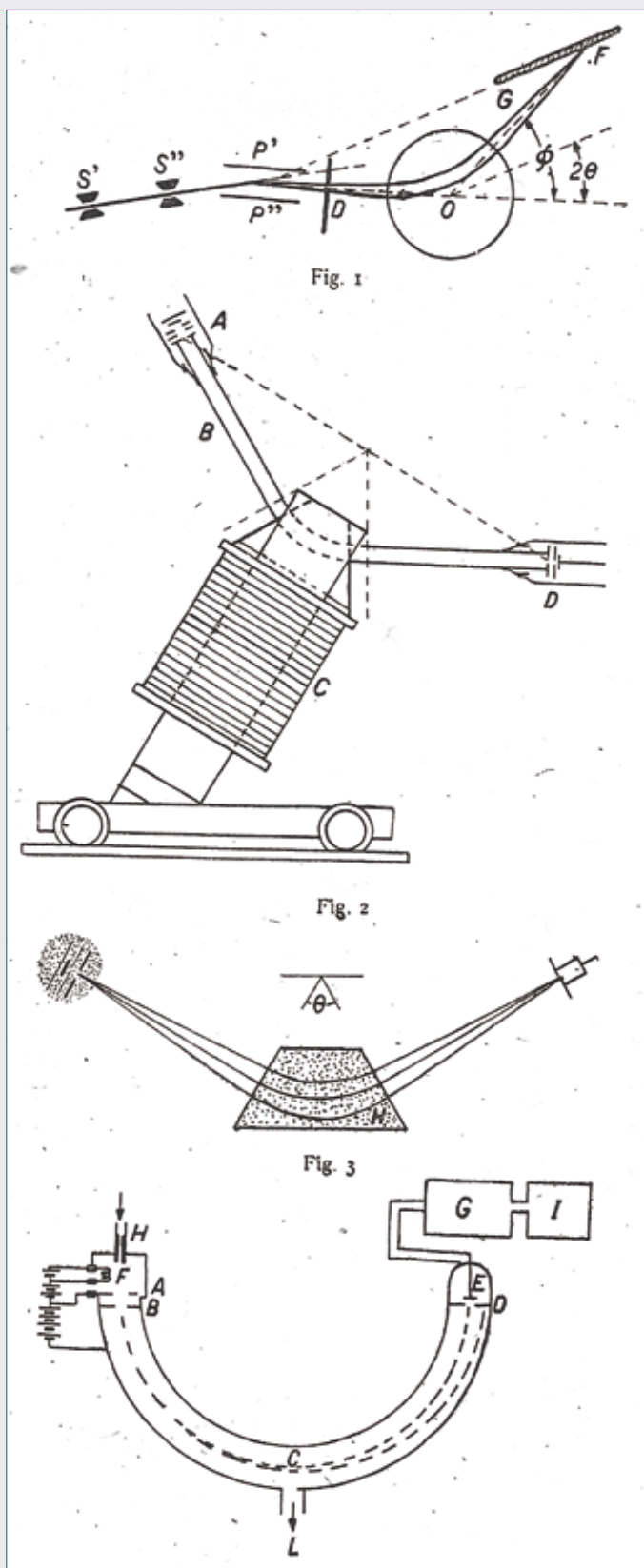


Giorgio Giacomo Mellerio
 Dipartimento di Chimica
 Università di Pavia
 giorgio@cgs.unipv.it

SPETTROMETRIA DI MASSA IN ITALIA

Partendo dalle origini della spettrometria di massa nel nostro Paese viene evidenziato il contributo dato alla diffusione della tecnica attraverso l'organizzazione di scuole e congressi da parte della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI, a partire dalla fondazione avvenuta nel 1972.

