ottimali.

Tabella 5.3 Intervalli di variazione e valori ottimali dei parametri investigati mediante CCD

Parametro	Minimo (V)	Massimo (V)	Ottimale (V)
QRO	-10	4	-3
CRO	-20	4	-15
CPV	-30	2	-5

Nelle condizioni così fissate, per una concentrazione di Pb pari a 10 ppb, la sensibilità per $m/z = 208$ è risultata superiore a 80 Mcps ppm⁻¹ e le precisioni pari a ~ 0.1% per i rapporti isotopici rispetto al ^{206}Pb e a ~ 0.2-0.3% per quelli rispetto al ^{204}Pb .

Dopo aver individuato i valori di potenziale da applicare alle componenti quadrupolari della strumentazione per massimizzare la trasmissione ionica, il secondo passaggio di ottimizzazione ha previsto di studiare i principali fattori che possono influenzare l'efficienza di introduzione del campione. In particolare, mediante un *Doehlert Design* (paragrafo 2.4.3), è

stato investigato l'effetto combinato sulla sensibilità al rapporto $m/z = 208$ (S) del flusso di aspirazione del campione (*Uptake Rate*, UR) e della temperatura della camera di nebulizzazione (T). Gli esperimenti, riportati in Tabella 4.8, sono stati eseguiti in duplicato in modo da poter valutare, attraverso la variabilità sperimentale, la significatività di coefficienti del modello.

In questo caso, oltre all'intensità del ^{208}Pb , è stata considerata come ulteriore risposta la formazione di ossidi (CeO/Ce), che può a sua volta essere influenzata dalle variabili considerate.

Tabella 5.4 Sensibilità al rapporto $m/z = 208$ (S) ottenuta per gli esperimenti del Doehlert Design

Esperimento	X ₁ (T)	X ₂ (UR)	S (Mcps ppm ⁻¹)	CeO/Ce
1	0	0	62.54	1.2
1bis	0	0	60.46	1.2
2	1	0	82.49	10.2
2bis	1	0	81.25	8.3
3	0.5	0.866	83.24	3.2
3bis	0.5	0.866	84.54	3.9
4	-1	0	69.48	0.8
4bis	-1	0	70.08	0.8
5	-0.5	-0.866	38.35	0.7
5bis	-0.5	-0.866	36.73	0.7
6	0.5	-0.866	40.82	1.1
6bis	0.5	-0.866	40.88	0.9
7	-0.5	0.866	78.88	1.3
7bis	-0.5	0.866	79.26	1.4

La matrice in Tabella 5.4, in cui sono riportati i risultati relativi agli esperimenti effettuati, è stata inserita all'interno del *software* CAT e ha consentito di ricavare i due modelli grazie alla stima dei loro coefficienti e dei corrispondenti *p-value* (Tabella 5.5).

Tabella 5.5 Coefficienti del modello ottenuto dal Doehlert Design e loro significatività

Coefficiente	Sensibilità (Mcps/ppm)		Ossidi (CeO/Ce)	
	Valore	p-value	Valore	p-value
b ₀	61.5	<0.001	1.20	0.23
b ₁	5.39	<0.001	3.23	<0.001
b ₂	24.4	<0.001	0.92	0.12
b ₁₂	0.87	0.38	1.10	0.34
b ₁ ²	14.3	<0.001	3.83	0.01
b ₂ ²	-6.33	<0.001	-0.68	0.57

Come per la precedente ottimizzazione, le condizioni per cui la sensibilità risulta massima sono state individuate facendo riferimento alla superficie di risposta associata al corrispondente modello. In particolare, come è possibile osservare in Figura 5.8 a, ciò si verifica in corrispondenza di valori elevati sia di flusso di aspirazione del campione (300 $\mu\text{L}/\text{min}$) sia di temperatura della camera di nebulizzazione (80 $^{\circ}\text{C}$).

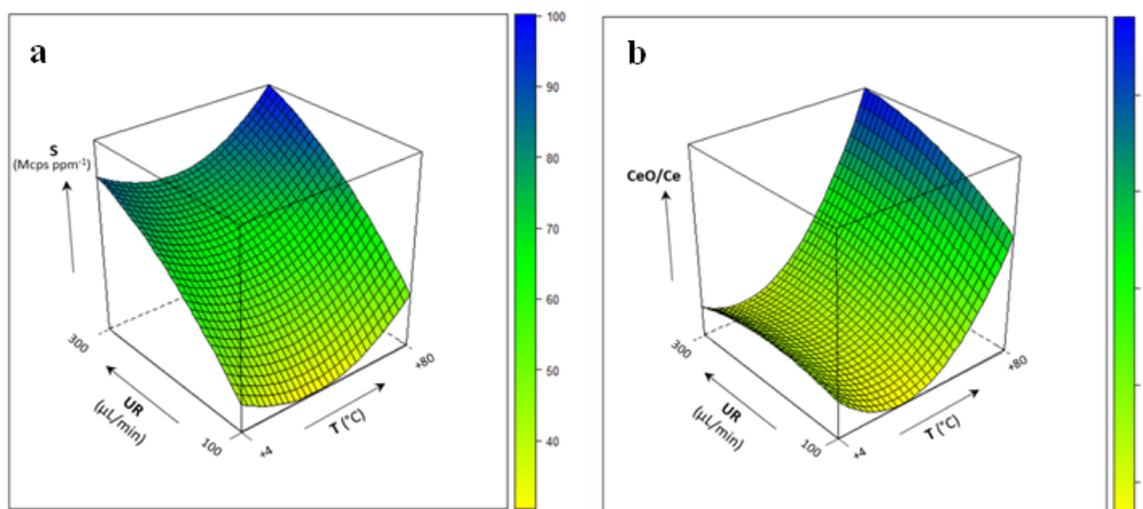


Figura 5.8 Effetto multivariato del flusso di aspirazione del campione (UR) e della temperatura della camera di nebulizzazione (T) sulla sensibilità (S) al rapporto $m/z = 208$ (a) e sulla formazione degli ossidi (b)

Tuttavia, per tali condizioni risulta massimizzata non solo la sensibilità ma anche la formazione di ossidi, come evidenziato dalla superficie di risposta ottenuta per il relativo modello (Figura 5.8 b). Un'eccessiva formazione di ossidi risulta problematica in quanto indice di una diminuzione dell'efficienza di atomizzazione della torcia ICP e deve, se possibile, essere evitata.

Pertanto, per ricercare delle condizioni che, seppur associate ad una minore sensibilità, consentissero di ottenere delle buone precisioni nella misura dei rapporti isotopici ma con una minore formazione di ossidi, sono state effettuate delle ulteriori prove. Nello specifico, le analisi aggiuntive sono state eseguite in due punti del dominio sperimentale selezionati in modo da presentare, sulla base di quanto indicato dalle Figure 5.8 a e 5.8 b, una buona risposta sia in termini di sensibilità sia di formazione di ossidi. I risultati ottenuti, in termini di RSD% dei rapporti isotopici misurati, sono stati confrontati con quelli corrispondenti alle condizioni che l'*experimental design* ha indicato come ottimali per la sola sensibilità.

A questo scopo, una soluzione a 10 ppb di Pb di SRM 981, di cui sono state registrate le intensità degli isotopi ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb , è stata analizzata in tre condizioni di flusso di aspirazione del campione e temperatura della camera di nebulizzazione, cioè:

- T = 80 $^{\circ}\text{C}$ e UR = 300 $\mu\text{L}/\text{min}$;
- T = 4 $^{\circ}\text{C}$ e UR = 100 $\mu\text{L}/\text{min}$;

- $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $UR = 300\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$.

Per ciascuna condizione, i valori di RSD% associati ai rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sono riportati in Figura 5.9.

Complessivamente, i migliori risultati sono stati ottenuti per un flusso di aspirazione pari a $300\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ e una temperatura della camera di nebulizzazione pari a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, condizioni che sono quindi state selezionate per essere utilizzate nel metodo sviluppato. Esse, infatti, portano a precisioni nella misura dei rapporti isotopici paragonabili ai valori ottenuti nelle condizioni individuate come ottimali mediante il disegno sperimentale, consentendo però di limitare la formazione di ossidi.

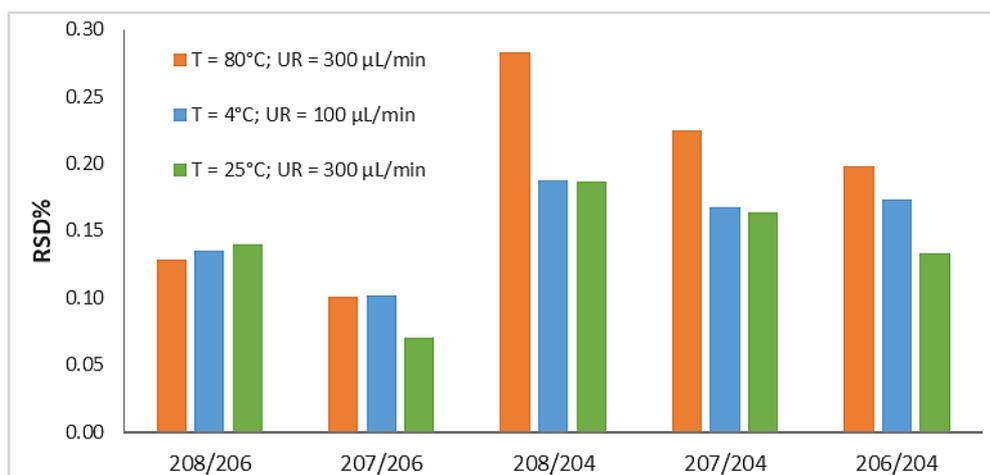


Figura 5.9 Precisione interna (RSD%, $n = 12$) ottenuta a differenti flussi di aspirazione del campione (UR) e temperature della camera di nebulizzazione (T), per una concentrazione di Pb pari a 10 ppb

5.1.3 Selezione dei parametri di acquisizione

Successivamente all’ottimizzazione multivariata dei parametri strumentali mediante *experimental design*, sono state effettuate alcune prove per valutare l’effetto del tempo di integrazione, del “*dwell time*” e del numero di “*sweeps*” sulla precisione ottenibile nella determinazione dei rapporti isotopici. Infatti, dal momento che questa cifra di merito dipende dal numero totale dei conteggi registrati durante ciascuna replica dell’analisi, è possibile ottenerne un miglioramento incrementando il tempo di acquisizione di ciascuna replica. Tuttavia, è necessario tenere presente che a un maggiore tempo di integrazione corrisponde non solo un maggiore tempo di analisi complessivo ma anche un maggior consumo di campione, fattore che può risultare limitante nel campo dell’analisi di matrici ambientali. Pertanto, la selezione dei parametri di acquisizione deve essere effettuata ricercando un opportuno compromesso.

Prima di descrivere le prove effettuate, è necessario fornire alcune informazioni circa la modalità di acquisizione del segnale da parte del rivelatore. La modalità di acquisizione impiegata nel corso del presente studio è detta “*peak-hopping*” e consiste, per ogni m/z , nella misura del segnale in un unico punto, corrispondente al massimo, per un certo tempo, detto

“*dwell time*”. Trascorso questo tempo, l’analizzatore “salta” sul picco relativo alla massa successiva e continua l’acquisizione. La procedura viene ripetuta un numero di volte pari al numero delle scansioni (“*sweeps*”).

Il tempo di integrazione dipende sia dal *dwell time* sia dal numero di *sweeps*, secondo l’Espressione 5.1.

$$\text{Tempo di integrazione} = \text{Dwell time} \cdot \text{numero di sweeps} \quad (5.1)$$

La modalità “*peak-hopping*” è quella tipicamente impiegata per l’analisi quantitativa in quanto, a parità di tempo di integrazione, ovvero di tempo complessivo impiegato per misurare il segnale corrispondente a un determinato *m/z*, essa garantisce il miglior rapporto segnale/rumore: infatti, il tempo di acquisizione è interamente utilizzato per effettuare misure sul massimo del picco, dove la precisione è massima²⁹.

Per prima cosa, sono state quindi effettuate delle prove per selezionare il tempo di integrazione più opportuno. A tale scopo, è stata analizzata, nelle condizioni operative ottimali individuate attraverso i disegni sperimentali descritti in precedenza, una soluzione di SRM 981 con concentrazione di Pb pari a 5 ppb in HNO₃ 1%, fissando il valore di *dwell time* a 5 ms e variando di volta in volta il numero di *sweeps* in modo da effettuare gli esperimenti in diverse condizioni di tempo di integrazione (1000 ms, 2000 ms, 5000 ms, 10000 ms, 20000 ms). Per ogni replica acquisita, lo strumento effettua 10 *reading*.

Per ciascuna prova, sono stati calcolati i valori di RSD% nella determinazione dei rapporti isotopici ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb e sono stati valutati i corrispondenti tempi di analisi. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.6.

Tabella 5.6 Effetto del tempo di integrazione sulla precisione e sul tempo di analisi

t integrazione (ms)	t analisi (min)	%RSD				
		208/206	207/206	208/204	207/204	206/204
1000	0.88	0.41	0.43	1.12	1.29	1.07
2000	1.76	0.33	0.40	0.65	0.80	0.65
5000	4.40	0.18	0.10	0.33	0.36	0.36
10000	8.80	0.11	0.22	0.28	0.34	0.30
20000	17.60	0.07	0.03	0.25	0.26	0.28

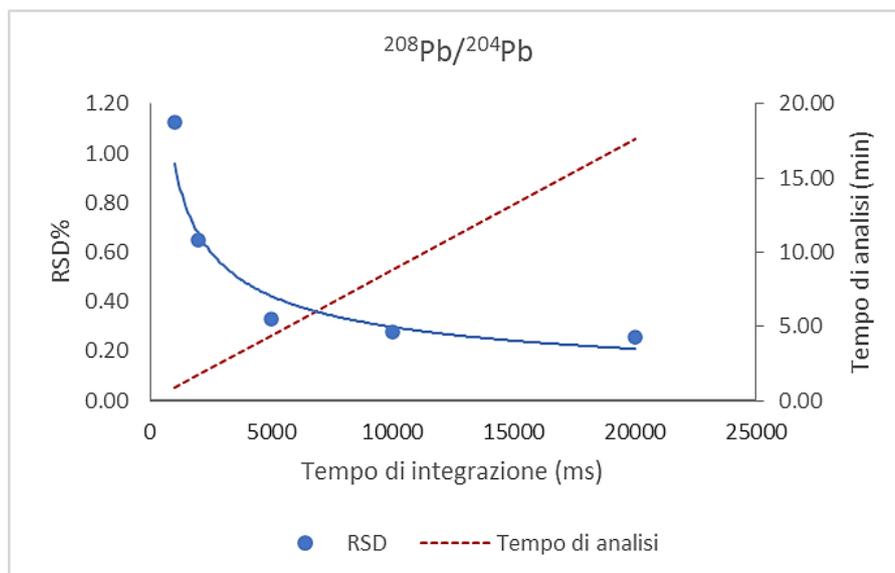


Figura 5.10 Effetto del tempo di integrazione sulla precisione interna (RSD%, $n = 12$) e sul tempo di analisi

In Figura 5.10, è riportata, a titolo di esempio, la rappresentazione grafica dei risultati ottenuti per il rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; andamenti analoghi sono stati riscontrati anche per i restanti rapporti isotopici. Dal grafico, è possibile osservare che una diminuzione significativa dei valori di RSD% può essere ottenuta aumentando il tempo di integrazione fino a 10000 ms, mentre un ulteriore aumento di questo parametro non comporta che un miglioramento marginale nella precisione interna.

