

# Parte 1

## Antecedentes

En la novela *El nombre de la rosa*, de Umberto Eco, un monje benedictino envenenó las páginas de un libro y, con ello, mató a todas las personas que lo leyeron.

¿Fantasía o realidad? ¿Se puede matar a una persona con un libro?  
¿Existen libros venenosos?

En una biblioteca se encontraron tres libros con cubiertas decoradas con pintura de color verde (ver la figura en la siguiente diapositiva). Como se puede apreciar, se reutilizaron manuscritos antiguos para fabricar las cubiertas de estos libros y se aplicó la pintura sobre ellos. Un análisis rápido por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) permitió detectar arsénico en las cubiertas. La información se hizo pública y así se descubrió un cuarto libro en otra biblioteca, el cual presentaba características similares. Los cuatro libros datan de los siglos XVI y XVII.



A continuación, se presentan los resultados obtenidos por XRF para los cuatro libros. El análisis se hizo de manera semicuantitativa (utilizando estándares de referencia), salvo para Hg, Ag y Sb (para estos tres elementos solo se midió la intensidad de las señales: las cuentas totales).

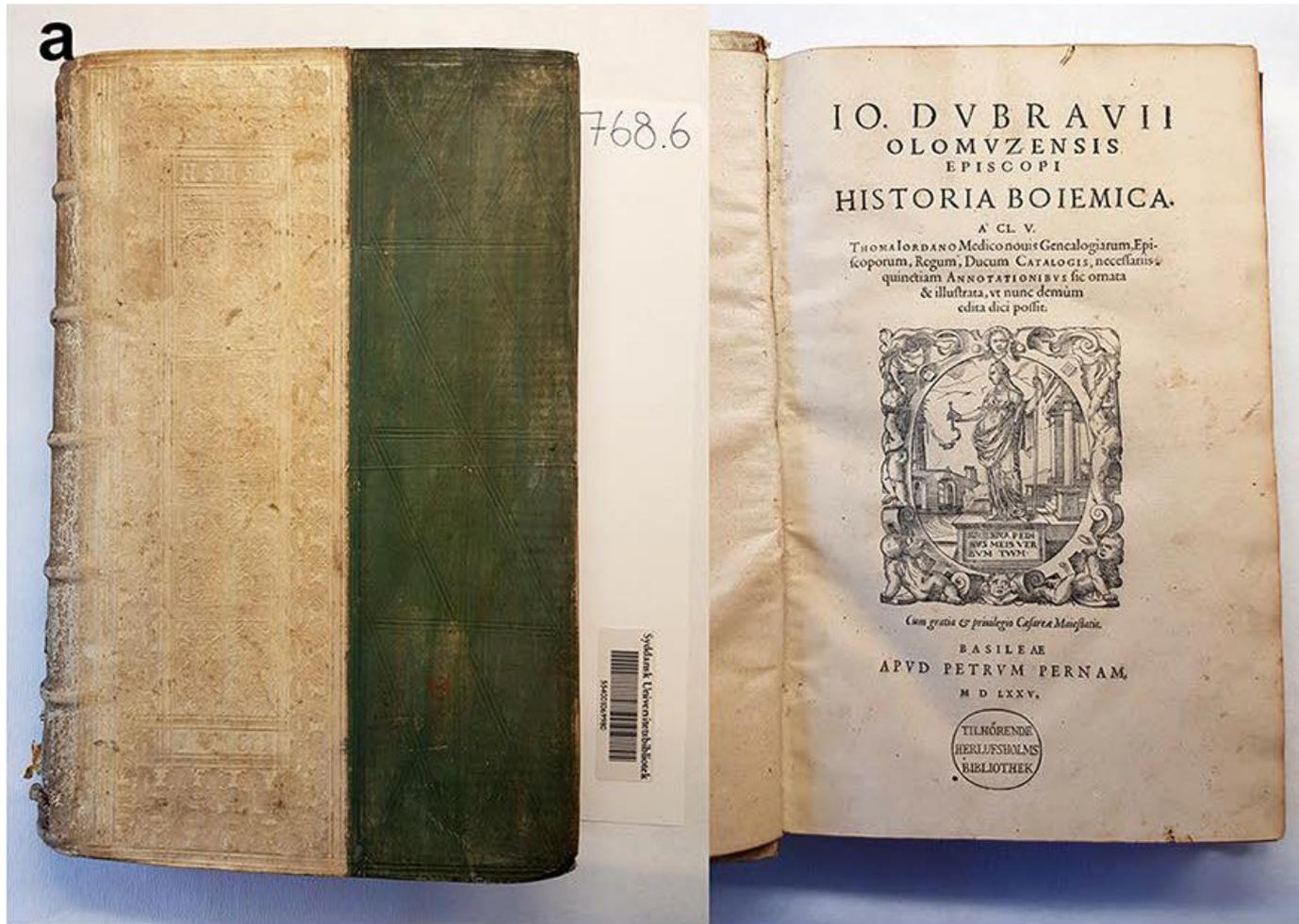
Element	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>		<b>d</b>	
	Concentration, wt%	RSD, %						
Si	5.64	0.1	6.36	0.1	6.73	0.1	5.34	0.1
Al	0.144	1.9	0.625	0.5	0.439	0.6	0.492	0.5
Ca	1.67	0.1	4.31	<0.0	3.06	<0.0	2.44	<0.0
K	1.35	0.1	0.617	0.1	0.696	0.1	1.89	0.1
Ti	0.055	0.3	0.071	0.3	0.042	0.4	0.023	0.6
Sr	0.011	0.3	0.026	1.3	0.028	1.8	0.002	1.5
As	14.7	<0.0	2.66	<0.0	8.47	<0.0	8.46	<0.0
S	6.30	0.1	2.23	0.1	3.52	0.1	3.52	0.1
Fe	0.22	0.1	0.26	0.1	0.266	0.1	0.224	0.1
Mn	0.013	0.4	0.014	0.5	0.014	0.5	0.011	0.6
Cu	0.004	1.4	0.033	0.2	0.015	0.6	0.007	1.0
Zn	0.036	0.2	0.007	0.8	0.005	1.2	0.023	0.3
Pb	0.010	1.0	0.008	1.0	0.008	1.2	0.005	0.7
Ba	–	–	0.006	1.2	0.011	0.7	0.021	0.3
Rb	0.001	0.3	0.002	0.3	0.002	0.2	0.002	0.2
Hg (counts)	$1.94 \times 10^7$		$1.37 \times 10^6$		$1.39 \times 10^6$		–	
Ag (counts)	$4.10 \times 10^5$		$2.37 \times 10^4$		$2.02 \times 10^5$		$3.02 \times 10^5$	
Sb (counts)	$2.44 \times 10^4$		$0.85 \times 10^4$		$2.54 \times 10^4$		$3.69 \times 10^4$	

Absolute calibration of the concentrations has been performed by the DCCR-method (Direct Calibration from Count Rates) using the standard reference material NIST-2711 for most of the elements and NIST-610 for S. The relative standard deviation (RSD) is listed for each element. No standardisation was done for Hg, Ag, and Sb; instead the observed count rates are listed

¿Qué información adicional quisieran obtener sobre las cubiertas de estos libros? ¿Y con qué fin?