In Italia, come in altri Paesi [1-3], la spettrometria di massa trasse le sue origini dalla fisica [4, 5]. La prima testimonianza attualmente reperita è dell'anno 1928 quando l'Università di Pavia acquistò dalla ditta Adam Hilger Ltd. di Londra uno spettrografo di massa costruito secondo il modello di Francis William Aston. Lo strumento fu acquistato dal direttore dell'Istituto di Fisica Alessandro Amerio (1876-1965) per le esigenze di Adolfo Campetti (1866-1947), dal 1929 al 1936 titolare della cattedra di Fisica sperimentale che fu di Alessandro Volta. Campetti fu professore attento agli sviluppi della fisica tanto da farne argomento del suo discorso inaugurale per la solenne apertura dell'anno accademico 1932-1933, tenuto il 28 novembre 1932. La spettrometria di massa "analitica" fu introdotta in Italia da Giuseppe Parravano con un articolo che ne descrisse i principi. Esso fu pubblicato su questa rivista nel 1948 [6]. La situazione dell'interpretazione dei dati a quel tempo è ben illustrata da una frase [7] di Giorgio Renato Levi (1895-1965), professore di Chimica generale nell'Ateneo pavese: *nello spettrografo gli idrocarburi formano ioni diversi per rottura delle molecole e, in uguali condizioni fi-*



Schemi di spettrometri di massa riportati nell'articolo di G. Parravano pubblicato su questa rivista nel 1948

Il contributo è stato presentato al Convegno Massa 2012 della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI; Palermo, 1-5 luglio 2012.

CHIMICA & SPETTROMETRIA DI MASSA



Fig. 1 - Il ritrovamento dello spettrografo di massa di tipo Aston all'Università di Pavia (cortesia del Museo di Fisica, Sistema Museale d'Ateneo, Università di Pavia)

siche, gli ioni formati dipendono dalla natura degli idrocarburi: per esempio butano normale e isobutano danno prodotti ionici di demolizione in proporzioni differenti. Con composti ossigenati organici i risultati ottenuti finora furono meno soddisfacenti.

Attorno al 1949, a Roma, presso l'Istituto di Fisica dell'Università "La Sapienza" e il Centro di Fisica Nucleare del CNR, il fisico Giorgio Careri (1922-2008) costruì il primo spettrometro di massa in Italia [8]. Pochi anni dopo un nuovo modello di spettrometro di massa fu costruito da Boato e collaboratori all'Istituto di Fisica dell'Università di Genova [9]. Sempre su questa rivista [10], nel 1960, fra le tre ditte europee che fornivano spettrometri di massa per le analisi di idrocarburi Luigi Fusari riconobbe la presenza della produzione in Italia di strumenti a settore magnetico da parte della ditta Italelettronica. Le altre due aziende segnalate furono l'inglese Metropolitan Vickers e la tedesca Atlas Werke. Esse ebbero maggior fortuna commerciale dell'italiana e loro tradizioni tecnologiche tuttora proseguono in seno a multinazionali americane, ad esse pervenute con vicende più o meno tortuose.

Benché non avesse avuto a quel tempo un particolare impiego nel campo dell'industria petrolifera, veniva pure citato uno strumento relativamente di nuova concezione prodotto dall'azienda americana Bendix: uno spettrometro di massa a tempo di volo (TOF). L'articolo derivava da una comunicazione presentata il 15 aprile 1960 alle Giornate della Chimica alla 38ª Fiera di Milano e riportò anche il primo spettro di massa (dell'etano) registrato su uno strumento commerciale costruito in Italia. Uno strumento Italelettronica modello SP21F venne utilizzato a Roma per studi di reazioni ione-molecola nel 1964 [11]. Si trattava di uno spettrometro a settore magnetico a 60° di tipo Nier con raggio di curvatura di 15 cm.

Negli anni Sessanta la spettrometria di massa mosse dalla fisica alla chimica organica, principalmente per l'analisi degli idrocarburi presso i laboratori dell'Agip. I laboratori coinvolti nell'analisi dei combustibili di lì a poco acquistarono spettrometri di massa, come ad esempio lo strumento Atlas Werke CH4 dei Laboratori Riuniti Studi Ricerche Snam, San Donato Milanese. Gli stessi strumenti furono

anche utilizzati in ricerche comuni con le università. Uno dei primi spettri di massa pubblicati [12] nel 1963 da ricercatori italiani, con schema di frammentazione sostenuto da misure di metastabili, fu registrato con lo strumento CH4: si trattava del benzoato del nitrile mandelico isolato dalla secrezione odorosa di un miriapode catturato dall'entomologo pavese Mario Pavan (1918-2003).