Pertanto, il valore del tempo di integrazione individuato come miglior compromesso tra precisioni ottenibili e tempo di analisi (10 minuti) è risultato essere pari a 10000 ms.

Fissato il tempo di integrazione al valore ottimale individuato, sono state poi effettuate alcune prove variando il *dwell time* e il numero di *sweeps* (Tabella 5.7). Queste hanno permesso di confermare che i migliori risultati in termini di precisione nella misura dei rapporti isotopici si ottengono massimizzando il “*peak-hopping rate*”, quindi utilizzando, a parità di tempo di integrazione, un maggiore numero di *sweeps*. Infatti, queste condizioni consentono di compensare al meglio la deriva strumentale e il rumore associato alla sorgente ICP.

Tabella 5.7 Effetto dei parametri di acquisizione sulla precisione e sul tempo di analisi

Sweeps	Dwell t (ms)	t analisi (min)	%RSD				
			208/206	207/206	208/204	207/204	206/204
20	50	8.07	0.27	0.36	0.19	0.64	0.51
50	20	8.20	0.26	0.24	0.45	0.35	0.41
100	10	8.40	0.17	0.16	0.47	0.43	0.41
200	5	8.80	0.14	0.17	0.35	0.40	0.38
500	2	10.00	0.07	0.18	0.17	0.36	0.20
1000	1	12.00	0.09	0.10	0.32	0.34	0.34

Continuando a tenere in considerazione come criterio di scelta quello di un tempo di analisi non eccessivo, è stata selezionata come combinazione ottimale dei parametri di acquisizione quella tra un numero di *sweeps* pari a 500 e un valore di *dwell time* pari a 2 ms.

5.1.4 Correzione dell'interferenza isobarica del ^{204}Hg

Per ottenere misure accurate dei rapporti isotopici $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, l'interferenza isobarica del ^{204}Hg , dovuta alla sovrapposizione spettrale con l'isotopo dell'analita ^{204}Pb , deve essere corretta. Ciò può essere facilmente ottenuto attraverso l'impiego di un'opportuna equazione correttiva, che è stata inserita attraverso il software di gestione dello strumento all'interno del metodo per l'analisi isotopica del piombo.

Applicando la correzione, durante l'analisi viene registrata, insieme a quelle degli isotopi del piombo, anche l'intensità del segnale al rapporto $m/z = 202$, che corrisponde all'isotopo più abbondante del Hg (^{202}Hg , abbondanza naturale = 29.86%). Quindi, secondo l'Equazione 5.2, il software sottrae automaticamente dall'intensità totale del segnale al rapporto $m/z = 204$ il contributo dell'isotopo interferente (^{204}Hg , abbondanza naturale = 6.89%), calcolato tenendo conto del rapporto tra le abbondanze dei due isotopi del Hg considerati. In questo modo, l'intensità del ^{204}Pb risulta corretta.

$$I(^{204}\text{Pb}) = I(204) - 0.230074 \cdot I(^{202}\text{Hg}) \quad (5.2)$$

Per verificare l'efficacia della correzione dell'interferenza isobarica, è stato effettuato un confronto tra l'accuratezza nella determinazione dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb ottenuta applicando o meno l'Equazione 5.2. A tale scopo, è stata analizzata una soluzione del materiale di riferimento certificato BCR-482 (lichene), la cui composizione isotopica è nota dalla letteratura⁶² (paragrafo 4.3.2).

In particolare, per poter valutare il solo contributo all'errore legato all'interferenza del mercurio, è stato applicato il metodo del “*bracketing standard*” così da correggere il *mass bias*, fattore che influenza l'accuratezza nella misura dei rapporti isotopici. Secondo quanto già descritto nel paragrafo 2.3.3, l'analisi del BCR-482 è stata preceduta e seguita dall'analisi di una soluzione standard “SRM 981 QC (*Quality Control*)” con concentrazione di Pb pari a 10 ppb. In questo modo, i rapporti isotopici misurati per il CRM sono stati corretti per il valore medio delle *K* corrispondenti ottenute analizzando i due standard, secondo le Equazioni 2.5 e 2.6.

Quindi, per i rapporti isotopici corretti per la discriminazione di massa sono stati calcolati gli errori sistematici relativi (E%), secondo l'Equazione 5.3:

$$E\% = \left(\frac{R_{\text{misurato}}}{R_{\text{certificato}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (5.3)$$

dove R_{misurato} è il rapporto isotopico ottenuto a seguito della correzione del *mass bias* e $R_{\text{certificato}}$ è il valore di riferimento del BCR-482.

Analizzando il materiale di riferimento certificato senza applicare l'equazione per la correzione dell'interferenza isobarica, sono stati ottenuti degli errori nella misura dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pari, nell'ordine, al -12.3, -13.6 e -12.7%. Ripetendo l'analisi con l'inserimento all'interno del metodo dell'equazione correttiva, tali errori sono diminuiti, rispettivamente, a valori pari all'1.5, 0.6 e 1.5%, diventando accettabili (Tabella 5.8).

Tabella 5.8 Effetto dell'applicazione dell'equazione correttiva sugli errori (%) nella determinazione dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb

Equazione correttiva	E‰		
	208/204	207/204	206/204
No	-12.3	-13.6	-12.7
Sì	1.5	0.6	1.5

Questi risultati hanno permesso di confermare che l'influenza dell'interferenza isobarica del ^{204}Hg sull'accuratezza dei rapporti isotopici misurati rispetto al ^{204}Pb risulta significativa e, allo stesso tempo, che questa può essere opportunamente corretta mediante l'Equazione 5.2. Inoltre, poiché la correzione si è dimostrata efficace nel caso del BCR-482, materiale caratterizzato da un rapporto Hg:Pb significativamente più elevato di quello naturale (1:85 rispetto a 1:304 registrato da Wedepohl per l'*upper continental crust*⁶⁴), è stato possibile concludere che questa è adatta ad essere utilizzata anche per la misura accurata dei rapporti $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in campioni di particolato atmosferico.

Tuttavia, per definire in maniera più dettagliata il campo di applicabilità dell'equazione correttiva per la risoluzione dell'interferenza isobarica, si è deciso di effettuare ulteriori prove a diversi rapporti Hg:Pb. Per fare ciò, i rapporti isotopici ottenuti come risultato dell'analisi di soluzioni di SRM 981 con concentrazione di Pb pari a 10 ppb e concentrazioni crescenti di Hg sono stati confrontati con quelli misurati per una soluzione di SRM 981 a 10 ppb di Pb tal quale, presa come riferimento. Per ciascuna soluzione, gli errori relativi (E‰) dei tre rapporti isotopici di interesse, calcolati rispetto alla soluzione di riferimento, sono riportati in Tabella 5.9.

Tabella 5.9 Errori (%) sulla determinazione dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ per diversi rapporti Hg:Pb

[Hg] (µg/L)	Hg:Pb	E (%)		
		208/204	207/204	206/204
0	Ref	-	-	-
0.1	1:100	-0.3	0.3	0.6
0.5	1:20	-0.4	-0.5	0.2
1	1:10	-0.7	-0.9	-0.9
2	1:5	0.6	1.5	1.8
5	1:2	0.8	1.8	1.8
10	1:1	2.0	1.8	1.2

I risultati hanno mostrato che gli errori ottenuti da tutte le prove eseguite risultano accettabili (< 2‰) e che, quindi, l'equazione correttiva è efficace in un range di rapporti Hg:Pb che va da 1:100 a 1:1.

5.1.5 Precisione ed accuratezza

Dopo aver individuato i parametri operativi studiati in fase di ottimizzazione ed aver valutato l'efficacia della correzione isobarica del ^{204}Hg , sono state definite le cifre di merito del metodo.

Nello specifico, la precisione interna è stata valutata analizzando soluzioni di SRM 981 a diverse concentrazioni di Pb in HNO_3 0.1%. Scegliendo come valore di minima precisione accettabile una RSD% pari al 0.5%, i risultati delle analisi (Tabella 5.10) hanno permesso di ricavare che una determinazione precisa dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb può essere ottenuta per una concentrazione minima di Pb di $1 \mu\text{g L}^{-1}$ mentre per i rapporti che coinvolgono gli isotopi maggiori è possibile arrivare fino a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabella 5.10 Precisione interna a varie concentrazioni di Pb (RSD%, $n = 12$)

C ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)				
	208/206	207/206	208/204	207/204	206/204
0.1	0.42	0.32	1.07	1.38	1.18
0.5	0.27	0.13	0.84	0.80	0.90
1	0.14	0.18	0.37	0.41	0.42
2	0.14	0.18	0.37	0.29	0.26
5	0.14	0.09	0.24	0.36	0.25
10	0.08	0.10	0.21	0.15	0.24
15	0.11	0.09	0.16	0.13	0.13

A queste concentrazioni, è stata quindi valutata l'influenza del bianco sui rapporti isotopici misurati, analizzando una soluzione di HNO_3 0.1%. La concentrazione di Pb ($0.014 \mu\text{g L}^{-1}$) e i rapporti isotopici ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1052 \pm 0.007$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8674 \pm 0.005$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 31.88 \pm 0.69$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.26 \pm 0.22$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.18 \pm 0.27$) per essa misurati hanno permesso di determinare, attraverso l'applicazione di un *mixing model* lineare, che l'incidenza del bianco sui rapporti isotopici determinati per lo standard SRM 981 è trascurabile (< 2‰).

L'accuratezza del metodo è stata valutata mediante i risultati di 35 analisi del materiale di riferimento certificato BCR-482 (concentrazione di Pb pari a 1 ppb), eseguite nel corso di 11 diverse giornate di lavoro. I valori medi ottenuti (Tabella 5.11) sono risultati in buon accordo con i corrispondenti valori certificati, con errori inferiori al 2‰ e una precisione esterna di ~0.1% per i rapporti $^{20x}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e di ~0.3% per i rapporti $^{20x}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Tabella 5.11 Precisione esterna (RSD%) ed accuratezza (E%) relative ad analisi del certificato BCR-482 (n = 35)

	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Misurato	2.1295	0.8845	37.47	15.553	17.580
Dev.Std	0.0032	0.0010	0.11	0.053	0.059
RSD (%)	0.15	0.12	0.30	0.34	0.34
Riferimento	2.12879	0.88411	37.490	15.5701	17.6111
Errore (‰)	0.32	0.45	-0.46	-1.11	-1.77

5.1.6 Stima dell'incertezza

È importante tenere presente che quando i dati ottenuti da misurazioni vengono utilizzati per ricavare, attraverso l'applicazione di relazioni matematiche, una nuova grandezza y , le incertezze associate ai dati di partenza si propagano attraverso i calcoli e portano ad ottenere un'incertezza sul valore di y . Per questo motivo, spesso si afferma che un dato è completo solo quando accompagnato da una stima quantitativa della sua incertezza, la cui valutazione è fondamentale per decidere se esso è adeguato allo scopo previsto (*fit for purpose*)⁶⁵.

Come precedentemente specificato, nello studio presentato in questo lavoro di tesi, i rapporti isotopici del piombo sono stati determinati al fine di ottenere informazioni che permettessero, tra l'altro, di identificare le sorgenti di inquinamento e di tracciare le vie di trasporto di questo elemento. Per questo motivo, è stato necessario valutare se l'incertezza legata alla determinazione dei rapporti isotopici mediante il metodo sviluppato risultasse adeguata a discriminarli in maniera statisticamente significativa.

Nel presente paragrafo verranno riportati i risultati relativi alla stima dell'incertezza nella determinazione dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb , mentre un analogo studio era già stato effettuato per gli isotopi maggiori³¹. Nello specifico, le fonti di incertezza e i loro contributi all'incertezza totale sono stati calcolati secondo la guida “*Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*” (GUM)⁶⁶.

Nella determinazione dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb , possono essere identificate tre principali fonti di incertezza, ossia la determinazione del tempo morto, la correzione del *mass bias* mediante il metodo “*bracketing standard*” e la correzione dell'interferenza isobarica del ^{204}Hg .

In particolare, l'incertezza legata al tempo morto $u(R_t)$ è data da tre diversi contributi che sono funzione della precisione interna del campione $s(R_e)$, della deviazione standard del tempo morto $s(\tau)$ e della deviazione standard relativa all'intensità del segnale del ^{204}Pb $s(I_e)$. Applicando la legge della propagazione degli errori alla relazione impiegata per la correzione del tempo morto, è possibile ricavare delle equazioni che consentono di calcolare i singoli contributi dei termini citati. Nello specifico, per l'elaborazione riportata sono state utilizzate le Equazioni 5.4, 5.5 e 5.6.

$$u(R_e) = s(R_e) \frac{1}{1-\tau R_e I_e} \quad (5.4)$$

$$u(\tau) = s(\tau) \frac{I_e \tau (R_e - 1)}{(1-\tau I_e)(1-\tau R_e I_e)} \quad (5.5)$$

$$u(I_e) = s(I_e) \frac{I_e \tau (R_e - 1)}{(1-\tau I_e)(1-\tau R_e I_e)} \quad (5.6)$$

La deviazione standard relativa all'intensità del segnale del ^{204}Pb è, a sua volta, influenzata dalla deviazione standard dell'intensità del segnale del ^{202}Hg , utilizzata per la correzione dell'interferenza isobarica secondo l'Equazione 5.2.

L'incertezza associata alla correzione del *mass bias* è, invece, legata a un termine $u(R_s)$ relativo alle precisioni interne R_{s1} e R_{s2} degli standard utilizzati per la *bracketing*, a uno relativo alla precisione interna del campione $u(R_e)$ e all'incertezza sui rapporti isotopici certificati per lo standard $u(R_c)$. Anche in questo caso, utilizzando la legge di propagazione degli errori, dalle relazioni utilizzate per la correzione della discriminazione di massa possono essere ricavate le equazioni per il calcolo di tali contributi (Equazioni 5.7, 5.8 e 5.9).

$$u(R_s) = (s(R_{s1}) + s(R_{s2})) \frac{2R_e R_c}{R_{s1} + R_{s2}} \quad (5.7)$$

$$u(R_e) = s(R_e) \frac{2R_c}{R_{s1} + R_{s2}} \quad (5.8)$$

$$u(R_s) = s(R_c) \frac{2R_c}{R_{s1} + R_{s2}} \quad (5.9)$$

Per ciascun rapporto isotopico, la radice quadrata della somma dei quadrati dei relativi termini calcolati corrisponde all'“incertezza combinata”. Questa, moltiplicata per un “fattore di copertura” $k = 2$ e divisa per la radice quadrata del numero di repliche, restituisce l'“incertezza estesa” della media, ossia l'incertezza nella determinazione del rapporto isotopico, con una confidenza del 95%.