# Parte 2

# Libro A

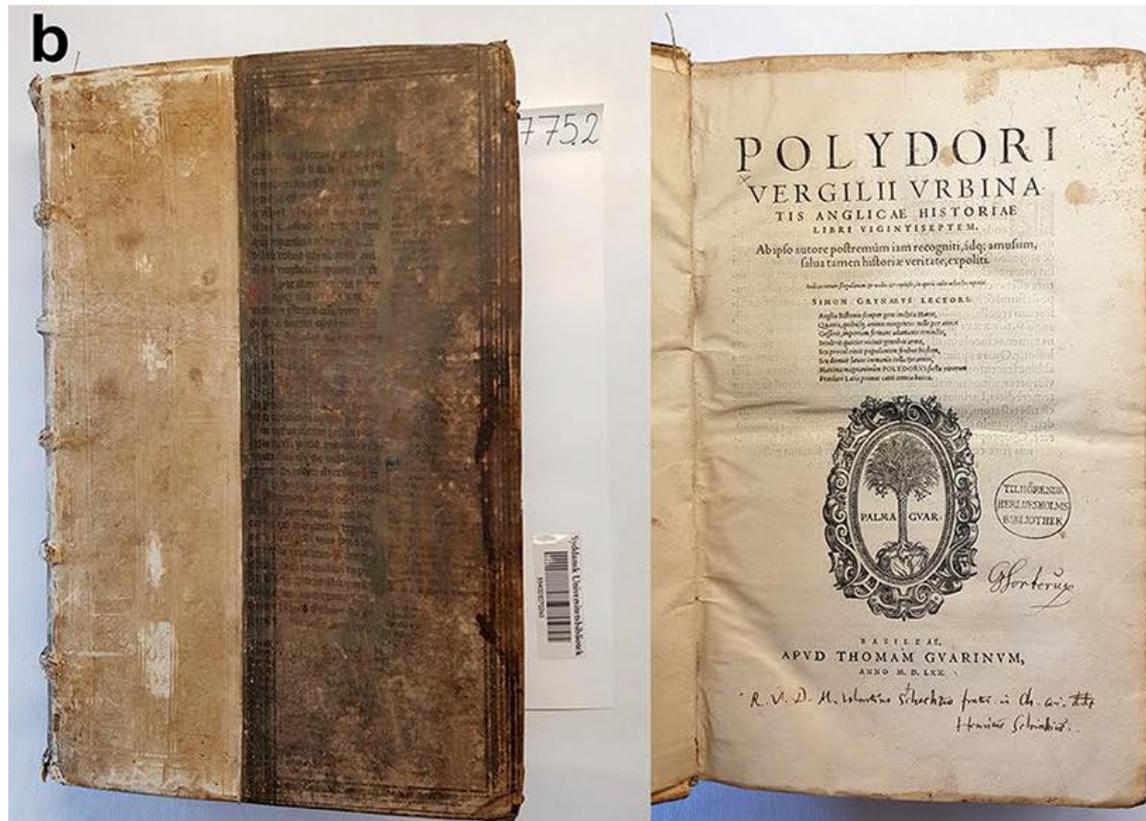


Fecha de publicación: 1575

31,5 × 20 × 3 cm

Cubierta: pintura verde sobre manuscrito medieval no identificado, en pergamino

## Libro B



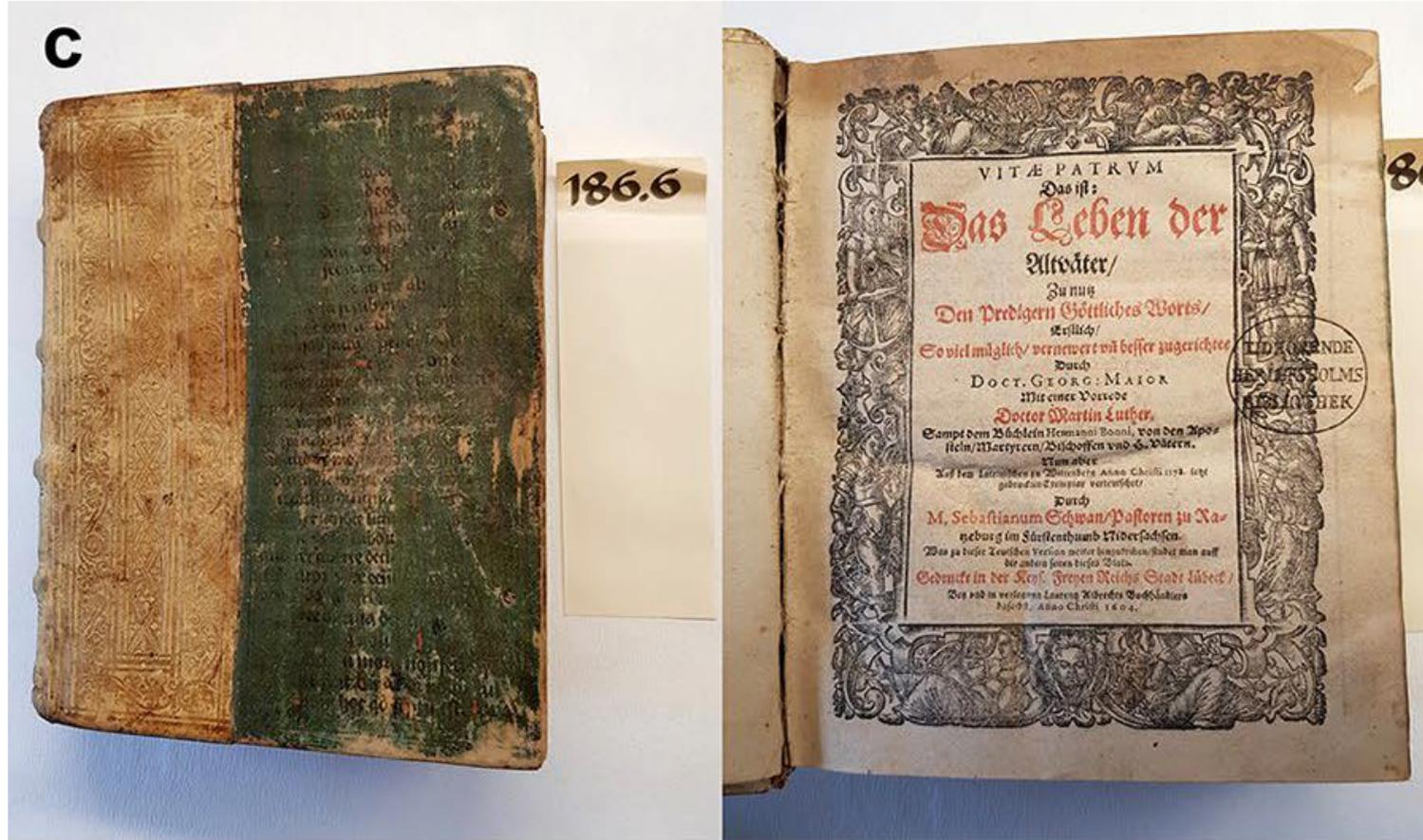
Fecha de publicación: 1570  
34 × 21 × 5 cm