Negli anni Cinquanta e Sessanta del secolo scorso uno dei maggiori sforzi compiuti dalla ricerca in chimica organica riguardò lo studio della struttura e della chimica dei prodotti naturali. Gruppi di ricerca in chimica delle sostanze organiche naturali profitarono delle attrezzature dei laboratori di spettrometria di massa e subito dopo acquistarono i loro propri strumenti. Il laboratorio di spettrometria di massa del Politecnico di Milano, diretto da Antonio Selva (1936-2007), fu dotato di uno dei primi strumenti a doppio settore arrivato in Italia, il modello Hitachi-Perkin Elmer RMU 6-D.

Nel novembre 1967 uno strumento basato su geometria di Nier-Johnson, il modello AEI MS9, fu installato nell'Istituto di Chimica Organica e Biologica dell'Università di Napoli, in via Mezzocannone 16. Questo spettrometro di massa a doppio fuoco fu il primo apparecchio completamente dedicato alle scienze biologiche in una struttura di ricerca italiana. L'acquisto fu reso possibile grazie al contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Le applicazioni ambientali, biomediche e forensi vennero in un tempo successivo, con la diffusione di strumenti accoppiati gascromatografo-spettrometro di massa (GC-MS).

L'applicazione della "frammentografia" (Mass Fragmentography), uno dei vari nomi utilizzati per indicare la rivelazione selettiva degli ioni (SIM), iniziò in Italia con uno strumento magnetico LKB 9000 funzionante per applicazioni biomediche presso l'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" di Milano. Alberto Frigerio era il responsabile del laboratorio.

Il Centro Comune di Ricerca (*Joint Research Centre*) Euratom di Ispra (VA), i Laboratori Riuniti Studi Ricerche Snam (San Donato Milanese) e l'Istituto Superiore di Sanità (Roma) furono tra i primi centri di diffusione della spettrometria di massa in Italia.

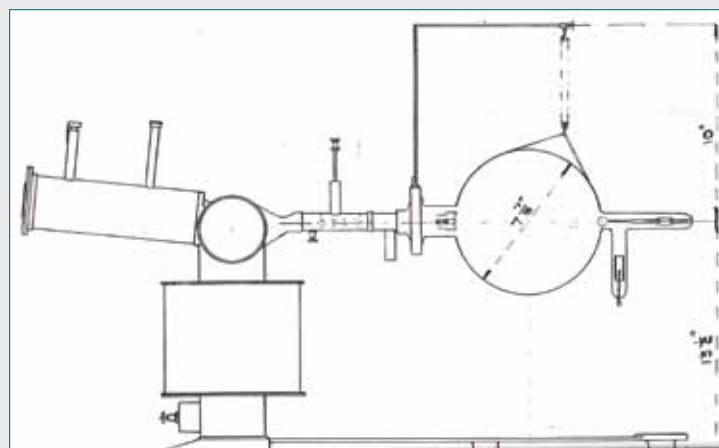


Fig. 2 - Schema di montaggio dello spettrografo di massa prodotto dalla ditta Hilger, tratto dalle cianografie originali del febbraio 1928

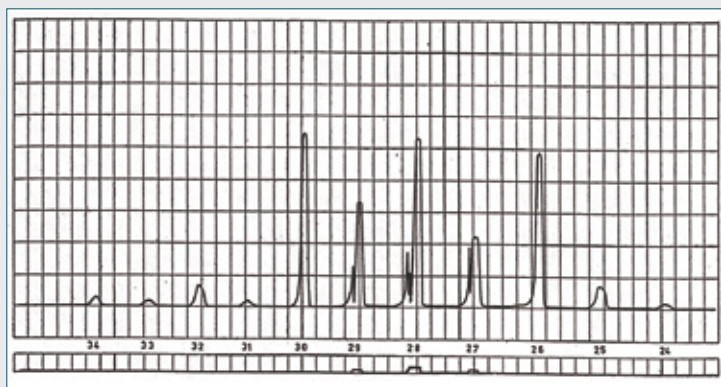


Fig. 3 - Esempio di spettro di massa registrato su strumento italiano e pubblicato su questa rivista da L. Fusari nel 1960

Il primo “Convegno degli spettrometrismi di massa italiani” fu organizzato nei giorni 29-30 aprile del 1968 al CCR Euratom di Ispra (VA), grazie agli sforzi di Sergio Facchetti [13].