I calcoli sono stati effettuati considerando $n = 12$ repliche della misura dei rapporti isotopici di una soluzione di BCR-482 con una concentrazione di Pb di 10 ppb (Tabella 5.12).

Tabella 5.12 Valori di intensità e dei rapporti isotopici utilizzati per il calcolo dei contributi alle incertezze estese

N	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	I (204)	Hg202	^{204}Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1	872223	364355	412345	23922	1096	23670	36.85	15.39	17.42
2	900642	375028	424763	24699	1293	24401	36.91	15.37	17.41
3	894063	372977	422179	24439	1360	24126	37.06	15.46	17.50
4	900510	375070	424076	24635	1444	24303	37.05	15.43	17.45
5	904287	377141	427307	24788	1484	24446	36.99	15.43	17.48
6	903741	377023	427244	24706	1554	24349	37.12	15.48	17.55
7	889447	370562	419516	24434	1576	24072	36.95	15.39	17.43
8	890499	371444	421200	24433	1620	24060	37.01	15.44	17.51
9	892615	372422	421771	24425	1663	24042	37.13	15.49	17.54
10	885870	370200	419376	24401	1724	24004	36.91	15.42	17.47

N	²⁰⁸ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb	I (204)	Hg202	²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
11	888396	370130	418767	24312	1755	23908	37.16	15.48	17.52
12	891090	371548	422072	24555	1796	24142	36.91	15.39	17.48

Le incertezze estese nella determinazione dei rapporti isotopici ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb sono risultate essere, rispettivamente, pari a 0.095, 0.037 e 0.042. Queste risultano in buon accordo con le deviazioni standard dei corrispondenti rapporti isotopici (0.101, 0.041 and 0.046) e con le precisioni osservate per l'analisi di 84 campioni di PM₁₀ (0.101, 0.040 and 0.048, vedi paragrafo 5.2.4), permettendo di concludere che nel calcolo dell'incertezza non è stato trascurato nessun termine significativo.

Per poter valutare il contributo all'incertezza dato dalla correzione dell'interferenza isobarica del ²⁰⁴Hg, il procedimento di calcolo descritto in precedenza è stato ripetuto ponendo uguale a 0 la deviazione standard relativa all'intensità del segnale del ²⁰²Hg, ossia considerando nullo l'errore associato alla sua misura. Quindi, le nuove incertezze estese calcolate non terranno conto dell'incertezza associata all'utilizzo dell'equazione correttiva, che potrà quindi essere ottenuta per differenza rispetto ai valori relativi al primo calcolo.

In Tabella 5.13, sono riportati, per ciascuno dei tre rapporti isotopici considerati, i contributi all'incertezza totale, espressi in termini di percentuale, di cui è inoltre proposta una rappresentazione grafica in Figura 5.11.

Tabella 5.13 Contributi (%) relativi alle incertezze estese dei rapporti isotopici ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb

Contributo (%)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Precisione interna	78	81	84
Misura del ²⁰⁴ Pb	0.8	0.1	0.2
Incetezza sul tempo morto	17	3	4
Incetezza sul certificato	0.002	0.012	0.007
Correzione isobarica di ²⁰⁴ Hg	5	15	12

Il contributo più importante all'incertezza totale è risultato essere quello legato alla precisione interna (78-84%), mentre quello relativo alla correzione isobarica del ²⁰⁴Hg è pari al 5-15%. L'incertezza sulla determinazione del tempo morto, invece, si è rivelata significativa (17%) solamente per il rapporto ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, mentre i restanti contributi sono risultati trascurabili.

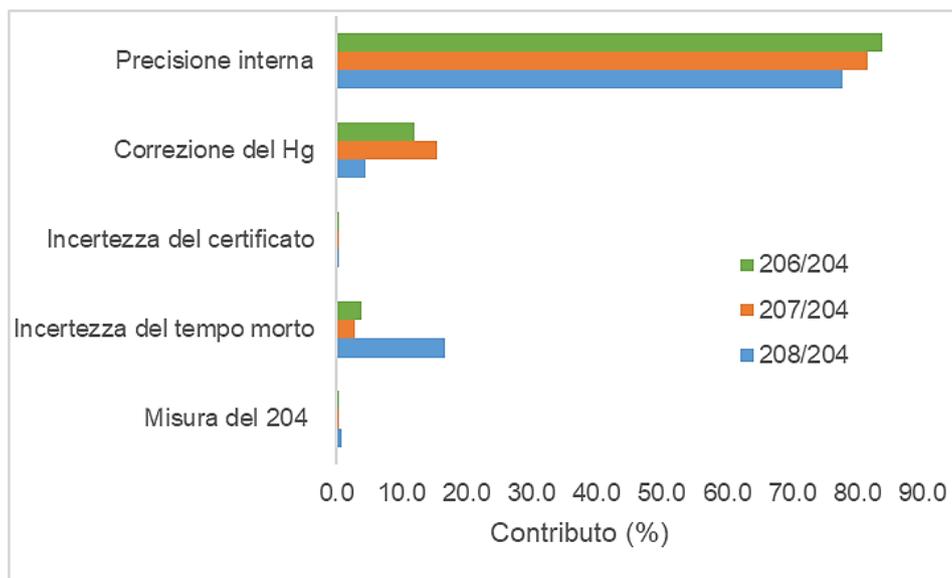


Figura 5.11 Contributi (%) relativi alle incertezze estese dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

5.2 Analisi dei campioni di PM₁₀ provenienti da Ny-Ålesund

Nella presente sezione, verranno innanzitutto riportati e discussi, in termini di andamenti stagionali, i risultati ottenuti dalla determinazione della concentrazione di piombo e dei fattori di arricchimento crostale in 40 campioni di particolato atmosferico prelevati a Ny-Ålesund tra settembre 2019 e novembre 2020.

Successivamente, verranno presentati i valori ricavati per i rapporti isotopici del piombo dall'analisi di 84 campioni di PM₁₀ di Ny-Ålesund relativi al periodo tra ottobre 2018 e novembre 2020, ottenuti dall'applicazione del metodo sviluppato nella prima fase di questo lavoro di tesi. Tali risultati verranno quindi discussi in relazione alla variabilità stagionale della composizione isotopica del piombo, alla sua origine naturale o antropica e, infine, alla sua provenienza geografica.

5.2.1 Determinazione della concentrazione di piombo

Degli 84 campioni di particolato atmosferico presi complessivamente in considerazione per l'analisi isotopica, la concentrazione totale di piombo è stata determinata, durante questa attività di tesi, per i 40 raccolti tra settembre 2019 e novembre 2020. Infatti, per i restanti filtri, campionati tra ottobre 2018 e settembre 2019, questa informazione era già disponibile, in quanto ricavata durante un lavoro precedente⁶⁷.

I campioni di interesse sono stati mineralizzati ed analizzati mediante ICP-MS, secondo le procedure descritte nei paragrafi 4.5.2 e 4.5.3. La mineralizzazione e le analisi sono state effettuate in ordine casuale, in modo da evitare l'introduzione di errori sistematici.

Per ogni soluzione ottenuta dalla mineralizzazione, la concentrazione di piombo ricavata dall'analisi è stata utilizzata, previa sottrazione del contributo del bianco, per ricavare la

concentrazione del metallo in atmosfera, utilizzando il dato corrispondente al volume di aria campionato per il relativo filtro.

La concentrazione media di Pb nei bianchi procedurali è risultata essere di 0.008 ± 0.007 ng/mL ($n = 12$). Il limite di rilevabilità LOD (*Limit of Detection*) del metodo di analisi utilizzato, ossia la concentrazione di analita che produce un segnale significativamente diverso dal rumore di fondo, corrisponde a 0.021 ng/mL. Esso, secondo definizione, è stato ricavato moltiplicando per tre la deviazione standard della concentrazione del bianco ($3\sigma_B$). Considerando un volume di soluzione pari a 10 mL, la diluizione 1:1 per l'applicazione del metodo dello standard interno (vedi paragrafi 4.5.2 e 4.5.3) e un valore medio di volume d'aria campionata pari a 1432 m³, il LOD del metodo è risultato pari a 0.29 pg/m³.

In Tabella 5.14 sono riportati, per ciascuno dei campioni di PM₁₀, le corrispondenti concentrazioni di piombo determinate in soluzione (ppb) e in atmosfera (pg/m³). Per tutte le soluzioni analizzate, i valori di concentrazione sono risultati superiori al LOD di 1-3 ordini di grandezza.

Tabella 5.14 Concentrazioni di piombo determinate nelle soluzioni analizzate (ppb) e in atmosfera (pg/m³)

Campione	Data di inizio campionamento	[Pb] _{sol} (ppb)	V _{aria} campionato (m ³)	[Pb] _{atm} (pg/m ³)	EF (Pb/Al) _c
HV-MET 38-19	14/09/2019	0.15	1438.79	4.0	39.6
HV-MET 39-19	21/09/2019	1.28	1558.32	32.7	65.8
HV-MET 40-19	28/09/2019	0.98	1434.88	27.1	11.2
HV-MET 41-19	05/10/2019	0.99	1432.81	27.3	54.5
HV-MET 42-19	12/10/2019	0.78	1417.22	21.7	7.8
HV-MET 44-19	26/10/2019	2.44	1408.20	69.2	51.5
HV-MET 45-19	02/11/2019	2.22	1617.48	54.7	34.5
HV-MET 46-19	10/11/2019	0.94	1600.21	23.2	60.2
HV-MET 47-19	18/11/2019	0.42	1622.85	10.3	22.1
HV-MET 48-19	26/11/2019	5.39	1623.13	132.7	58.4
HV-MET 49-19	04/12/2019	30.60	1605.36	762.2	103.8
HV-MET 50-19	12/12/2019	10.17	1637.79	248.1	23.4
HV-MET 51-19	20/12/2019	9.75	1628.96	239.2	199.8
HV-MET 52-19	28/12/2019	10.00	1620.50	246.7	241.0
HV-MET 01-20	05/01/2020	16.29	1503.68	433.2	27.6
HV-MET 02-20	13/01/2020	16.50	1590.85	414.6	433.4
HV-MET 03-20	21/01/2020	18.05	1633.25	441.8	178.4
HV-MET 04-20	29/01/2020	6.38	1595.81	159.6	41.7

Campione	Data di inizio campionamento	[Pb] _{sol} (ppb)	V _{aria} campionato (m ³)	[Pb] _{atm} (pg/m ³)	EF (Pb/Al) _c
HV-MET 05-20	06/02/2020	20.05	1597.24	501.9	203.1
HV-MET 06-20	14/02/2020	18.37	1589.97	462.0	474.8
HV-MET 07-20	22/02/2020	43.06	1590.31	1082.8	530.4
HV-MET 08-20	01/03/2020	5.35	1617.45	132.1	139.8
HV-MET 09-20	09/03/2020	7.65	1592.87	191.8	101.7
HV-MET 10-20	17/03/2020	9.20	1636.79	224.6	147.6
HV-MET 11-20	25/03/2020	7.53	1624.56	185.2	197.3
HV-MET 12-20	02/04/2020	5.45	1647.84	132.2	43.3
HV-MET 13-20	10/04/2020	2.46	1649.16	59.6	35.5
HV-MET 14-20	18/04/2020	4.54	1608.27	112.8	9.7
HV-MET 15-20	26/04/2020	5.91	1610.41	146.6	43.0
HV-MET 16-20	05/04/2020	3.07	1587.14	77.3	24.9
HV-MET 17-20	12/05/2020	3.03	1629.28	74.2	13.7
HV-MET 18-20	20/05/2020	1.35	1570.95	34.1	43.5
HV-MET 19-20	28/05/2020	0.67	1593.52	16.7	56.2
HV-MET 20-20	17/10/2020	0.83	733.64	45.1	40.6
HV-MET 25-20	10/11/2020	1.14	782.63	57.6	38.5
HV-MET 26-20	14/11/2020	0.35	719.46	19.3	24.5
HV-MET 27-20	18/11/2020	0.50	753.20	26.2	75.9
HV-MET 28-20	22/11/2020	0.29	725.76	15.8	55.0
HV-MET 29-20	26/11/2020	0.49	737.20	26.0	30.4
HV-MET 30-20	30/11/2020	1.07	715.55	59.2	105.2

Le concentrazioni di Pb trovate variano da 4 pg/m³, registrati nel mese di settembre, a 1083 pg/m³, registrati nel mese di febbraio, e sono caratterizzate da un valore medio e mediano rispettivamente di 176 pg/m³ e 74 pg/m³ (Tabella 5.15).

Tabella 5.15 Riassunto dei principali indici statistici relativi alle concentrazioni di piombo determinate nei campioni di PM₁₀ artico campionati da ottobre 2019 e novembre 2020.

	[Pb] pg/m ³
Media	176
Std.Dev	226
Minimo	4
Massimo	1083
Mediana	76
n	40

5.2.2 Determinazione dei fattori di arricchimento crostali (EFs)

Per gli stessi campioni, sono state determinate, mediante ICP-AES, le relative concentrazioni di alluminio, elemento utilizzato come *marker crostale* per stimare l'arricchimento di piombo rispetto ai livelli naturali. I valori ottenuti dalle analisi sono stati utilizzati per valutare l'origine naturale o antropogenica del piombo, calcolando i fattori di arricchimento crostali (EFs) secondo la seguente equazione:

$$EF(\text{Pb/Al})_c = \frac{(\text{Pb/Al})_s}{(\text{Pb/Al})_{\text{UCC}}} \quad (5.10)$$

dove $(\text{Pb/Al})_s$ e $(\text{Pb/Al})_{\text{UCC}}$ sono, rispettivamente, il rapporto tra le concentrazioni dei due elementi misurate per il campione e quello riscontrato nella parte superiore della crosta continentale (pari a $2.195 \cdot 10^{-4}$)⁶⁴.

Nello specifico, le concentrazioni di alluminio in soluzione, sottratte del contributo del bianco (1.5 ± 1 ng/mL, $n = 13$), sono state convertite, essendo noto il volume di aria campionato relativo a ciascun filtro, nelle concentrazioni dell'elemento in atmosfera. Quindi, applicando l'Equazione 5.10, sono stati calcolati i fattori di arricchimento crostale, riportati insieme alle concentrazioni di Pb in Tabella 5.14.

Per l'interpretazione dei risultati ottenuti, è necessario tenere presente che valori di EF inferiori a 10 indicano un'origine dell'elemento prevalentemente crostale (denominato “non arricchito”), valori compresi tra 10 e 100 rappresentano un moderato arricchimento e fattori superiori a 100 suggeriscono che l'elemento (detto “arricchito”) ha origine prevalentemente antropica. I fattori di arricchimento calcolati mostrano un valore medio pari a 102 ± 40 (media \pm intervallo di confidenza al 95%, $n = 40$), indicando quindi una predominante origine antropica del piombo associato al particolato atmosferico analizzato.