Cubierta: pintura verde sobre manuscrito medieval

Cubierta delantera: Corpus Iuris Canonici, De rescriptis, Sexti Decret. Lib. I. Tit. III.  
Cap. XII-XIV.

Cubierta posterior: Corpus Iuris Civilis (Justiniano), Feudorum Lib. I, Tit. IX-XIII.

## Libro C



Fecha de publicación: 1604  
19 × 15,5 × 5 cm

Cubierta: pintura verde sobre manuscrito medieval (partes de Sancti Gregorii Homiliarum in Ezechielem, Liber I, Homilia X i.a.)

# Libro D



Fecha de publicación: 1602

35 × 23 × 5,6 cm

Cubierta: pintura verde sobre manuscrito medieval no identificado.

# XRF

ARTAX-800  $\mu$ -XRF de Bruker-Nano  
 Diámetro del haz: 60-64  $\mu$ m  
 50 kV, 600, 30 s, con flujo de He

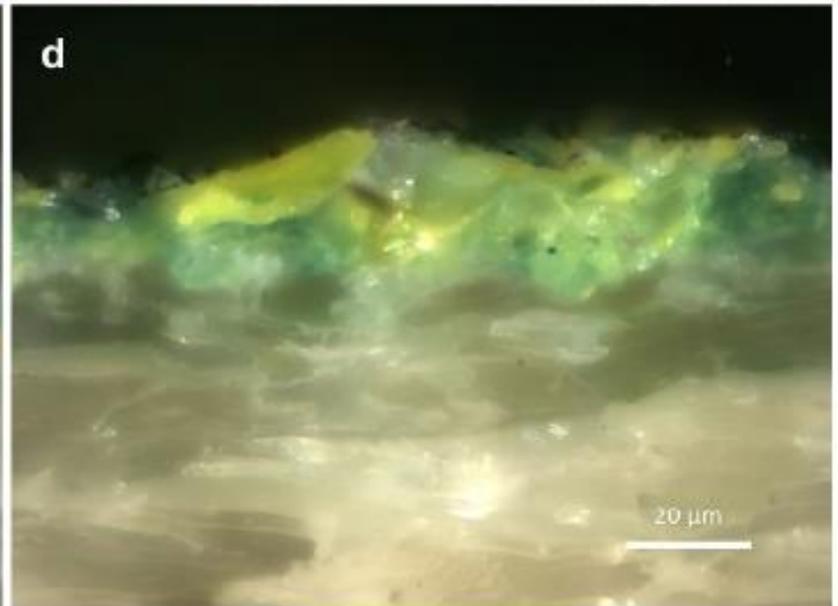
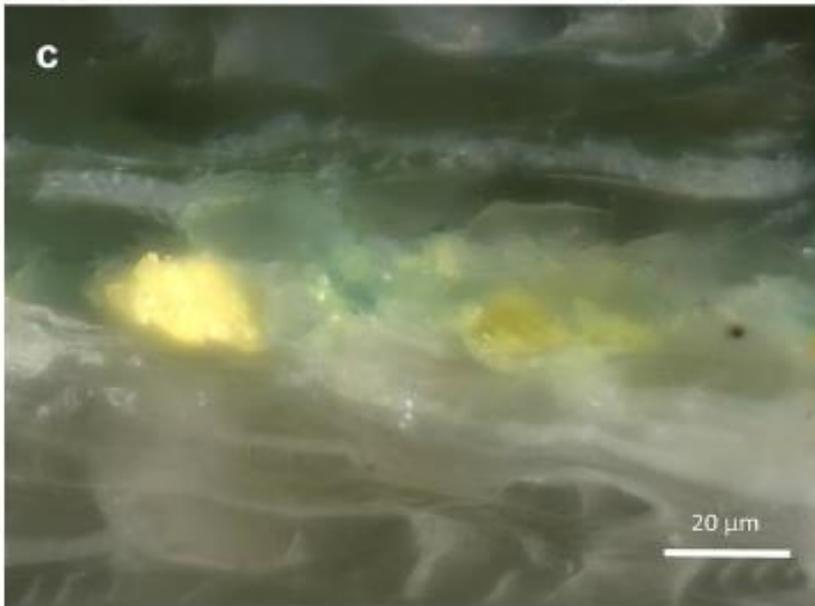
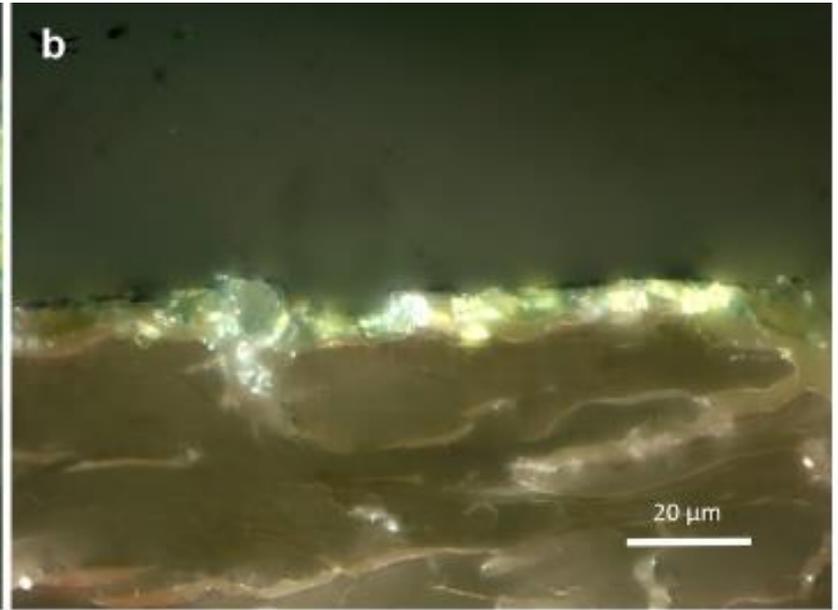
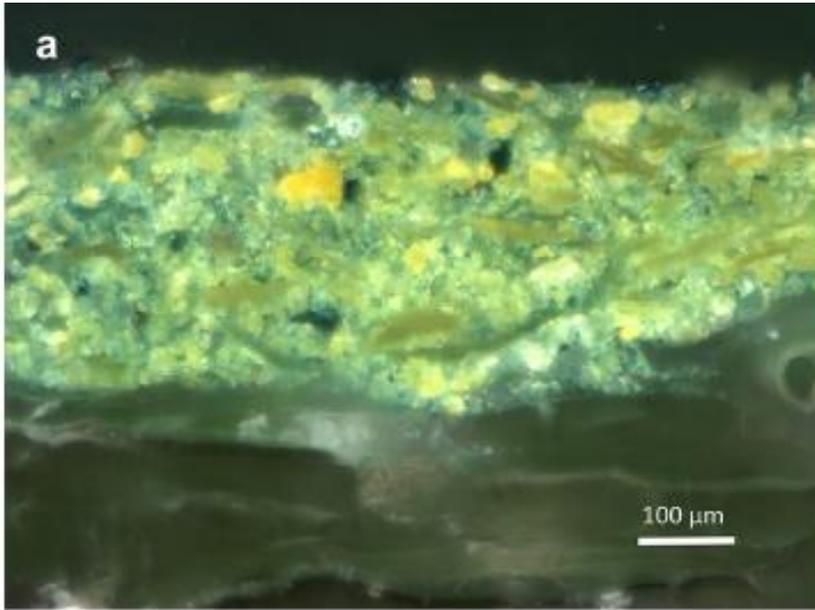
Element	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>		<b>d</b>	
	Concentration, wt%	RSD, %						
Si	5.64	0.1	6.36	0.1	6.73	0.1	5.34	0.1
Al	0.144	1.9	0.625	0.5	0.439	0.6	0.492	0.5
Ca	1.67	0.1	4.31	<0.0	3.06	<0.0	2.44	<0.0
K	1.35	0.1	0.617	0.1	0.696	0.1	1.89	0.1
Ti	0.055	0.3	0.071	0.3	0.042	0.4	0.023	0.6
Sr	0.011	0.3	0.026	1.3	0.028	1.8	0.002	1.5
As	14.7	<0.0	2.66	<0.0	8.47	<0.0	8.46	<0.0
S	6.30	0.1	2.23	0.1	3.52	0.1	3.52	0.1
Fe	0.22	0.1	0.26	0.1	0.266	0.1	0.224	0.1
Mn	0.013	0.4	0.014	0.5	0.014	0.5	0.011	0.6
Cu	0.004	1.4	0.033	0.2	0.015	0.6	0.007	1.0
Zn	0.036	0.2	0.007	0.8	0.005	1.2	0.023	0.3
Pb	0.010	1.0	0.008	1.0	0.008	1.2	0.005	0.7
Ba	–	–	0.006	1.2	0.011	0.7	0.021	0.3
Rb	0.001	0.3	0.002	0.3	0.002	0.2	0.002	0.2
Hg (counts)	$1.94 \times 10^7$		$1.37 \times 10^6$		$1.39 \times 10^6$		–	
Ag (counts)	$4.10 \times 10^5$		$2.37 \times 10^4$		$2.02 \times 10^5$		$3.02 \times 10^5$	
Sb (counts)	$2.44 \times 10^4$		$0.85 \times 10^4$		$2.54 \times 10^4$		$3.69 \times 10^4$	