Tre anni dopo, nuovamente al CCR Euratom di Ispra, si tenne la seconda edizione del congresso (1-3 settembre 1971) [14]. Subito dopo si riunì in Milano un comitato promotore costituito da Pompeo Capella (Università di Bologna), Sergio Facchetti (CCR Euratom, Ispra), Alberto Frigerio (Istituto Mario Negri, Milano), Giovanni Galli (Università di Milano), Gian Gualberto Gallo (Laboratori Ricerche Lepetit, Milano), Salvatore Pignataro (Università di Bologna), Antonio Selva (CNR, Politecnico di Milano), Luigi Zerilli (Laboratori Ricerche Lepetit, Milano). I promotori decisero di costituirsi in associazione chiedendo al presidente della Società Chimica Italiana la costituzione della Divisione di Spettrometria di Massa (lettera con data 22 settembre 1971).

È l’inizio della storia di un gruppo a carattere interdisciplinare costituito tra quanti operano nel campo della spettrometria di massa con lo scopo: *di favorire gli studi sulla spettrometria di massa, sia nei suoi aspetti di pura ricerca come nelle sue applicazioni; di divulgare la potenzialità di questa tecnica; di mantenere relazioni con analoghe organizzazioni di altri Paesi; di promuovere l’interessamento delle industrie nazionali allo sviluppo della strumentazione* (dall’articolo 2 del regolamento del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana approvato dal Consiglio Centrale in data 26 gennaio 1974). Il 13 maggio 1972 si ebbe l’approvazione definitiva da parte del Consiglio Centrale della SCI presieduto da Lamberto Malatesta (1912-2007) e venne costituito il Gruppo di Spettrometria di massa (GSM); esso diverrà Divisione (DSM) più tardi, nel 1985.

Il primo comitato esecutivo del Gruppo fu costituito dal presidente e tesoriere Sergio Facchetti e dai componenti Luigi Boniforti (Istituto Superiore di Sanità, Roma), Pompeo Capella, Gennaro Marino (Università di Napoli), Salvatore Pignataro (Università di Catania), Antonio Selva, Luigi Zerilli.

La terza edizione del Congresso di spettrometria di massa, indicato per la prima volta come nazionale, si spostò nell’Italia Centrale e si tenne a Roma presso l’Istituto Superiore di Sanità il 22-24 aprile 1974 [15]. Nel 1974 il gruppo contava cinquantotto iscritti prove-

nienti da università, centri di ricerca e industrie [16]. Secondo l’elenco successivo [17], del 30 giugno 1977, i soci regolari appartenenti al gruppo erano sessantasette, dei quali quattordici soci *juniores*. L’inchiesta effettuata dal Gruppo sugli spettrometri di massa presenti in Italia nel decennio 1965-1975 portò ad un numero di centouno strumenti.

Alla diffusione della tecnica contribuirono anche i “centri di spettrometria di massa” fondati in alcune università per gestire le allora complesse strumentazioni; essi divennero strutture di servizio interdisciplinare a disposizione di diverse Facoltà e sono tuttora presenti: Firenze dal 1974, Modena dal 1974, Parma deliberato nel 1970 e funzionante dal 1975, Pavia dal 1974, seguiti da Siena dal 1989.

Il Gruppo ebbe riconoscimento e fama internazionale nel 1976 con l’organizzazione, da parte di Sergio Facchetti, primo presidente, della 7th International Conference on Mass Spectrometry tenutasi a Firenze dal 30 agosto al 3 settembre 1976. Per la prima volta il più importante evento mondiale in spettrometria di massa ebbe luogo in Italia.

L’anno 1976 purtroppo vide un altro evento importante per la conoscenza della spettrometria di massa in Italia, anche a livello di cronaca: l’incidente di Seveso avvenuto il 10 luglio 1976. Moltissimi spettrometrismi italiani contribuirono alla rivelazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina in campioni ambientali mediante applicazioni di tecniche di rivelazione selettiva degli ioni. L’articolo conclusivo [18] elencò diciannove autori provenienti dall’Istituto Superiore di Sanità, dal Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi di Milano, dall’Istituto di Farmacologia e Farmacognosia dell’Università di Milano, dall’Istituto di Ricerche Mario Negri di Milano.