Tale risultato è in accordo con quello riscontrato per i campioni risalenti al periodo compreso tra ottobre 2018 e settembre 2019 (79 ± 32 , media \pm intervallo di confidenza al 95%, $n = 43$) e con quelli riportati per Ny-Ålesund in studi precedenti, riferiti a intervalli temporali più ampi⁶⁸. È stato quindi possibile concludere che, recentemente, non si è verificato alcun cambiamento nella quantità di piombo antropogenico che raggiunge l'Artide.

5.2.3 Andamenti stagionali della concentrazione di piombo e dei fattori di arricchimento crostali

Per l'intero dataset, costituito da un totale di 84 campioni, l'andamento temporale della concentrazione di piombo nel PM₁₀ artico è riportato in Figura 5.12. Dalla sua osservazione è possibile apprezzare come l'elemento raggiunga concentrazioni maggiori nel periodo invernale e presenti concentrazioni significativamente minori nei periodi primaverile, autunnale e, soprattutto, estivo.

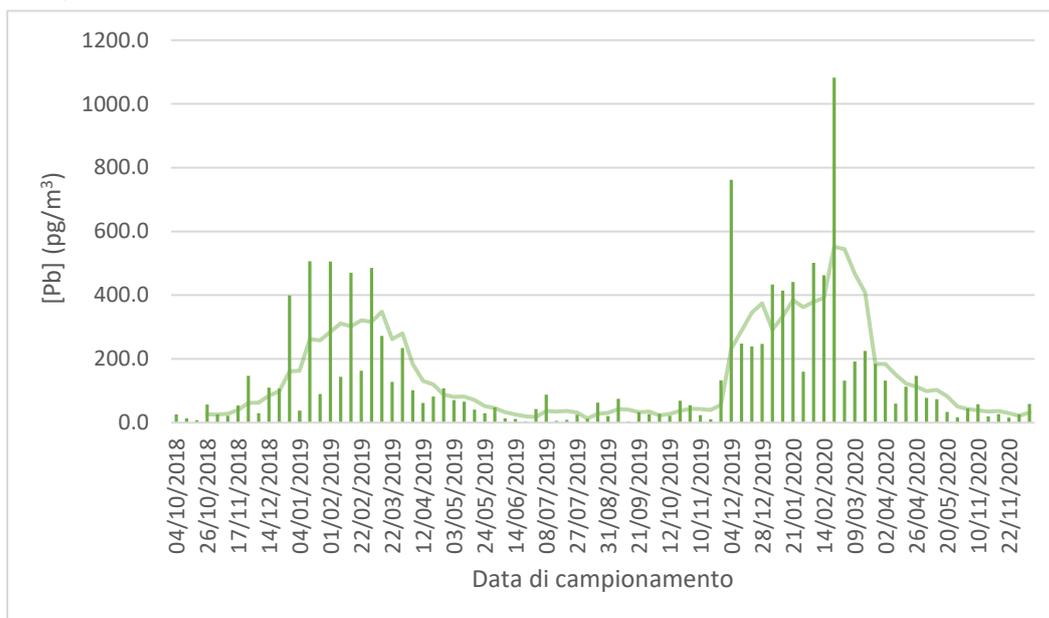


Figura 5.12 Andamento temporale della concentrazione di piombo nel PM₁₀ artico (2018-2020)

Infatti, come già riscontrato in diversi studi precedenti^{13,21,68}, il piombo che raggiunge Ny-Ålesund mostra un'importante variabilità stagionale, che si riflette non solo sulla sua concentrazione ma anche sui fattori di arricchimento e sulla sua composizione isotopica.

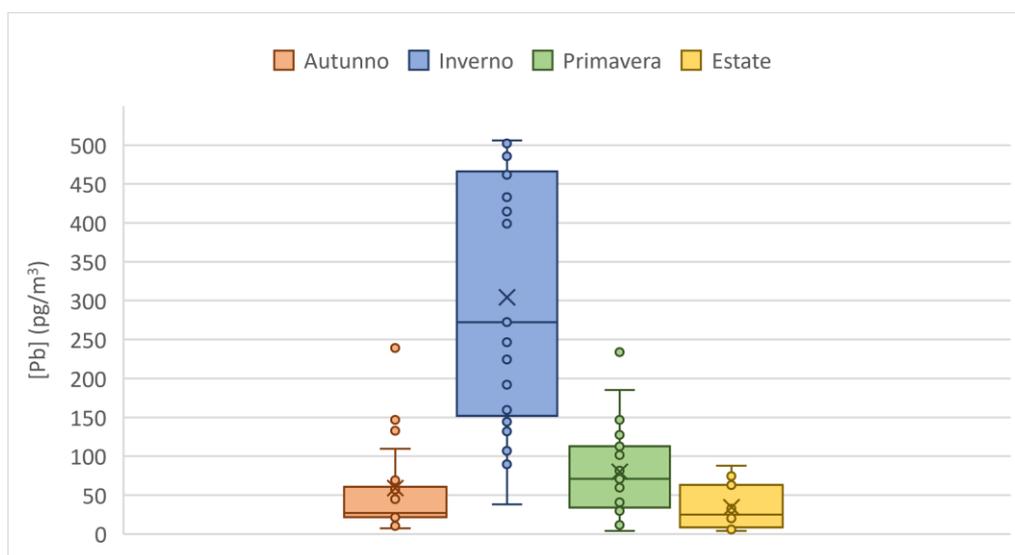


Figura 5.13 Variazione stagionale della concentrazione di Pb nel PM₁₀ campionato a Ny-Ålesund nel 2018-2020

Suddividendo i dati relativi alla concentrazione di piombo in base alla stagione di campionamento del filtro e rappresentandoli attraverso un *box-plot* (Figura 5.13), l'andamento stagionale risulta ancora più evidente. Per facilitare la visualizzazione e la comprensione del grafico, per la sua costruzione non sono stati considerati due dei valori identificati come outliers, ossia quelli relativi ai campioni HV-MET 49-19 e HV-MET 07-20.

In particolare, le concentrazioni di piombo sono risultate significativamente maggiori ($p\text{-value} < 0.001$) per l'inverno ($340 \pm 231 \text{ pg/m}^3$) rispetto a primavera ($80 \pm 58 \text{ pg/m}^3$), estate ($34 \pm 29 \text{ pg/m}^3$) e autunno ($84 \pm 147 \text{ pg/m}^3$). Le concentrazioni autunnali, invece, non sono significativamente diverse ($p\text{-value} > 0.05$) da quelle primaverili ed estive.

Inoltre, le concentrazioni di piombo nei campioni invernali mostrano una maggiore dispersione rispetto a quelle relative ai campioni estivi, primaverili e autunnali, che si estendono in range di valori più ristretti. Nel grafico, sono poi evidenziati diversi *outliers*, che coincidono con campioni raccolti nei periodi di transizione autunno/inverno e inverno/primavera.

Un andamento temporale analogo (Figura 5.14) è stato trovato anche per i fattori di arricchimento crostale, che mostrano in inverno valori molto elevati (> 100) e in estate valori relativamente bassi (inferiori, o di poco superiori, al valore soglia di 10). Nei mesi primaverili e autunnali, si riscontrano, invece, valori intermedi tra 10 e 100.

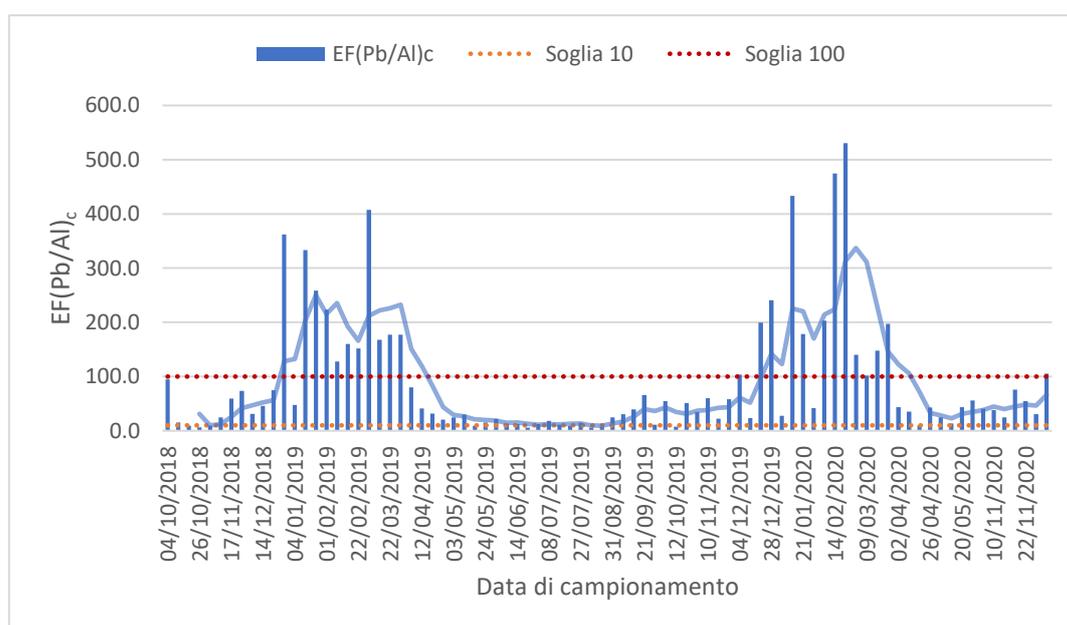


Figura 5.14 Andamento temporale dei fattori di arricchimento crostale

Anche in questo caso, i dati suddivisi in base alle stagioni possono essere rappresentati attraverso un *box-plot*. Dal grafico, riportato in Figura 5.15, si osserva come i fattori di arricchimento relativi ai campioni invernali siano significativamente più elevati ($p\text{-value} < 0.001$) rispetto a quelli registrati per le altre stagioni, evidenziando un elevato contributo di origine antropica ($EF = 220 \pm 145$). In primavera ed autunno, l'arricchimento risulta moderato, con valori di EF pari, rispettivamente, a 49 ± 56 e 49 ± 41 , mentre in estate questo è ancora più contenuto ($EF = 22 \pm 18$).

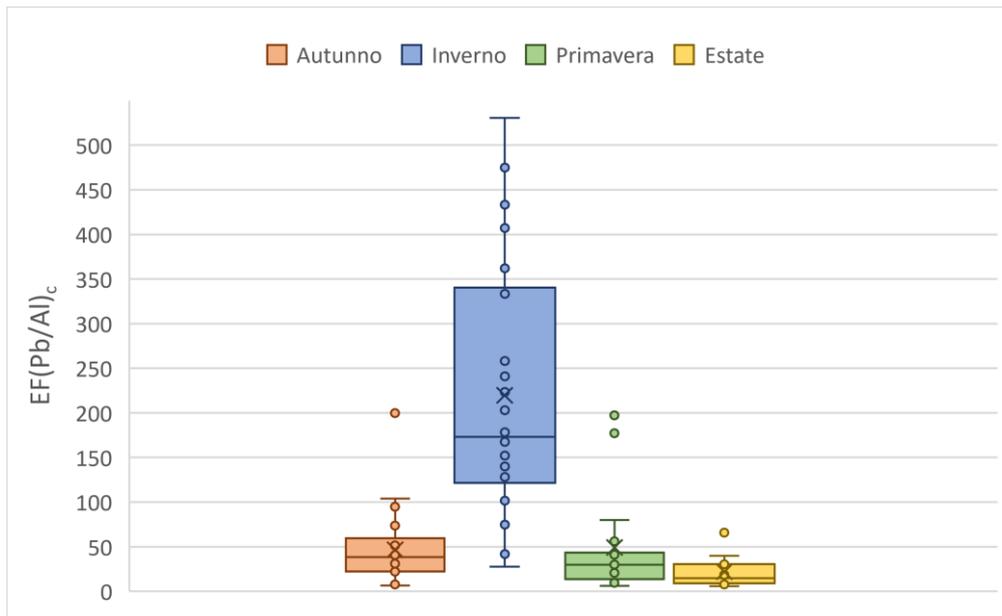


Figura 5.15 *Variazione stagionale dei fattori di arricchimento crostali nel PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel 2018-2020*

Per valutare la stagionalità di questi due parametri in riferimento ad un periodo di tempo più esteso, sono stati presi in considerazione i dati ottenuti per i campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund da marzo 2010 a novembre 2020. Dopo averli suddivisi a seconda del mese di campionamento del filtro, sono stati calcolati i corrispondenti valori medi di concentrazione di piombo e di fattore di arricchimento crostale, con i relativi intervalli di confidenza al 95%. In Figura 5.16, è riportata una rappresentazione grafica di quanto ottenuto.

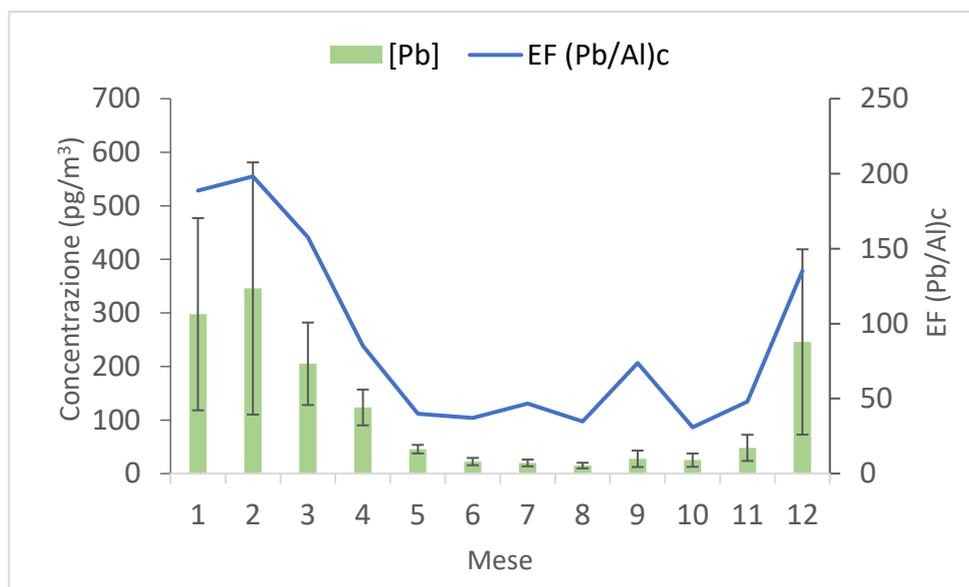


Figura 5.16 *Andamento mensile della concentrazione di piombo e dei fattori di arricchimento crostali nel PM_{10} campionato da Ny-Ålesund tra il 2010 e il 2020*

Questa ha permesso di confermare, su una scala temporale più ampia, che il *trend* stagionale della concentrazione di piombo è tale per cui questa risulta massima nei mesi

invernali (da dicembre a marzo) e va gradualmente a decrescere durante la primavera (da aprile a giugno). Dopo aver raggiunto i valori minimi in estate, in particolare durante il mese di agosto, questa torna a crescere durante i mesi autunnali (tra ottobre e novembre). Dal grafico, si può osservare che i fattori di arricchimento crostale mostrano un andamento del tutto analogo rispetto a quello della concentrazione di piombo. Questo tipo di tendenza, che, come mostrato nel paragrafo 5.1.4.1, si riscontra anche per la composizione isotopica del piombo, è da attribuirsi ad un cambiamento nella circolazione delle masse d'aria e, di conseguenza, delle probabili aree sorgente del particolato atmosferico che raggiunge Ny-Ålesund nelle diverse stagioni.