Absolute calibration of the concentrations has been performed by the DCCR-method (Direct Calibration from Count Rates) using the standard reference material NIST-2711 for most of the elements and NIST-610 for S. The relative standard deviation (RSD) is listed for each element. No standardisation was done for Hg, Ag, and Sb; instead the observed count rates are listed

Para realizar un análisis por difracción de rayos X, es necesario tomar una muestra de tamaño significativo. Los conservadores a cargo de ambas colecciones aún no han decidido si permitirán la toma de muestras.

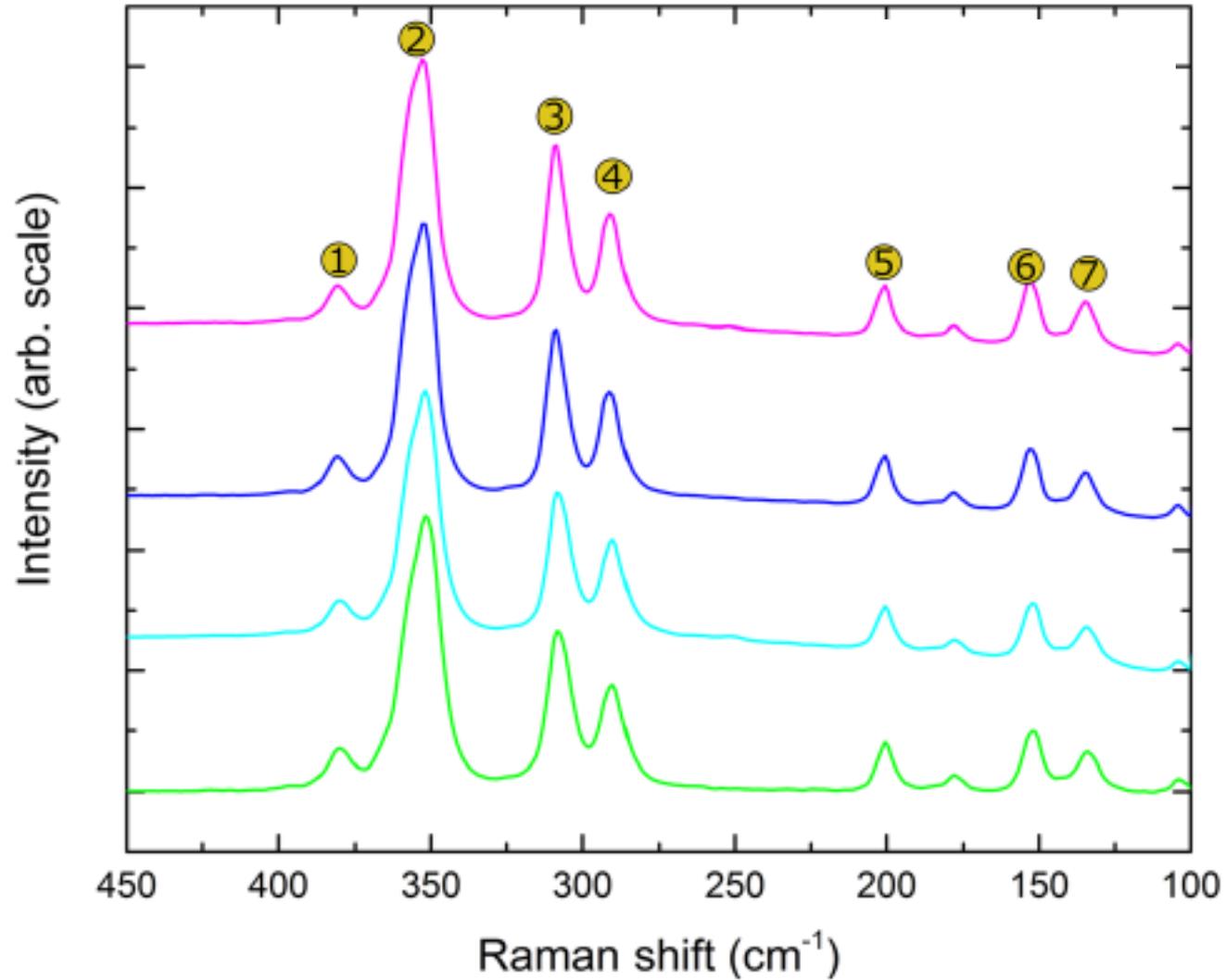
Mientras tanto, se ha trabajado con minúsculas muestras de la pintura verde que se habían desprendido ya del libro y que se encontraron en las bolsas ziplock en las que estos se habían colocado. Con estas muestras, montadas en una resina epóxica, se ha hecho un análisis por microscopía óptica y por Raman.