La serie dei congressi di spettrometria di massa continuò nel 1977 con la quarta edizione tenutasi a Catania il 12-14 settembre [19], nel 1980 quinta edizione a Rende (CS) il 14-18 settembre [20], nel 1983 sesta edizione a Sorrento (NA) dal 28 agosto al 2 settembre [21], nel 1986 settima edizione a Torino dal 2 al 5 settembre.

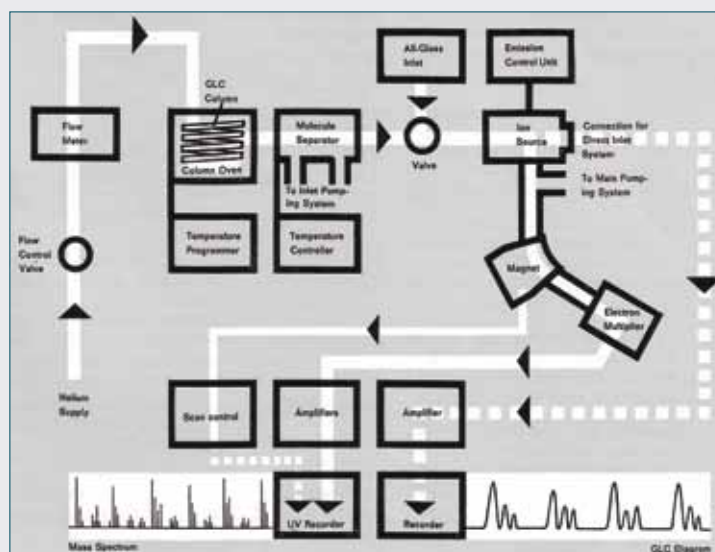


Fig. 4 - Schema a blocchi di una GC-MS, tratto da Science Tools, rivista della ditta LKB, vol. 12, n. 2, agosto 1965

CHIMICA & SPETTROMETRIA DI MASSA

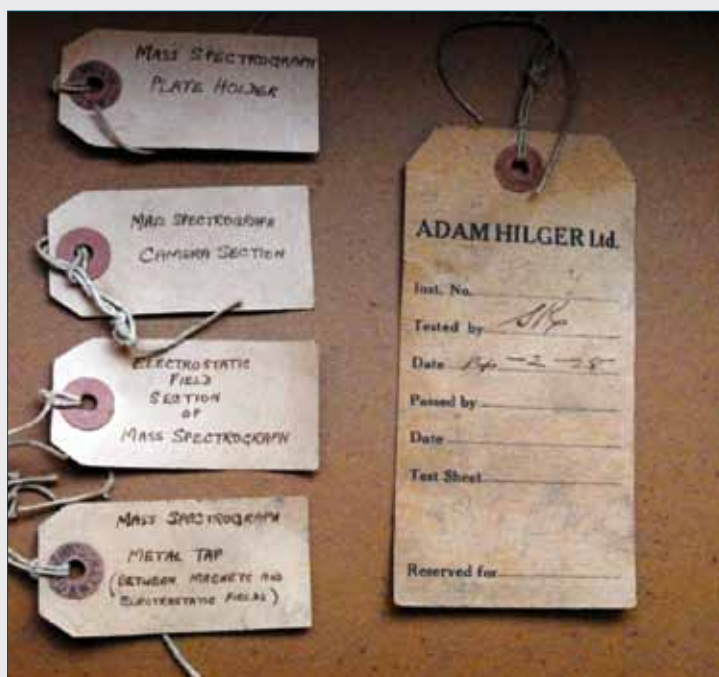


Fig. 5 - Cartellini originali dei pezzi costitutivi dello spettrografo di massa acquistato dall'Università di Pavia nel 1928 (cortesia del Sistema Museale d'Ateneo, Museo di Fisica, dell'Università di Pavia)

Il Congresso di Spettrometria di massa cambiò il suo nome dal 1991 e divenne "MASSA" seguito dall'anno. Il primo MASSA '91 si tenne a L'Aquila dal 2 al 5 giugno, con ovvio simbolo del carbocatione tropilio. Il convegno MASSA '92 si tenne a Milano dal 7 al 11 luglio 1992, organizzato da Giovanni Galli (1939-2003), uno dei promotori del Gruppo e presidente della DSM nel triennio 1993-95. In quella occasione fu celebrato il ventennale della fondazione del Gruppo. Il decennale del Gruppo era stato invece celebrato a Firenze con un Simposio Internazionale su "Spettrometria di massa e chimica di ioni gassosi" il 27-30 giugno 1982, organizzato dal comitato scientifico costituito da Sergio Facchetti, Giuseppe Innorta (Università di Bologna), Antonio Malorni (CNR Napoli), Antonio Selva, Nicola Uccella (Università della Calabria). In occasione del Congresso annuale MASSA 2002, tenutosi a Marina di Cetraro (CS) dal 27 giugno al 1 luglio 2002, il trentennale della fondazione fu ricordato dal presidente Lorenza Operti e dalla sua collaboratrice Francesca Turco, storica della scienza.