5.2.4 Determinazione dei rapporti isotopici del piombo

I risultati ottenuti dalla determinazione dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ per gli 84 campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund tra ottobre 2018 e novembre 2020 sono riportati, insieme alle relative incertezze, negli Allegati 1 e 2. Le incertezze riportate sono state calcolate come:

$$U = \frac{2 \cdot \text{Dev.Std}}{\sqrt{n}} \quad (5.11)$$

dove *Dev.Std* è la deviazione standard corrispondente al rapporto isotopico e *n* è il numero di repliche utilizzate per il suo calcolo.

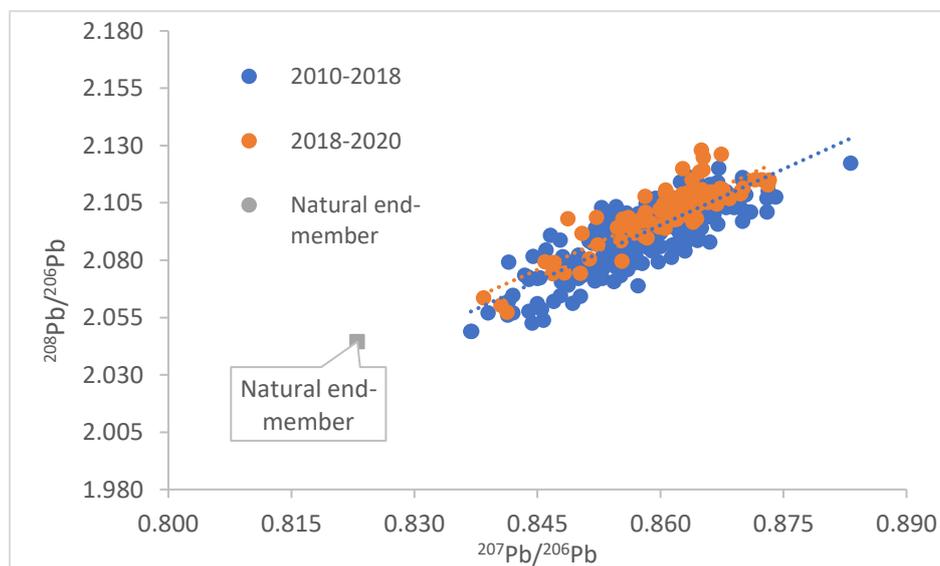


Figura 5.17 Diagramma a tre isotopi dei rapporti isotopici determinati nel PM_{10} nel 2018-2020 messi a confronto con il periodo 2010-2018

Le misure dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ presentano valori di RSD% (precisione interna) compresi tra 0.04 e 0.72% e valori medi pari, rispettivamente, a 2.101 ± 0.014 e 0.861 ± 0.007 . I valori trovati risultano in linea rispetto a quelli determinati in lavori precedenti per campioni provenienti dallo stesso sito⁶⁸ e, in generale, tale accordo può essere

osservato anche rappresentandoli in un grafico a tre isotopi, insieme a quelli relativi ai campioni di Ny-Ålesund risalenti al periodo tra il 2010 e il 2018 (Figura 5.17).

Inoltre, i due rapporti isotopici risultano linearmente correlati, con un coefficiente di correlazione di Pearson $r = 0.87$ e un $p\text{-value} < 0.001$.

Un riassunto dei principali parametri statistici relativi ai dati ottenuti è riportato in Tabella 5.16.

Tabella 5.16 Riassunto dei principali indici statistici relativi ai rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ per i campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund nel 2018-2020

	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Media	2.101	0.861
Dev.Std	0.014	0.007
U	0.002	0.001
Minimo	2.057	0.838
Massimo	2.128	0.873
Mediana	2.104	0.863
n	84	84

Per quanto riguarda i rapporti $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, le precisioni interne relative alla loro determinazione presentano valori di RSD% compresi tra 0.40 e 0.42% e valori medi, rispettivamente, di 38.31 ± 0.27 , 15.69 ± 0.10 e 18.24 ± 0.17 .

Anche per questi rapporti isotopici, una loro descrizione attraverso i principali indici statistici è riportata in Tabella 5.17.

Tabella 5.17 Riassunto dei principali indici statistici relativi ai rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ per i campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund nel 2018-2020

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Media	38.31	15.69	18.24
Dev.Std	0.27	0.10	0.17
U	0.101	0.040	0.048
Minimo	37.78	15.48	17.94
Massimo	39.00	15.92	18.79
Mediana	38.28	15.69	18.20
n	84	84	84

5.2.4.1 Variazioni stagionali dei rapporti rispetto tra isotopi maggiori

Come precedentemente anticipato, anche per i rapporti isotopici del piombo è possibile riscontrare una variabilità stagionale, evidenziata, a titolo di esempio, per il rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nel *box-plot* in Figura 5.18.

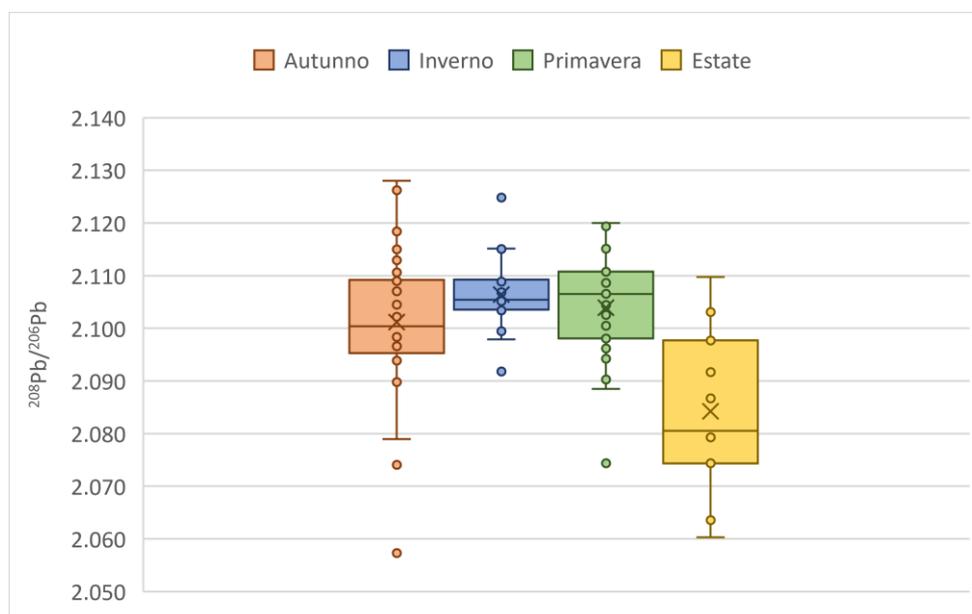


Figura 5.18 Variazione stagionale del rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nel PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel 2018-2020

In particolare, i rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sono risultati pari a 2.101 ± 0.015 e 0.860 ± 0.008 in autunno, 2.106 ± 0.007 e 0.864 ± 0.003 in inverno, 2.104 ± 0.011 e 0.862 ± 0.005 in primavera e 2.084 ± 0.016 e 0.852 ± 0.009 in estate. Per entrambi i rapporti isotopici, è stata osservata una diminuzione statisticamente significativa ($p\text{-value} = 0.001$) tra l'inverno e l'estate, ad indicare che tra le due stagioni si è verificato un cambiamento nella sorgente di provenienza del particolato atmosferico.

Come fatto in precedenza per la concentrazione di piombo e i fattori di arricchimento, l'andamento stagionale dei rapporti isotopici rispetto al ^{206}Pb è stato valutato su una scala temporale più ampia, considerando i dati relativi a tutti i campioni prelevati da Ny-Ålesund tra marzo 2010 e novembre 2020. Dopo averli suddivisi sulla base del mese di campionamento, sono stati calcolati, per ciascun mese, i valori medi per i due rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Quindi, questi sono stati rappresentati in un grafico “a tre isotopi” (Figura 5.19).

Da qui, risulta chiara la tendenza generale per cui i valori dei rapporti isotopici, massimi in corrispondenza dei mesi invernali, vadano entrambi a decrescere gradualmente nel periodo primaverile, per poi raggiungere, in estate, i valori più bassi.

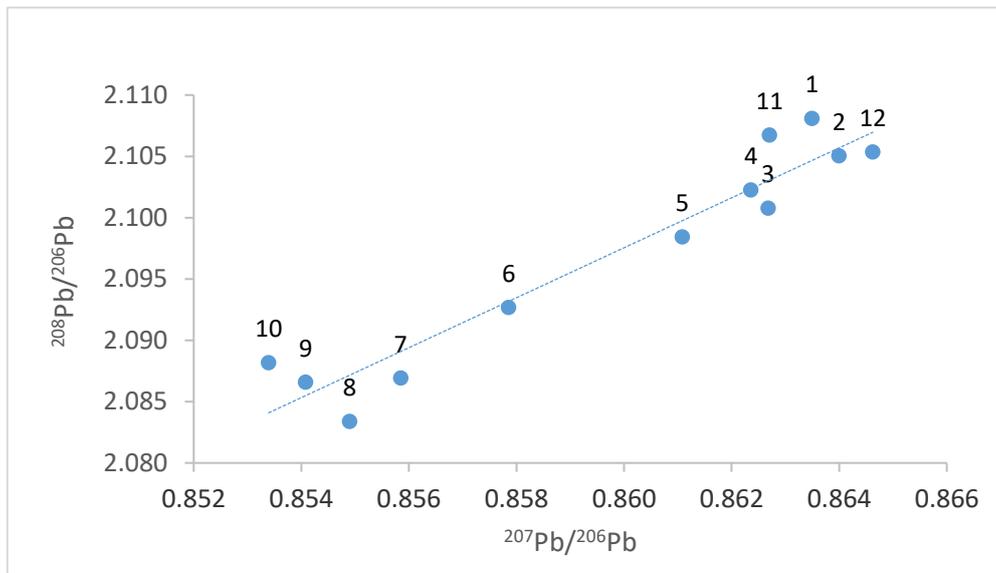


Figura 5.19 Grafico a tre isotopi in cui ogni punto corrisponde ai valori dei rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ per un diverso mese dell'anno (dati relativi agli anni 2010-2020)

5.2.4.2 Determinazione degli *end-members* naturale ed antropico

I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni di PM_{10} interessati dal presente lavoro di tesi sono stati utilizzati, insieme ai dati pregressi disponibili relativi al periodo 2010-2018, per l'identificazione dell'impronta isotopica corrispondente ai contributi naturale ed antropico del piombo che raggiunge Ny-Ålesund. In particolare, per questo tipo di determinazione è stata sfruttata la correlazione lineare tra i valori corrispondenti a $1/\text{EF}$ e i rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Tuttavia, operando in maniera diretta sui dati tal quali, la determinazione viene complicata dal rumore casuale ad essi associato. Per questo motivo, i dati sono stati suddivisi in classi corrispondenti a diversi intervalli di valori di EF, definite in maniera tale da presentare all'incirca le stesse dimensioni. Quindi, per ciascuna classe, sono state calcolate le mediane relative ai valori di EF e dei corrispondenti rapporti isotopici.

In Tabella 5.18, sono riportati i dati utilizzati per l'elaborazione presentata in questo paragrafo, ottenuti dalla suddivisione dei dati in sette classi.

Tabella 5.18 *Suddivisione in sette classi dei dati relativi ai fattori di arricchimento e ai rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ del PM_{10} di Ny-Ålesund (2010-2020)*

Classe	EF	1/EF	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0-5	3.4	0.298	2.081	0.853
5-7	5.7	0.175	2.091	0.853
7-10	9.0	0.111	2.092	0.855
10-25	17.1	0.059	2.095	0.858
25-50	35.9	0.028	2.100	0.861
50-100	65.8	0.015	2.102	0.863
>100	176.5	0.006	2.103	0.864

A questo punto, per ricavare i modelli lineari che legano $1/\text{EF}$, considerato come variabile dipendente, al rapporto isotopico, considerato come variabile indipendente, è stata effettuata un'analisi di regressione lineare robusta. I modelli ottenuti sono riportati nelle Equazioni 5.12 e 5.13.

$$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = -0.071 \cdot 1/\text{EF} (\text{Pb}/\text{Al})_c + 2.102 \quad (5.12)$$

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = -0.038 \cdot 1/\text{EF} (\text{Pb}/\text{Al})_c + 0.862 \quad (5.13)$$

Sostituendo nelle due equazioni $\text{EF} (\text{Pb}/\text{Al})_c = \infty$, quindi considerando un arricchimento di piombo estremo, è possibile calcolare l'*end-member* antropogenico, a cui corrisponde un rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pari a 2.102 ± 0.001 (media \pm intervallo di confidenza al 95%) e un rapporto $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pari a 0.862 ± 0.001 (media \pm intervallo di confidenza al 95%).

Allo stesso modo, ponendosi nelle condizioni di un arricchimento nullo, quindi effettuando la sostituzione $\text{EF} (\text{Pb}/\text{Al})_c = 1$, può essere ricavato l'*end-member* naturale, a cui corrisponde un rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pari a 2.031 ± 0.007 (media \pm intervallo di confidenza al 95%) e un rapporto $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pari a 0.824 ± 0.009 (media \pm intervallo di confidenza al 95%).

I risultati ottenuti sono in accordo con quelli trovati in uno studio precedente⁶⁸, seguendo un procedimento analogo (antropogenico: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.100 \pm 0.003$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.863 \pm 0.001$; naturale: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.041 \pm 0.011$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.810 \pm 0.012$).

Gli *end-member* così calcolati sono stati riportati in un grafico a tre isotopi (Figura 5.20), insieme ai valori di rapporti isotopici corrispondenti alle sette classi in cui sono stati suddivisi i dati relativi al PM_{10} di Ny-Ålesund, quelli relativi a sedimenti campionati nella stessa zona⁶⁹ e, infine, quelli corrispondenti alla superficie della crosta terrestre (UCC)⁷⁰. Il fatto che i punti relativi ai campioni siano posizionati molto più vicino all'*end-member* antropogenico che a quello naturale conferma che il piombo trasportato dalla circolazione delle masse d'aria fino a Ny-Ålesund ha prevalentemente origine antropica. Invece, poiché l'impronta isotopica relativa all'*end-member* naturale cade vicina ai valori di rapporti relativi ai sedimenti e all'UCC, è possibile ipotizzare che il contributo naturale sia, per la maggior parte, dovuto a materiale crostale.