# Microscopia óptica



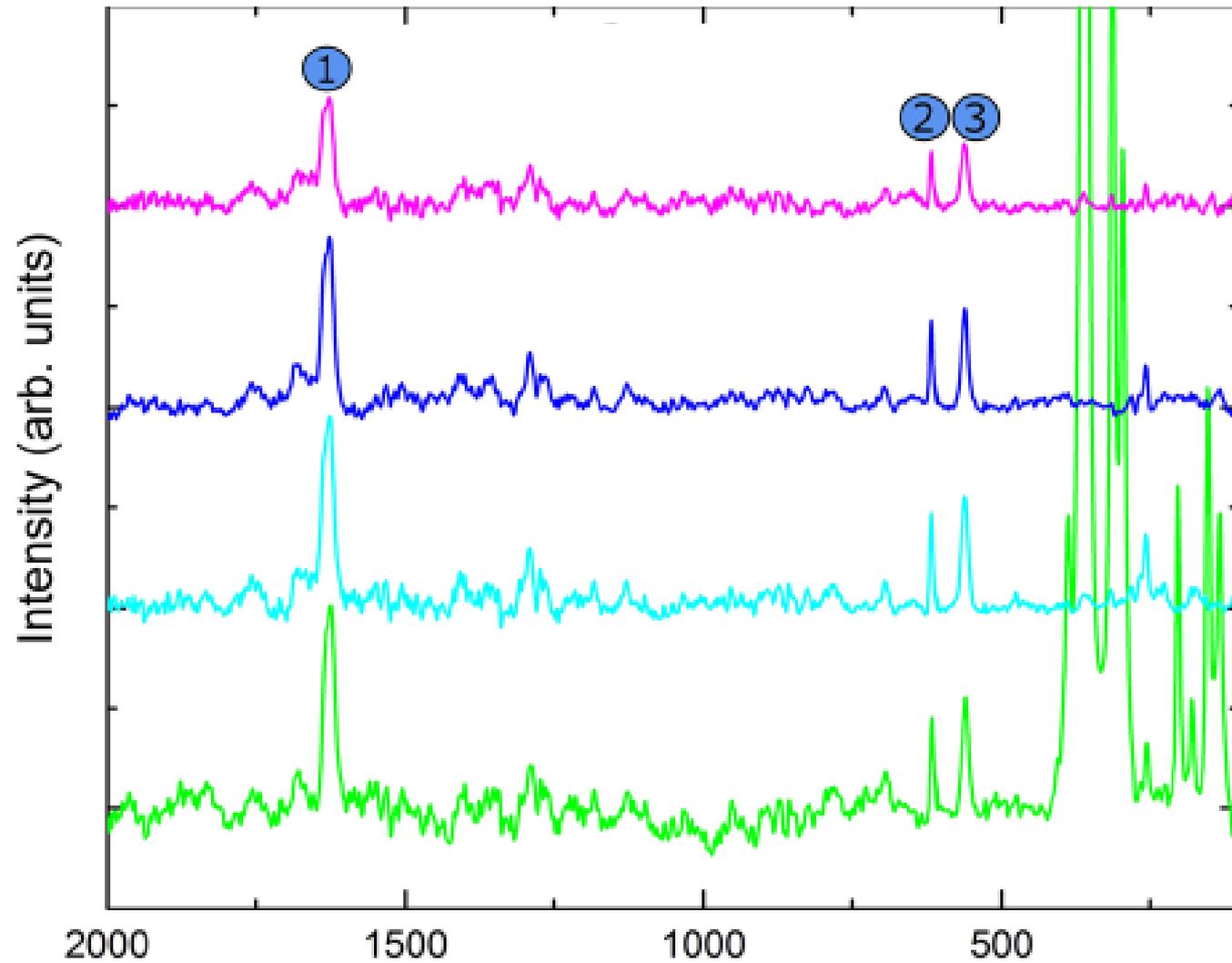
# Raman

Análisis de partículas amarillas



# Raman

## Análisis de partículas azules



## **Análisis de arsénico en aire**

Se analizó arsénico y arsina en aire, para una persona que estuviese manipulando activamente los libros.

Para el análisis de arsénico, las muestras fueron colectadas en cassettes de filtros mixtos (37 mm mixed cellulose ester filter, MCEF). El análisis fue realizado por un laboratorio externo siguiendo el método OSHA ID105 M (ICP-MS).

Para el análisis de arsina, las muestras fueron tomadas en tubos de muestreo con carbón. El análisis fue realizado por un laboratorio externo siguiendo el método NIOSH Method 6001 M.

El resultado, para 8 horas de exposición, fue  $< 0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para arsénico total y  $< 0,064$  ppb para arsina.

## **Análisis de arsénico en la superficie de los libros**

Se hizo un “wipe test” en la superficie de los libros siguiendo el protocolo NIOSH 9102. Las muestras fueron analizadas por un laboratorio externo, siguiendo NIOSH 7082 M/7300. Se obtuvieron valores entre 270 y 5490  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ .

# Parte 3

Información sobre el equipo Raman utilizado en los análisis que se les reportó la semana pasada:

Thermo Scientific DXR equipado con un láser de 633 nm y un objetivo de 10X. La potencia del láser fue 3 mW, la resolución espectral fue  $5 \text{ cm}^{-1}$  y el spot tenía un diámetro de 2,1  $\mu\text{m}$ .