La pubblicazione di testi in italiano sulla spettrometria di massa iniziò nel 1969 con la traduzione del libro di H.C. Hill "Introduction to Mass Spectrometry", 1966, da parte di Sandro Maroni (Perkin-Elmer Italia SpA) [22]. Nel 1972 la prima edizione del testo "Interpretation of mass spectra" di F.W. McLafferty fu tradotta in italiano da Antonio Scala con una presentazione di Alberto Fiecchi [23]. Altri testi furono scritti negli anni seguenti da B. Danieli, A. Frigerio, E. Pella e P. Traldi, G.A. Vaglio, B. Gioia [24]. Lo stesso Gruppo si fece curatore di testi introduttivi [25].

Nello sviluppo della spettrometria di massa in Italia infatti un ruolo importante è stato rappresentato dalla diffusione e dal sostegno del-

la cultura in spettrometria di massa originati da scuole e corsi organizzati dalla DSM. Nel 1980, al quinto congresso nazionale, furono presentati [26] da Leopoldo Ceraulo i risultati di un'indagine conoscitiva sull'insegnamento della spettrometria di massa nelle università italiane, esempio della costante attenzione al problema esercitata da parte della DSM.

Il primo corso di spettrometria di massa documentato [27] in Italia fu il "1° Corso Teorico-Pratico di Spettrometria di Massa" che si tenne presso l'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", Milano, dal 10 al 14 maggio 1971, quindi prima della costituzione del Gruppo. Le lezioni vennero immediatamente pubblicate a cura di Alberto Frigerio a Milano, presso Tamburini, nello stesso anno 1971. Si ebbero poi, a partire dalla seconda metà degli anni Settanta, diversi corsi introduttivi, principalmente alla gascromatografia-spettrometria di massa, anche organizzati da società produttrici di strumenti, come ad esempio la LKB (Roma, dal 4 al 8 marzo 1974).

Tra i protagonisti della didattica è da ricordare l'appassionato contributo di Angelo G. Giumanini (1935-2002) (Università di Bologna e poi di Udine) allora reduce da una lunga esperienza come ricercatore negli Stati Uniti.

La prima scuola organizzata dal neonato Gruppo si tenne in Roma dal 16 al 19 aprile 1973 [28]. La scuola trovò ospitalità presso gli istituti chimici dell'Università di Roma, il CNEN della Casaccia, l'Istituto Superiore di Sanità e il Centro Sperimentale Metallurgico di Roma. La seconda scuola organizzata dal Gruppo di Spettrometria di Massa della SCI e dall'Istituto di Chimica del Politecnico di Milano, quale corso di aggiornamento del programma di istruzione permanente del Politecnico, si tenne a Milano dal 9 al 12 giugno 1975. L'anima della scuola fu Antonio Selva. La scuola ebbe una moderna struttura con corso introduttivo basato su lezioni teoriche al mattino, esercitazioni al pomeriggio nei primi due giorni e corsi specialistici presso vari laboratori nei secondi due giorni.

Importante per le ricadute culturali fu la Scuola residenziale di Spettrometria di Massa organica organizzata dal Gruppo di Spettrometria di Massa con la Divisione di Chimica organica presso il Centro Residenziale dell'Università della Calabria, Convento dei Maestri Artigiani in Rende (Cosenza), dal 8 al 12 settembre 1980. Nicola Uccella congegnò il calendario.

Molti altri corsi furono (e sono tuttora) organizzati dalla DSM come: scuole di interpretazione spettri (18 edizioni dal 1987 al 2006), corsi avanzati di GC-MS (10 edizioni dal 1989 al 2004) e di LC-MS (10 edizioni dal 1994 al 2012). Ideatore del primo corso di GC-MS avanzata "Erbaweek", organizzato assieme alla ditta italiana Carlo Erba Strumentazione, già però nell'orbita Fisons, fu Fabrizio Bruner (1935-1996) dell'Università di Urbino.