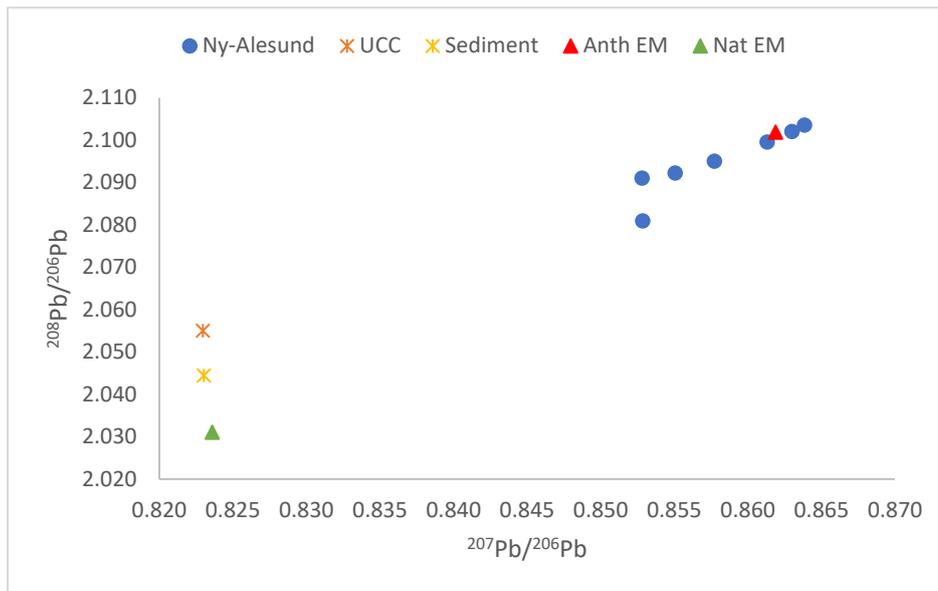


Figura 5.20 Grafico a tre isotopi relativo ai campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund tra il 2010 e il 2020, previa suddivisione in sette classi sulla base dei valori corrispondenti di EF

5.2.4.3 Identificazione delle aree sorgente

Come già discusso in precedenza, i rapporti isotopici del piombo sono ampiamente utilizzati per identificare l'origine di questo elemento nell'ambiente. Tale identificazione, in particolare, dipende fortemente dalla capacità di distinguere le potenziali sorgenti sulla base della loro composizione isotopica. Tuttavia, poiché per molte di queste sorgenti i rapporti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ risultano linearmente correlati, riportarli in un grafico a tre isotopi potrebbe non consentire di distinguere tra più di due sorgenti. Poiché ottenere dei *trend* lineari in questo tipo di grafico è, nella maggior parte dei casi, inevitabile, risulta quindi probabile giungere a conclusioni non propriamente corrette⁷¹. Una migliore discriminazione può, invece, essere ottenuta utilizzando grafici basati sui rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Effettuando un'analisi delle componenti principali (*Principal Component Analysis*, PCA) sui dati di rapporti isotopici ottenuti dall'analisi dei campioni di Ny-Ålesund relativi al periodo 2018-2020, è stato ottenuto il *loading plot* riportato in Figura 5.21. In questo grafico, PC_1 e PC_2 sono due variabili, dette "componenti principali" (*Principal Component*, PC), ottenute come combinazione lineare delle variabili originali (in questo caso i diversi rapporti isotopici), rappresentate come vettori. Dal *loading plot*, può essere ricavato quanto ciascuna delle variabili originali contribuisce a ogni PC e, a seconda della disposizione dei vettori, se esiste tra loro una correlazione. Poiché i corrispondenti vettori sono quasi perfettamente allineati e puntano nello stesso verso, è stato possibile concludere che, come ci si poteva attendere, tra i rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ esiste una forte correlazione ($r^2 = 0.96$). Viceversa, i rapporti rispetto al ^{204}Pb , i cui vettori non sono allineati, sono meno correlati tra loro. Di conseguenza, le impronte isotopiche delle potenziali aree sorgente (*Potential Source Areas*,

PSA) in un diagramma $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ risultano allineate e distinguere in modo efficiente l'origine geografica del piombo atmosferico è più complesso (Figura 5.22).

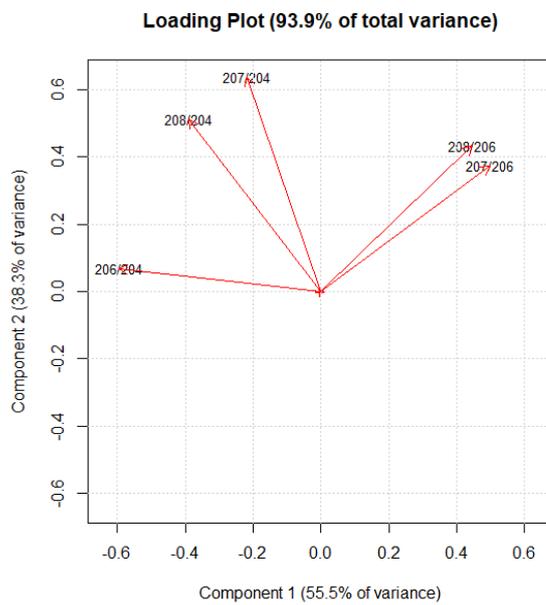


Figura 5.21 Loading plot relativo alla PCA eseguita sui dati di rapporti isotopici del piombo relativi al PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel 2018-2020

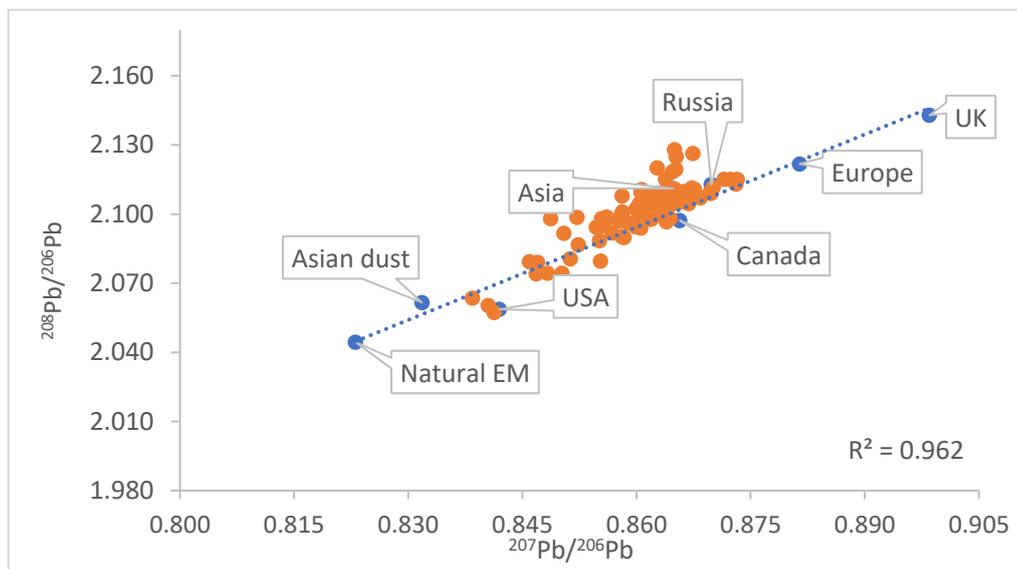


Figura 5.22 Grafico a tre isotopi ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) relativo al PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel periodo 2018-2020 e di diverse PSA

Invece, rappresentando graficamente i rapporti $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, i dati risultano più fortemente dispersi e possono, quindi, essere più semplicemente discriminati (Figura 5.23).

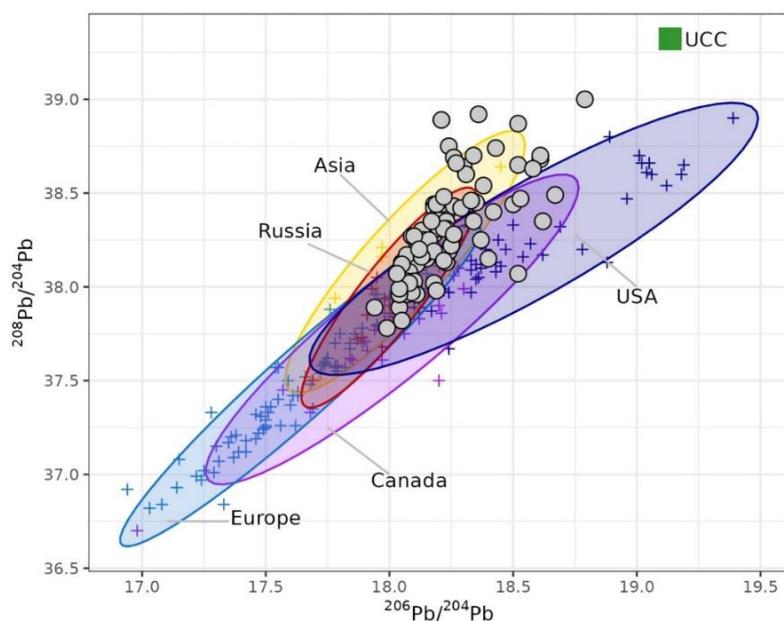


Figura 5.23 Grafico a tre isotopi ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) relativo al PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel periodo 2018-2020 e di diverse PSA^{70,72-74}

In particolare, i campioni si disperdono lungo due diverse direzioni, permettendo di individuare come principali regioni di provenienza, per la maggior parte di essi, quella russo-asiatica e, per i restanti, quella canadese-statunitense. In ogni caso, tutti i campioni sono molto meno radiogenici dell'*end-member* naturale (composizione isotopica dell'UCC), confermando che le sorgenti antropogeniche rappresentano il contributo più importante al piombo trasportato a Ny-Ålesund.

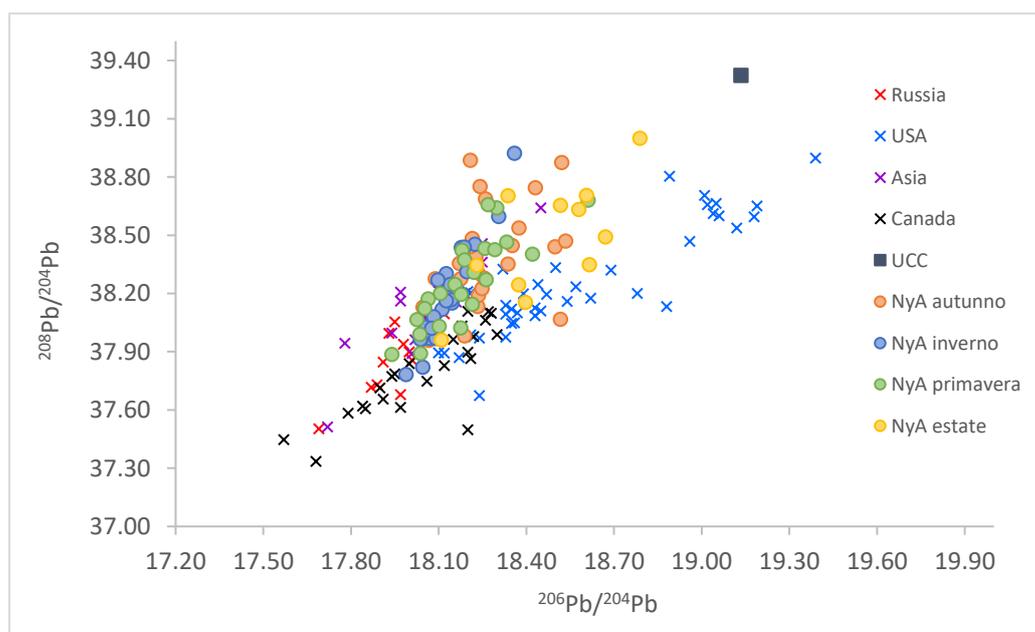


Figura 5.24 Differenze stagionali nella composizione isotopica del PM_{10} campionato a Ny-Ålesund nel periodo 2018-2020 e di diverse PSA^{70,72-74}

Inoltre, provando a distinguere i dati sulla base della stagione di campionamento, si può osservare che Russia e Asia possono essere identificate quali potenziali aree sorgente dei campioni invernali e primaverili, mentre quelli estivi risentono più fortemente del contributo del Nord-America. I campioni autunnali sembrano, invece, ricadere in una zona intermedia rispetto ai due diversi rami individuati per le sorgenti dell'emisfero nord.

Tuttavia, per poter meglio apprezzare tali differenze, sarà necessario, in futuro, ampliare il dataset relativo ai rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb .

6 CONCLUSIONI

Nella prima fase del presente lavoro di tesi, è stato sviluppato un metodo per la determinazione precisa ed accurata dei rapporti isotopici del piombo, applicabile all'analisi di campioni di PM_{10} provenienti dalle regioni polari.

In particolare, la procedura di ottimizzazione multivariata ha consentito di individuare, mediante un numero ridotto di esperimenti, i potenziali da applicare alle componenti quadrupolari dello strumento ($\text{QRO} = -3 \text{ V}$, $\text{CRO} = -5 \text{ V}$ e $\text{CPV} = -15 \text{ V}$) e le condizioni relative al sistema di introduzione del campione (flusso di aspirazione del campione = $300 \mu\text{L}/\text{min}$, temperatura della camera di nebulizzazione = $25 \text{ }^\circ\text{C}$) da utilizzare per massimizzare la sensibilità strumentale e, di conseguenza, la precisione nella determinazione dei rapporti isotopici del piombo. Successivamente, sono stati selezionati i parametri di acquisizione del segnale (tempo di integrazione = 10 s , *dwel time* = 2 ms e numero di *sweeps* = 500), ricercando non solo la massima precisione sui rapporti isotopici misurati ma anche un tempo di analisi contenuto, così da rendere il metodo adatto all'analisi di un numero elevato di campioni (aspetto fondamentale nel campo degli studi ambientali). Inoltre, è stata valutata la possibilità di correggere l'interferenza isobarica del ^{204}Hg sul ^{204}Pb mediante un'opportuna equazione correttiva. Tale correzione è risultata efficace ai diversi rapporti di concentrazione Hg:Pb indagati (da 1:100 a 1:1), permettendo di concludere che l'utilizzo dell'equazione è adeguato nel contesto dell'analisi del particolato atmosferico.

Quindi, l'analisi di soluzioni standard a diverse concentrazioni di piombo e del materiale di riferimento certificato BCR-482 ha consentito di definire le cifre di merito del metodo così sviluppato ed ottimizzato. Nello specifico, la precisione esterna, calcolata dai risultati ottenuti in diverse giornate di lavoro dalle analisi di una soluzione del BCR-482 con concentrazione di Pb di $1 \mu\text{g L}^{-1}$, è risultata migliore dello 0.15% per i rapporti tra gli isotopi maggiori e dello 0.34% per quelli rispetto al ^{204}Pb (RSD, $n = 35$). In ogni caso, poiché per tutti i rapporti isotopici considerati è stato riscontrato uno scostamento tra i valori misurati e quelli certificati minore del 2%, è stato possibile concludere che il metodo è accurato. Infine, è stata valutata una precisione interna pari a $\sim 0.2\%$ per i rapporti tra isotopi maggiori e a $\sim 0.4\%$ per quelli rispetto a ^{204}Pb (RSD%, $n=12$), alla concentrazione di $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Perciò, l'iniziale fase di ottimizzazione strumentale ha consentito di raggiungere, per i rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, dei risultati in termini di precisione paragonabili a quelli che in letteratura vengono solitamente riportati per la determinazione, mediante ICP-Q-MS, dei rapporti tra gli isotopi più abbondanti.