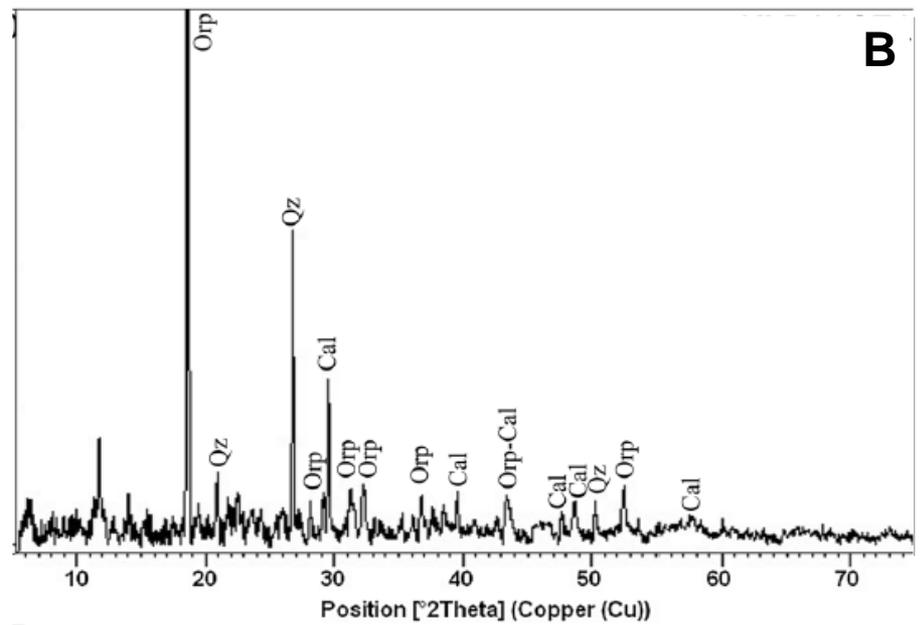
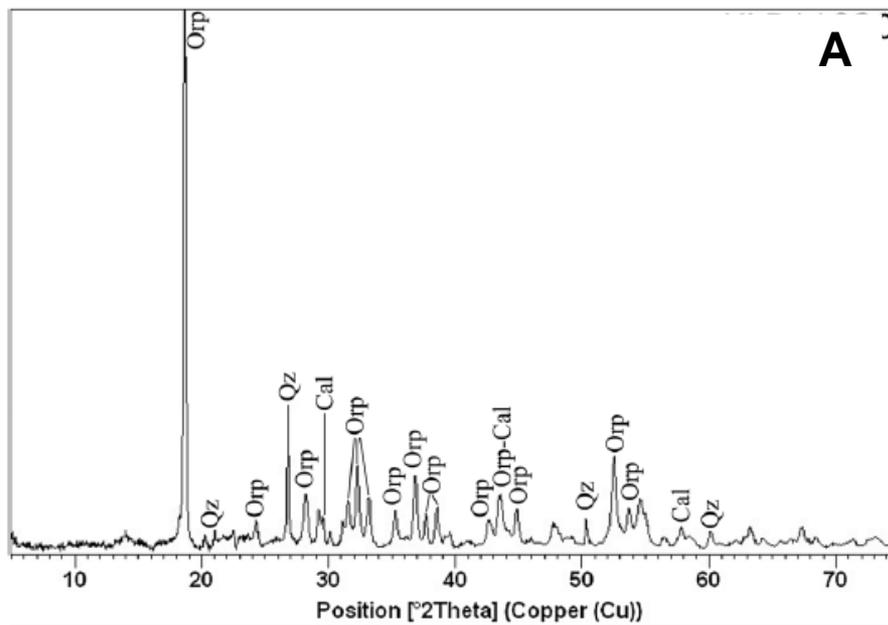
El análisis se llevó a cabo sobre las superficies pintadas de las muestras que se habían cortado de los libros.

La conservadora a cargo del proyecto ha accedido a darles muestras para continuar con los análisis de los libros. Las muestras son de tamaño considerable (5 x 5 mm), dado que ustedes requieren una cantidad de muestra grande para poder hacer los estudios por difracción de rayos X. Como era posible tomar muestras de la parte interior de las cubiertas, se ha podido cumplir con este requerimiento.

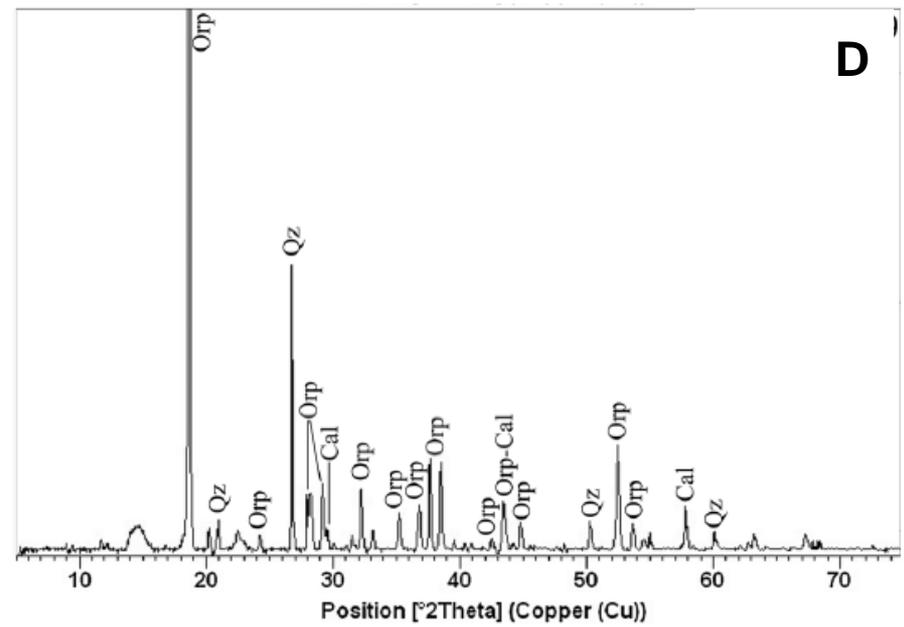
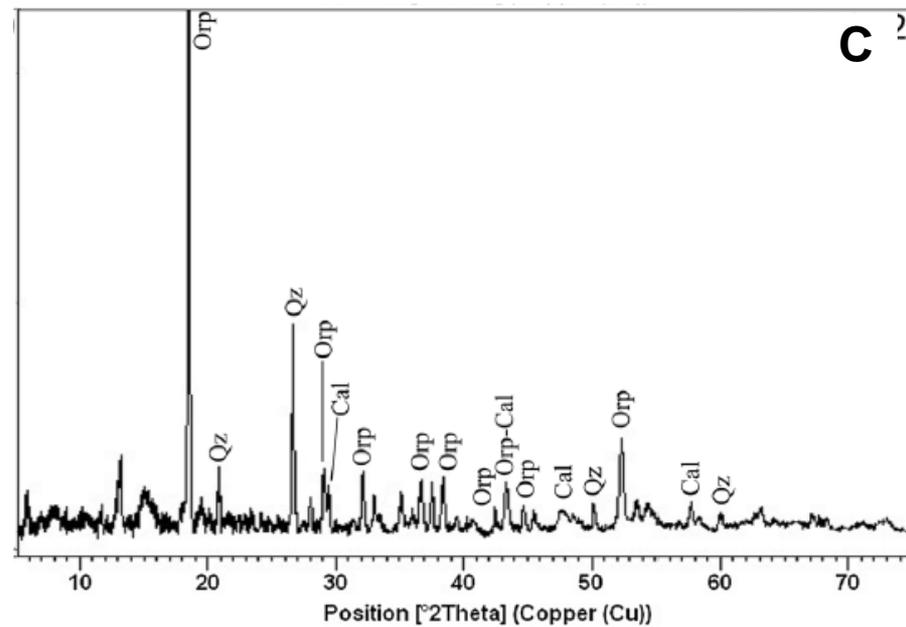
De las muestras proporcionadas por la conservadora, ustedes cortaron dos pedazos de 2 x 5 mm. Usaron uno para difracción de rayos X y el otro para tratar de hacer SEM-EDS. Montaron las muestras para SEM-EDS en resina epóxica, cortaron la resina muy cerca de la muestra y lijaron y pulieron la superficie cortada para exponer la muestra de modo que se puedan apreciar todas las capas de pintura.