Ancora oggi, a partire dal 1997, il Corso di Spettrometria di massa per dottorandi di ricerca, un corso residenziale tenuto presso la Certosa di Pontignano in Siena, di anno in anno fornisce un'introduzione generale alla spettrometria di massa, coprendo praticamente tutti i suoi aspetti.

Bibliografia

- [1] J. Griffiths, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 5678.
- [2] G. Audi, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **251**, 85.
- [3] M.A. Grayson, *Measuring Mass: From Positive Rays to Proteins*, Chemical Heritage Press, Philadelphia, 2002.
- [4] F. Turco, *Archi e tracce. La spettrometria di massa tra fisica e chimica*, La Goliardica Pavese, Pavia, 2005.
- [5] F. Turco, *Quaderni di Storia della Fisica*, 2011, **17**, 3.
- [6] G. Parravano, *Chimica e Industria*, 1948, **30**, 46.
- [7] G.R. Levi, *Chimica e Industria*, 1950, **32**, 440.
- [8] G. Careri, G. Nencini, *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 64.
- [9] G. Boato *et al.*, *Nuovo Cimento*, 1960, **16** (Suppl.), 215.
- [10] L. Fusari, *Chimica e Industria*, 1960, **42**, 345.
- [11] G.A.W. Derwish *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1159.
- [12] G. Casnati *et al.*, *Experientia*, 1963, **19**, 411.
- [13] *Chimica e Industria*, 1968, **50**, 707.
- [14] *Chimica e Industria*, 1971, **53**, 309.
- [15] *Chimica e Industria*, 1974, **57**, 149.
- [16] *Bollettino del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana*, Numero I, 1974, s.l.
- [17] *Bollettino del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana*, Numero II, 1977, s.l.
- [18] A. di Domenico *et al.*, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 735.
- [19] *Chimica e Industria*, 1977, **59**, 726.
- [20] *Chimica e Industria*, 1980, **63**, 378.
- [21] *Chimica e Industria*, 1983, **66**, 290.
- [22] H.C. Hill, *Introduzione alla Spettrometria di massa*, Heyden & Son and Perkin-Elmer Italia SpA, London, 1969.
- [23] Tamburini, Milano, 1972.
- [24] B. Danieli, A. Frigerio, *Appunti di Spettrometria di massa*, Tamburini, Milano, 1973; A. Frigerio, *Aspetti Fondamentali della Spettrometria di Massa*, Tamburini, Milano, 1973; E. Pella, P. Traldi, *Nozioni di Spettrometria di Massa Organica*, Istituto di Ricerche Carlo Erba, Milano, 1976; G.A. Vaglio, *Spettrometria e Gascromatografia-Spettrometria di Massa. Principi e Applicazioni*, Piccin, Padova, 1981; B. Gioia, R. Stradi, E. Rossi, *Guida al Corso di Metodi Fisici in Chimica Organica. Vol. II Massa*, CUSL, Milano, 1987.
- [25] Gruppo di Spettrometria di Massa, N. Uccella (Ed.), *Introduzione alla Spettrometria di Massa Organica*, CNR, Padova, 1981.
- [26] L. Ceraulo, *Chimica e Industria*, 1981, **63**, 448.
- [27] *Chimica e Industria*, 1971, **53**, 423.
- [28] *Chimica e Industria*, 1974, **56**, 458.

ABSTRACT

Mass Spectrometry in Italy

As in other countries mass spectrometry in Italy is rooted in physics. A construction "in series" of magnetic instruments produced in Italy is recognized in 1960. Mass spectrometry moved from physics and approached organic chemistry. The first "Italian Mass Spectrometrists' Congress" was organized in 1968. In the development of mass spectrometry in Italy, an important role has been played by the diffusion and enforcing of culture in mass spectrometry produced by Divisione di Spettrometria di Massa.

Istruzioni per gli Autori

La Chimica e l'Industria è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici. Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore. Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione. Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute). I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 16.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura. Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute. Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo.

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

- [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
 - [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
 - [3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.
 - [4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
 - [5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.
- La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione). Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it