La seconda fase del lavoro ha riguardato l'analisi di campioni di PM_{10} provenienti da Ny-Ålesund (Isole Svalbard), risalenti al periodo tra ottobre 2018 e novembre 2020, di cui sono stati determinati i fattori di arricchimento crostali, il contenuto di piombo e, utilizzando il metodo messo a punto in precedenza, la sua composizione isotopica.

In particolare, i fattori di arricchimento crostali medi calcolati (79 ± 32 tra ottobre 2018 e settembre 2019, 102 ± 40 tra settembre 2019 e novembre 2020) hanno evidenziato come il piombo atmosferico che raggiunge l'Artide abbia prevalentemente origine antropica e, data l'assenza di rilevanti sorgenti locali, sia quindi il risultato del trasporto da regioni collocate a latitudini inferiori. Inoltre, è stato possibile riscontrare una variabilità stagionale per cui le concentrazioni di piombo diminuiscono significativamente tra l'inverno e l'estate, indicando un chiaro cambiamento nella circolazione delle masse d'aria. Contemporaneamente, è stato osservato un cambiamento nella composizione isotopica del piombo, evidenziando come nelle diverse stagioni variano anche le aree sorgenti del piombo atmosferico, caratterizzate da impronte isotopiche differenti.

In generale, i valori registrati per i parametri sopra citati e i relativi andamenti stagionali sono risultati in accordo con quelli riportati in letteratura in riferimento a studi effettuati in anni precedenti per il PM_{10} campionato a Ny-Ålesund, come mostrato dal confronto con i dati disponibili a partire da marzo 2010. Negli anni a venire, sarà importante portare avanti ulteriormente questo studio, così da indagare le possibili tendenze future di queste variazioni, confermando o meno l'eventuale stabilizzazione degli andamenti riscontrati.

Per quanto riguarda l'identificazione dell'origine geografica del piombo atmosferico mediante grafici a tre isotopi, i risultati ottenuti hanno confermato la potenzialità dell'utilizzo dei rapporti isotopici rispetto al ^{204}Pb . Infatti, è stato possibile osservare che, mentre le impronte isotopiche delle potenziali aree sorgente (*Potential Source Areas*, PSA) in un diagramma $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ risultano allineate e rendono difficile l'individuazione della regione di provenienza, nella rappresentazione grafica dei rapporti $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, i dati risultano più fortemente dispersi e, quindi, più semplicemente discriminabili. Per questo motivo, il confronto tra i valori misurati per tali rapporti isotopici nei campioni di PM_{10} di Ny-Ålesund e quelli riportati in letteratura per diverse PSA ha consentito di identificare, come due principali sorgenti di piombo atmosferico, quella russo-asiatica e quella canadese-statunitense.

Tuttavia, poiché gli unici dati a disposizione sul ^{204}Pb relativi al PM_{10} di Ny-Ålesund sono quelli ottenuti per i campioni analizzati durante questo studio, sarà fondamentale, in futuro, ampliare ulteriormente questo dataset per ottenere un quadro completo della situazione, anche da un punto di vista temporale.

In ogni caso, nuove campagne di ricerca sono state recentemente effettuate e sono in programma per i prossimi anni e saranno fondamentali per approfondire ed avvalorare tutte le considerazioni qui riportate.

In conclusione, è possibile affermare che durante le attività svolte nel lavoro di tesi è stato con successo messo a punto un metodo strumentale per l'analisi isotopica del piombo mediante ICP-Q-MS. L'accuratezza e la precisione nella misura dei rapporti isotopici raggiunte nelle condizioni operative selezionate lo rendono adatto all'analisi del particolato atmosferico proveniente dalle regioni polari, come dimostrato attraverso l'applicazione a campioni reali. In futuro, verrà investigata la possibilità di lavorare con un minore flusso di aspirazione del campione allo scopo di estendere l'applicabilità del metodo all'analisi di altre tipologie di matrici polari, come la neve. Inoltre, è ancora da esplorare l'utilizzo di un gas di reazione o collisione per ottenere un ulteriore miglioramento della precisione o un metodo alternativo per la risoluzione dell'interferenza isobarica del mercurio.

7 ALLEGATI

Allegato 1 Rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinati nei campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund nel periodo ottobre 2018 - novembre 2020 e relative incertezze

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U
HV-MET 47-18	04/10/18	2.057	0.001	0.841	0.001
HV-MET 48-18	10/10/18	2.094	0.003	0.861	0.002
HV-MET 49-18	16/10/18	2.097	0.004	0.864	0.001
HV-MET 50-18	26/10/18	2.099	0.002	0.852	0.001
HV-MET 51-18	03/11/18	2.090	0.001	0.858	0.001
HV-MET 52-18	10/11/18	2.104	0.002	0.867	0.001
HV-MET 53-18	17/11/18	2.115	0.001	0.873	0.001
HV-MET 54-18	24/11/18	2.109	0.001	0.870	0.000
HV-MET 55-18	01/12/18	2.113	0.002	0.873	0.001
HV-MET 57-18	14/12/18	2.109	0.001	0.870	0.000
HV-MET 58-18	22/12/18	2.105	0.002	0.865	0.001
HV-MET 1-19	28/12/18	2.099	0.001	0.863	0.001
HV-MET 2-19	04/01/19	2.109	0.002	0.863	0.001
HV-MET 4-19	18/01/19	2.105	0.001	0.864	0.000
HV-MET 5-19	25/01/19	2.107	0.002	0.868	0.001
HV-MET 6-19	01/02/19	2.105	0.001	0.865	0.000
HV-MET 7-19	08/02/19	2.115	0.001	0.872	0.001
HV-MET 8-19	14/02/19	2.104	0.001	0.864	0.000
HV-MET 9-19	22/02/19	2.110	0.001	0.870	0.000
HV-MET 10-19	02/03/19	2.105	0.001	0.866	0.000
HV-MET 12-19	15/03/19	2.109	0.001	0.866	0.000
HV-MET 13-19	22/03/19	2.109	0.002	0.868	0.001
HV-MET 14-19	29/03/19	2.109	0.001	0.866	0.000
HV-MET 15-19	05/04/19	2.103	0.001	0.864	0.001
HV-MET 16-19	12/04/19	2.111	0.002	0.870	0.001
HV-MET 17-19	19/04/19	2.107	0.002	0.866	0.001
HV-MET 18-19	26/04/19	2.090	0.001	0.858	0.001
HV-MET 19-19	03/05/19	2.088	0.001	0.855	0.001
HV-MET 20-19	09/05/19	2.111	0.002	0.867	0.001
HV-MET 21-19	17/05/19	2.100	0.002	0.860	0.000
HV-MET 22-19	24/05/19	2.098	0.002	0.864	0.001
HV-MET 23-19	31/05/19	2.111	0.001	0.865	0.001

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U
HV-MET 24-19	07/06/19	2.104	0.002	0.864	0.001
HV-MET 25-19	14/06/19	2.074	0.005	0.850	0.001
HV-MET 26-19	21/06/19	2.096	0.002	0.859	0.001
HV-MET 27-19	29/06/19	2.060	0.002	0.841	0.001
HV-MET 28-19	08/07/19	2.103	0.002	0.863	0.001
HV-MET 29-19	13/07/19	2.087	0.004	0.852	0.002
HV-MET 30-19	20/07/19	2.080	0.003	0.855	0.001
HV-MET 31-19	27/07/19	2.098	0.002	0.862	0.001
HV-MET 32-19	03/08/19	2.074	0.002	0.848	0.001
HV-MET 35-19	24/08/19	2.064	0.002	0.838	0.001
HV-MET 36-19	31/08/19	2.081	0.002	0.851	0.001
HV-MET 37-19	07/09/19	2.110	0.001	0.866	0.001
HV-MET 38-19	14/09/2019	2.092	0.003	0.850	0.002
HV-MET 39-19	21/09/2019	2.079	0.002	0.846	0.001
HV-MET 40-19	28/09/2019	2.079	0.001	0.847	0.001
HV-MET 41-19	05/10/2019	2.074	0.002	0.847	0.001
HV-MET 42-19	12/10/2019	2.098	0.003	0.849	0.001
HV-MET 44-19	26/10/2019	2.102	0.001	0.860	0.001
HV-MET 45-19	02/11/2019	2.128	0.003	0.865	0.001
HV-MET 46-19	10/11/2019	2.108	0.001	0.863	0.001
HV-MET 47-19	18/11/2019	2.098	0.004	0.855	0.002
HV-MET 48-19	26/11/2019	2.126	0.001	0.867	0.000
HV-MET 49-19	04/12/2019	2.107	0.002	0.864	0.000
HV-MET 50-19	12/12/2019	2.097	0.001	0.858	0.001
HV-MET 51-19	20/12/2019	2.118	0.001	0.865	0.000
HV-MET 52-19	28/12/2019	2.092	0.001	0.857	0.000
HV-MET 01-20	05/01/2020	2.101	0.001	0.858	0.001
HV-MET 02-20	13/01/2020	2.107	0.001	0.864	0.000
HV-MET 03-20	21/01/2020	2.103	0.001	0.861	0.000
HV-MET 04-20	29/01/2020	2.125	0.002	0.865	0.001
HV-MET 05-20	06/02/2020	2.105	0.001	0.861	0.000
HV-MET 06-20	14/02/2020	2.104	0.003	0.863	0.001
HV-MET 07-20	22/02/2020	2.098	0.001	0.862	0.000
HV-MET 08-20	01/03/2020	2.109	0.001	0.861	0.001
HV-MET 09-20	09/03/2020	2.109	0.001	0.863	0.000
HV-MET 10-20	17/03/2020	2.115	0.001	0.864	0.000

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	U
HV-MET 11-20	25/03/2020	2.104	0.001	0.860	0.000
HV-MET 12-20	02/04/2020	2.108	0.002	0.861	0.000
HV-MET 13-20	10/04/2020	2.120	0.002	0.863	0.001
HV-MET 14-20	18/04/2020	2.108	0.004	0.858	0.001
HV-MET 15-20	26/04/2020	2.119	0.001	0.865	0.000
HV-MET 16-20	04/05/2020	2.111	0.001	0.868	0.001
HV-MET 17-20	12/05/2020	2.099	0.001	0.856	0.001
HV-MET 18-20	20/05/2020	2.115	0.001	0.872	0.001
HV-MET 19-20	28/05/2020	2.094	0.002	0.855	0.001
HV-MET 20-20	17/10/2020	2.095	0.003	0.855	0.001
HV-MET 25-20	10/11/2020	2.095	0.003	0.860	0.001
HV-MET 26-20	14/11/2020	2.098	0.003	0.858	0.001
HV-MET 27-20	18/11/2020	2.106	0.002	0.861	0.001
HV-MET 28-20	22/11/2020	2.111	0.004	0.861	0.004
HV-MET 29-20	26/11/2020	2.098	0.001	0.856	0.001
HV-MET 30-20	30/11/2020	2.109	0.003	0.864	0.001

Allegato 2 Rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ determinati nei campioni di PM_{10} raccolti a Ny-Ålesund nel periodo ottobre 2018 - novembre 2020 e relative incertezze

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U
HV-MET 47-18	04/10/18	38.07	0.12	15.54	0.04	18.52	0.06
HV-MET 48-18	10/10/18	38.13	0.12	15.70	0.05	18.23	0.07
HV-MET 49-18	16/10/18	38.19	0.17	15.72	0.06	18.24	0.10
HV-MET 50-18	26/10/18	38.45	0.10	15.65	0.02	18.35	0.04
HV-MET 51-18	03/11/18	38.35	0.20	15.74	0.06	18.34	0.10
HV-MET 52-18	10/11/18	38.39	0.12	15.81	0.05	18.23	0.05
HV-MET 53-18	17/11/18	38.27	0.09	15.80	0.04	18.09	0.04
HV-MET 54-18	24/11/18	38.35	0.04	15.83	0.01	18.20	0.01
HV-MET 55-18	01/12/18	38.13	0.15	15.75	0.07	18.05	0.06
HV-MET 57-18	14/12/18	38.28	0.09	15.79	0.03	18.18	0.04
HV-MET 58-18	22/12/18	38.15	0.02	15.69	0.02	18.15	0.02
HV-MET 1-19	28/12/18	37.97	0.05	15.63	0.02	18.07	0.02
HV-MET 2-19	04/01/19	38.45	0.08	15.72	0.03	18.22	0.04

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U
HV-MET 4-19	18/01/19	38.12	0.03	15.66	0.01	18.11	0.02
HV-MET 5-19	25/01/19	38.31	0.06	15.79	0.02	18.20	0.01
HV-MET 6-19	01/02/19	38.03	0.01	15.63	0.01	18.06	0.01
HV-MET 7-19	08/02/19	38.44	0.04	15.86	0.02	18.18	0.02
HV-MET 8-19	14/02/19	38.17	0.02	15.67	0.01	18.14	0.01
HV-MET 9-19	22/02/19	38.30	0.04	15.77	0.02	18.13	0.03
HV-MET 10-19	02/03/19	38.08	0.03	15.66	0.02	18.08	0.01
HV-MET 12-19	15/03/19	38.25	0.02	15.69	0.01	18.14	0.02
HV-MET 13-19	22/03/19	38.20	0.06	15.71	0.02	18.11	0.02
HV-MET 14-19	29/03/19	38.17	0.06	15.67	0.03	18.07	0.03
HV-MET 15-19	05/04/19	37.89	0.04	15.56	0.03	18.04	0.02
HV-MET 16-19	12/04/19	38.42	0.08	15.82	0.04	18.18	0.04
HV-MET 17-19	19/04/19	38.25	0.12	15.72	0.05	18.16	0.04
HV-MET 18-19	26/04/19	38.02	0.08	15.60	0.03	18.18	0.04
HV-MET 19-19	03/05/19	38.40	0.03	15.75	0.02	18.42	0.03
HV-MET 20-19	09/05/19	38.64	0.07	15.87	0.03	18.30	0.03
HV-MET 21-19	17/05/19	38.03	0.11	15.58	0.05	18.10	0.06
HV-MET 22-19	24/05/19	38.27	0.20	15.78	0.08	18.26	0.08
HV-MET 23-19	31/05/19	38.37	0.06	15.73	0.02	18.19	0.03
HV-MET 24-19	07/06/19	38.19	0.15	15.71	0.04	18.18	0.06
HV-MET 25-19	14/06/19	38.68	0.09	15.84	0.04	18.61	0.07
HV-MET 26-19	21/06/19	38.14	0.19	15.65	0.07	18.22	0.10
HV-MET 27-19	29/06/19	38.35	0.11	15.66	0.05	18.62	0.06
HV-MET 28-19	08/07/19	38.35	0.07	15.72	0.02	18.23	0.04
HV-MET 29-19	13/07/19	38.25	0.18	15.64	0.07	18.37	0.09
HV-MET 30-19	20/07/19	38.70	0.17	15.91	0.08	18.61	0.06
HV-MET 31-19	27/07/19	37.96	0.10	15.61	0.04	18.11	0.05
HV-MET 32-19	03/08/19	39.00	0.13	15.92	0.05	18.79	0.05
HV-MET 35-19	24/08/19	38.49	0.06	15.64	0.03	18.67	0.03
HV-MET 36-19	31/08/19	38.15	0.18	15.64	0.05	18.40	0.05
HV-MET 37-19	07/09/19	38.70	0.11	15.89	0.04	18.34	0.05
HV-MET 38-19	14/09/2019	38.65	0.21	15.77	0.12	18.52	0.12
HV-MET 39-19	21/09/2019	38.63	0.14	15.67	0.05	18.58	0.07
HV-MET 40-19	28/09/2019	38.44	0.17	15.65	0.05	18.50	0.07
HV-MET 41-19	05/10/2019	38.47	0.15	15.71	0.04	18.53	0.06
HV-MET 42-19	12/10/2019	38.87	0.26	15.71	0.09	18.52	0.13