## Difracción de rayos X

Utilizaron un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD (PW3050/60) con la línea  $K\alpha$  del Cu como fuente ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) y un detector PIXcel3D. Para montar las muestras en el portamuestras, las sellaron entre dos hojas de poliimida Kapton. Procesaron los resultados con los software Highscore Plus y Crystal Impact Match y usaron la base de datos ICDD PDF-2. Los resultados se muestran en la siguiente diapositiva.



Qz: cuarzo, Cal: calcita, Orp: oropimente



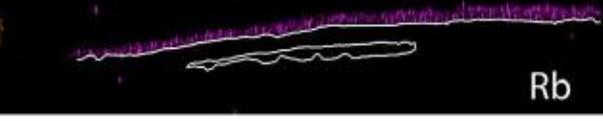
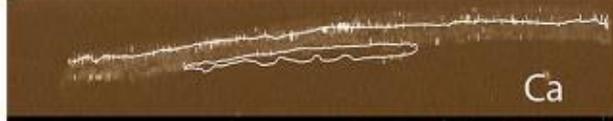
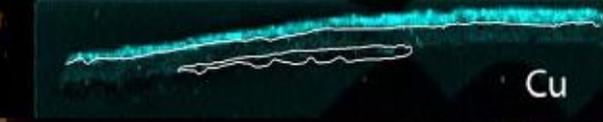
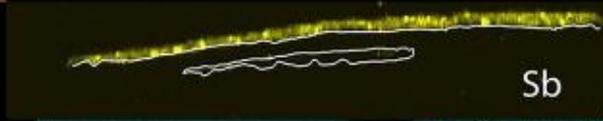
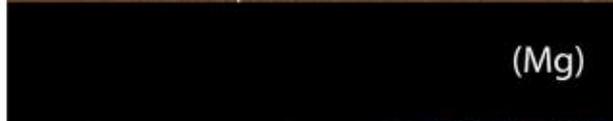
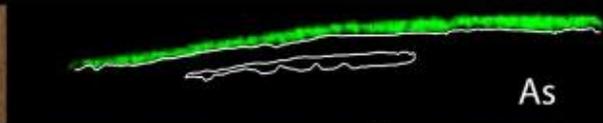
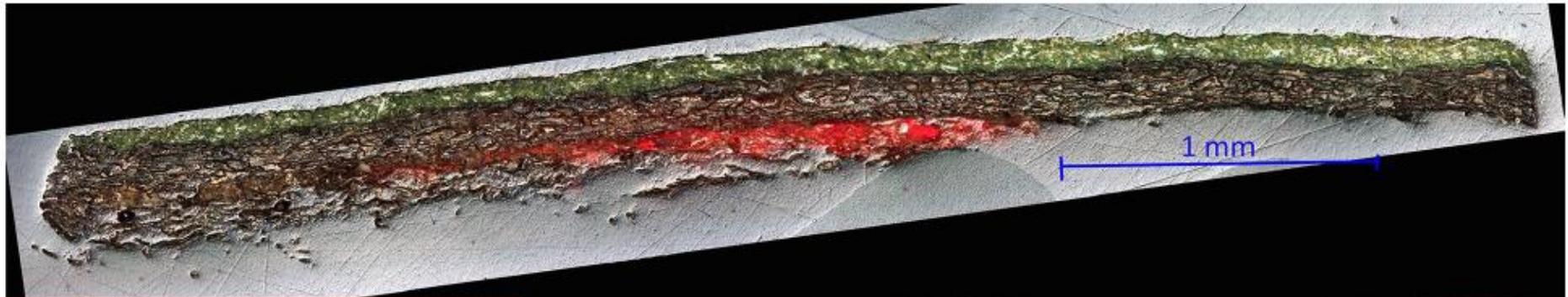
## LA-ICP-MS

El SEM-EDS ha estado fallando toda la semana. Sin embargo, han tenido suerte y les han dado tiempo de análisis en el equipo de LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry). Si bien no hemos visto esta técnica en clase, LA-ICP-MS resulta muy útil para hacer un análisis elemental y permite también obtener mapas de distribución elemental, que es la información que ustedes querían obtener con SEM-EDS.