Campione	Data di inizio campionamento	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U
HV-MET 44-19	26/10/2019	38.31	0.05	15.67	0.01	18.23	0.02
HV-MET 45-19	02/11/2019	38.89	0.14	15.76	0.04	18.21	0.05
HV-MET 46-19	10/11/2019	38.44	0.14	15.70	0.05	18.21	0.07
HV-MET 47-19	18/11/2019	38.74	0.17	15.77	0.11	18.43	0.13
HV-MET 48-19	26/11/2019	38.75	0.07	15.79	0.03	18.24	0.02
HV-MET 49-19	04/12/2019	38.03	0.07	15.60	0.03	18.07	0.04
HV-MET 50-19	12/12/2019	37.96	0.04	15.52	0.02	18.07	0.02
HV-MET 51-19	20/12/2019	38.69	0.06	15.77	0.02	18.26	0.03
HV-MET 52-19	28/12/2019	37.82	0.03	15.48	0.01	18.05	0.02
HV-MET 01-20	05/01/2020	37.97	0.06	15.54	0.02	18.09	0.04
HV-MET 02-20	13/01/2020	37.96	0.04	15.57	0.02	18.04	0.03
HV-MET 03-20	21/01/2020	38.02	0.05	15.56	0.03	18.08	0.03
HV-MET 04-20	29/01/2020	38.92	0.05	15.86	0.01	18.36	0.03
HV-MET 05-20	06/02/2020	38.16	0.06	15.62	0.03	18.13	0.04
HV-MET 06-20	14/02/2020	37.96	0.07	15.57	0.03	18.04	0.04
HV-MET 07-20	22/02/2020	37.78	0.03	15.51	0.01	17.99	0.01
HV-MET 08-20	01/03/2020	38.60	0.05	15.77	0.02	18.31	0.02
HV-MET 09-20	09/03/2020	38.27	0.10	15.62	0.05	18.10	0.05
HV-MET 10-20	17/03/2020	38.44	0.07	15.70	0.02	18.19	0.02
HV-MET 11-20	25/03/2020	38.31	0.06	15.65	0.02	18.22	0.01
HV-MET 12-20	02/04/2020	37.99	0.14	15.52	0.06	18.04	0.06
HV-MET 13-20	10/04/2020	38.12	0.16	15.61	0.06	18.05	0.06
HV-MET 14-20	18/04/2020	38.43	0.19	15.66	0.07	18.26	0.08
HV-MET 15-20	26/04/2020	38.66	0.06	15.80	0.03	18.27	0.04
HV-MET 16-20	04/05/2020	38.07	0.04	15.64	0.01	18.03	0.03
HV-MET 17-20	12/05/2020	38.42	0.10	15.69	0.04	18.29	0.03
HV-MET 18-20	20/05/2020	37.89	0.08	15.63	0.05	17.94	0.06
HV-MET 19-20	28/05/2020	38.46	0.21	15.70	0.09	18.33	0.10
HV-MET 20-20	17/10/2020	38.22	0.10	15.61	0.05	18.25	0.05
HV-MET 25-20	10/11/2020	37.98	0.16	15.57	0.06	18.19	0.05
HV-MET 26-20	14/11/2020	38.28	0.26	15.59	0.07	18.26	0.09
HV-MET 27-20	18/11/2020	38.20	0.17	15.57	0.06	18.12	0.13
HV-MET 28-20	22/11/2020	38.48	0.25	15.78	0.10	18.22	0.09
HV-MET 29-20	26/11/2020	38.54	0.08	15.77	0.05	18.38	0.05
HV-MET 30-20	30/11/2020	38.35	0.09	15.70	0.03	18.17	0.04

8 BIBLIOGRAFIA

- (1) World ocean review. WOR 6. *The Arctic and Antarctic – Extreme, Climatically Crucial and In Crisis*. **2019**, cap. 1, 10.
- (2) Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). *ARTICO, Viaggio interattivo al Polo Nord*. <https://artico.itd.cnr.it/index.php/sezione-1/il-ruolo-dell-artico-nel-sistema-terra-aspetti-fisici-pozzo-freddo>. **2016**.
- (3) AMAP. *AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo. **2005**.
- (4) IPCC AR6 WGI. *Climate Change 2021. The Physical Science Basis*. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. **2021**.
- (5) World Meteorological Organization (WMO). *Past eight years confirmed to be the eight warmest on record*. <https://public.wmo.int/en/media/press-release/past-eight-years-confirmed-be-eight-warmest-record>. **2023**.
- (6) World ocean review. WOR 6. *The Arctic and Antarctic – Extreme, Climatically Crucial and In Crisis*. **2019**, cap. 3, 110-113.
- (7) Ardini, F.; Bazzano, A.; Grotti, M. *Environ. Chem.* **2020**, *17*, 213-239.
- (8) Serreze, M.; Barry, R. *Global and Planetary Change*. **2011**, *77*, 85-96.
- (9) National Snow & Ice Data Center. *Arctic sea ice low, Antarctic lower*. <http://nsidc.org/arcticseaicenews/2023/02/arctic-sea-ice-low-antarctic-lower/>. **2023**.
- (10) Weng, Z. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. **2018**, *6*, 101-108.
- (11) Pithan, F.; Mauritsen, T. *Nat. Geosci.* **2014**, *7*, 181–184.
- (12) Garrett, T.; Zhao, C.; Novelli, P. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. **2010**, *62B*, 190-196.
- (13) Bazzano, A.; Ardini, F.; Grotti, M.; Malandrino, M.; Giacomino, A.; Abollino, O.; Cappelletti, D.; Becagli, S.; Traversi, R.; Udisti, R. *Rend. Fis. Acc. Lincei*. **2016**, *27*, 73-84.
- (14) European Environment Agency. *Helpcenter definition: PM*. <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality/resources/glossary/pm>.

- (15) Istituto Superiore di Sanità (ISS). *PM10- Particolato atmosferico o polveri sottili*. <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/p/pm10-particolato-atmosferico-o-polveri-sottili>. **2020**.
- (16) Ramanathan, V.; Raman, M.V.; Roberts, G.; Kim, D.; Corrigan, C.; Chung, C.; Winker, D. *Nature*. **2007**, *448*, 575-578.
- (17) Quinn, P.K.; Shaw, G.; Andrews, E.; Dutton, E. G.; Ruoho-Airola, T.; Gong, S.L. *Tellus*. **2007**, *59B*, 99-114.
- (18) Stohl, A. *Journal of Geophysical Research*. **2006**, 111.
- (19) Barrie, L.A. *Atmospheric Environment (1967)*. **1986**, *20* (4), 20, 643-663.
- (20) Gong, S.L.; Barrie, L.A. *Science of The Total Environment*. **2005**, *342*, 175-183.
- (21) Bazzano, A.; Ardini, F.; Becagli, S.; Traversi, R.; Udisti, R.; Cappelletti, D.; Grotti, M. *Atmospheric Environment*. **2015**, *113*, 20-26.
- (22) Cheng, H.; Hu, Y. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 1134–1146.
- (23) Budzikiewicz, H.; Grigsby, R. D. *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 146–157.
- (24) Dickin, A. P. *Radiogenic Isotope Geology*, 2a ed., Cambridge University Press. **2005**.
- (25) Faure, G. *Principles of Isotope Geology*, 2a ed., John Wiley & Sons, New York. **1986**.
- (26) Vanhaecke, F.; Degryse, P. *Isotopic Analysis. Fundamentals and Application using ICP-MS*. Wiley-VCH. **2012**.
- (27) Vanhaecke, F.; Balcaen, L.; Malinovsky, D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2009**, *24*, 863-886.
- (28) Bourdon, B.; Turner, S.; Henderson, G. M.; Lundstrom, C. C. *Rev. Miner. Geochem.* **2003**, *52*, 1-19.
- (29) Grotti, M. *Metodi spettroscopici per l'analisi elementare*. Aracne, Roma, **2012**, cap. 5, 197-278.
- (30) Balcaen, L.; Moens, L.; Vanhaecke, F. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2010**, *65*, 769–786.

- (31) Bazzano, A.; Grotti, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29*, 926.
- (32) Heumann, K.G.; Gallus, S.M.; Radlinger, G.; Vogl, J.J. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 1001-1008.
- (33) Vanhaecke, F.; Moens, L.; Dams, R.; Taylor, P. *Anal. Chem.* **1996**, *68* (3), 567–569.
- (34) Bandura, D.R.; Baranov, V.I.; Tanner, S.D. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 921- 928.
- (35) Rowland, A.; Holcombe, J.A. *Spectrochim. Acta B.* **2009**, *64*, 35–41.
- (36) Halliday, A. N.; Christensen, J. N.; Lee, D.C.; Hall, C.M.; Luo, X.; Rehkamper, M. *Inorganic Mass Spectrometry Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York. **2000**, cap. 8, 291–371.
- (37) Walder, A.J.; Platzner, I.; Freedman, P.A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 19–23.
- (38) Wieser M.E.; Schwieters, J.B. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *242*, 97–115.
- (39) Albarede, F.; Beard, B. *Rev. Miner. Geochem.* **2004**, *55*, 113–150.
- (40) Müller, J.W. *Nuclear Instruments and Methods.* **1973**, *112*, 47-57.
- (41) Knoll, G.F. *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**, cap. 4, 119-122.
- (42) Vanhaecke, F.; De Wannemacker, G.; Moens, L.; Dams, R.; Latkoczy, C.; Prohaska, T.; Stingeder, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 567-571.
- (43) Nelms, S.M.; Quételet, C.R.; Prohaska, T.; Vogl, J.; Taylor, P.D.P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 333-338.
- (44) Weiss, D.; Shotyk, W.; Kempf, O. *Naturwissenschaften.* **1999**, *86*, 262-275.
- (45) Von Storch, H.; Costa-Cabral, M.; Hagner, C.; Feser, F.; Pacyna, J.; Pacyna, E.; Kolb, S. *Science of The Total Environment.* **2003**, *311* (1-3), 151-176.
- (46) Benedetti, B.; Caponigro, V.; Ardini, F. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2022**, *52*, 1015–1028.
- (47) Ferreira, S. L. C.; Dos Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosque-Sendra, J. M. *Talanta* **2004**, *63*, 1061–1067.

- (48) Leardi R.; Melzi C.; Polotti G. *CAT (Chemometric Agile Tool)*. <http://gruppochemiometria.it/index.php/software>. **2017**.
- (49) Grotti, M. *Metodi spettroscopici per l'analisi elementare*. Aracne, Roma, **2012**, cap. 1-2, 197-278.
- (50) Perkin Elmer SCIEX™. *The 30-Minute Guide to ICP-MS*. https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf. **2004**, Shelton, USA.
- (51) Thomas, R. *Beginner's Guide to ICP-MS. Part VI – The Mass Analyzer. Spectroscopy*. **2001**, 16 (10).
- (52) Monna, F.; Loizeau, J.-L.; Thomas, B.; Guéguen, C.; Favarger, P.-Y.; Losno, R.; Dominik, J. *Analisis* **2000**, 28, 750–757.
- (53) Monna, F.; Loizeau, J.-L.; Thomas, B.A.; Guéguen, C.; Favarger, P.-Y. *Spectrochimica Acta Part B*. 1998, 53, 1317-1333.
- (54) Quétel, C.R.; Thomas, B.; Donard, O.F.X.; Grousset, F.E. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1997**, 52 (2), 177-187.
- (55) Thomas, R. *Beginner's Guide to ICP-MS. Part X – Detectors. Spectroscopy*. **2002**, 17 (4).
- (56) Bazzano, A.; Cappelletti, D.; Udisti, R.; Grotti, M. *Atmospheric Environment*. **2016**, 139, 11-19.
- (57) Mazzola, M.; Viola, A. P.; Lanconelli, C.; Vitale, V. *Rendiconti Lincei* **2016**, 27, 7–18.
- (58) Senofonte, O.; Violante, N. *Rapporti ISTISAN*. **2003**, 03/45.
- (59) CAMI s.r.l. *Le cappe a flusso laminare e biohazard*. **2006**.
- (60) Quevauviller, P.; Vercoutere, K.; Muntau, H.; Griepink, B. *Fresenius J. Anal. Chem*. **1993**, 345, 12–17.
- (61) National Institute of Standards and Technology. *Certificate of Analysis. Standard Reference Material 981*. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/981.pdf>. 1991, Gaithersburg, MD.

- (62) Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G. *Atmospheric Environment*. **2006**, *40* (3), 574-587.
- (63) *Gazzetta Ufficiale, Camera dei Deputati; Allegato VI* (art. 6, comma 1; art.7, comma 5; art. 8, comma 10; art. 17, comma 5). 15/09/**2010**.
- (64) Wedepohl, K.H. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **1995**, *59* (7), 1217-1232.
- (65) Farrance I.; Frenkel R. *Clin Biochem Rev*. **2012**, *33* (2), 49-75.
- (66) BIPM; IEC; IFCC; ISO; IUPAC; IUPAP; OIML. *Guide to expression of uncertainty in measurement*, 2a ed., **1995**.
- (67) Gandolini, M. *Analisi isotopica del piombo associato al PM₁₀ campionato nelle regioni polari*, Tesi di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche, **2021**.
- (68) Bazzano, A.; Bertinetti, S.; Ardini, F.; Cappelletti, D.; Grotti, M. *Atmosphere* **2021**, *12* (3), 388.
- (69) Bazzano, A.; Rivaro, P.; Soggia, F.; Ardini, F.; Grotti, M. *Mar. Chem.* **2014**, *163*, 28–35.
- (70) Millot, R.; Allègre, C.-J.; Gaillardet, J.; Roy, S. *Chem. Geol.* **2004**, *203* (1), 75–90.
- (71) Ellam, R. M. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (16), 3490–3492.
- (72) Bollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65* (11), 1727–1740.
- (73) Bollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66* (8), 1375–1386.
- (74) Mukai, H.; Machida, T.; Tanaka, A.; Vera, Y. P.; Uematsu, M. *Atmos. Environ.* **2001**, *35* (15), 2783–2793.