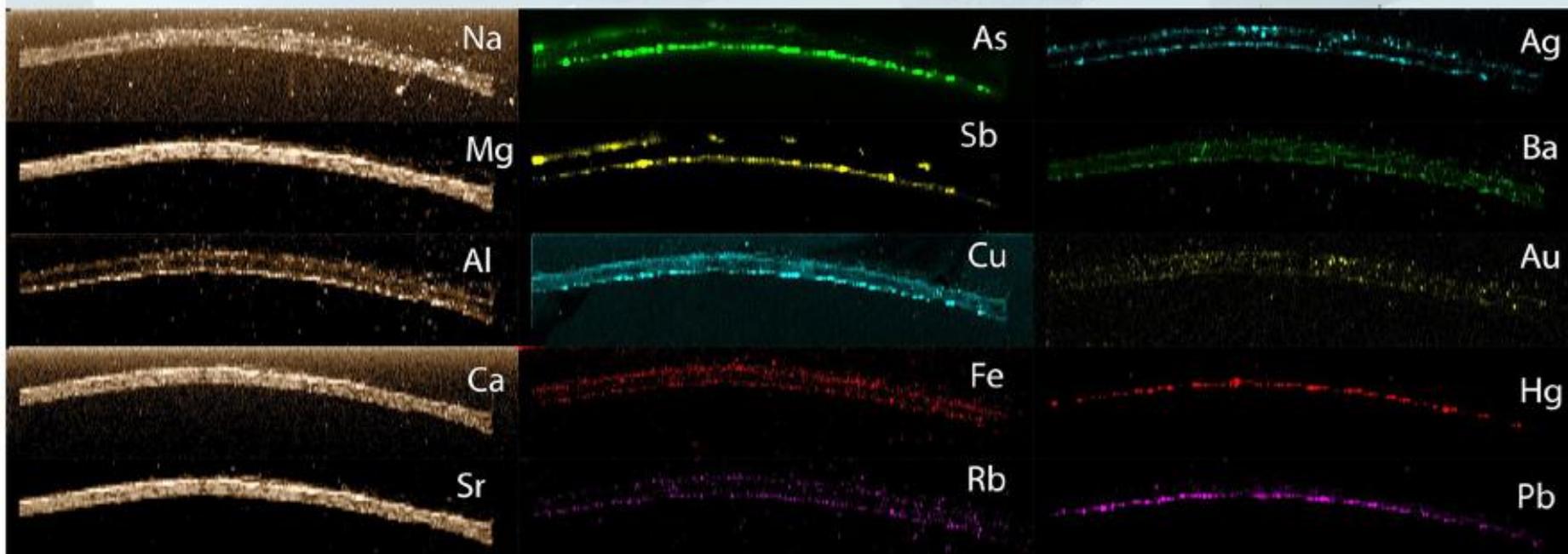
Para LA utilizaron un CETAC LXS-213 G2 equipado con un láser NdYAG. Para los análisis por ICP-MS usaron un Bruker Aurora M90. Midieron los siguientes isótopos: Na<sup>23</sup>, Mg<sup>24</sup>, Al<sup>27</sup>, Ca<sup>44</sup>, Fe<sup>57</sup>, Cu<sup>65</sup>, As<sup>75</sup>, Rb<sup>85</sup>, Sr<sup>88</sup>, Ag<sup>107</sup>, Sb<sup>121</sup>, Ba<sup>137</sup>, Au<sup>197</sup>, Hg<sup>202</sup> y Pb<sup>208</sup>.

Los resultados se muestran en las siguientes cuatro diapositivas.

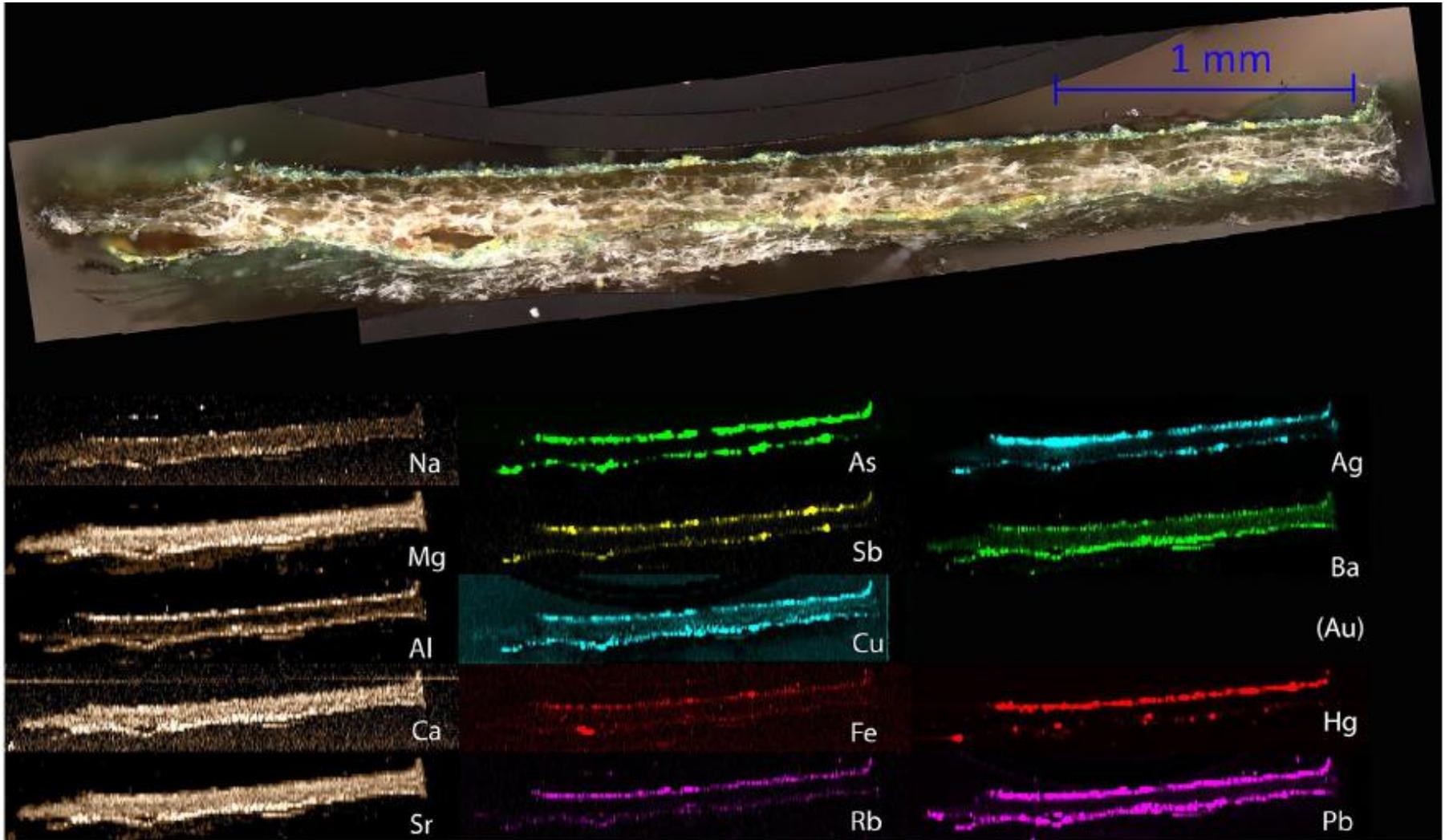
# Libro A



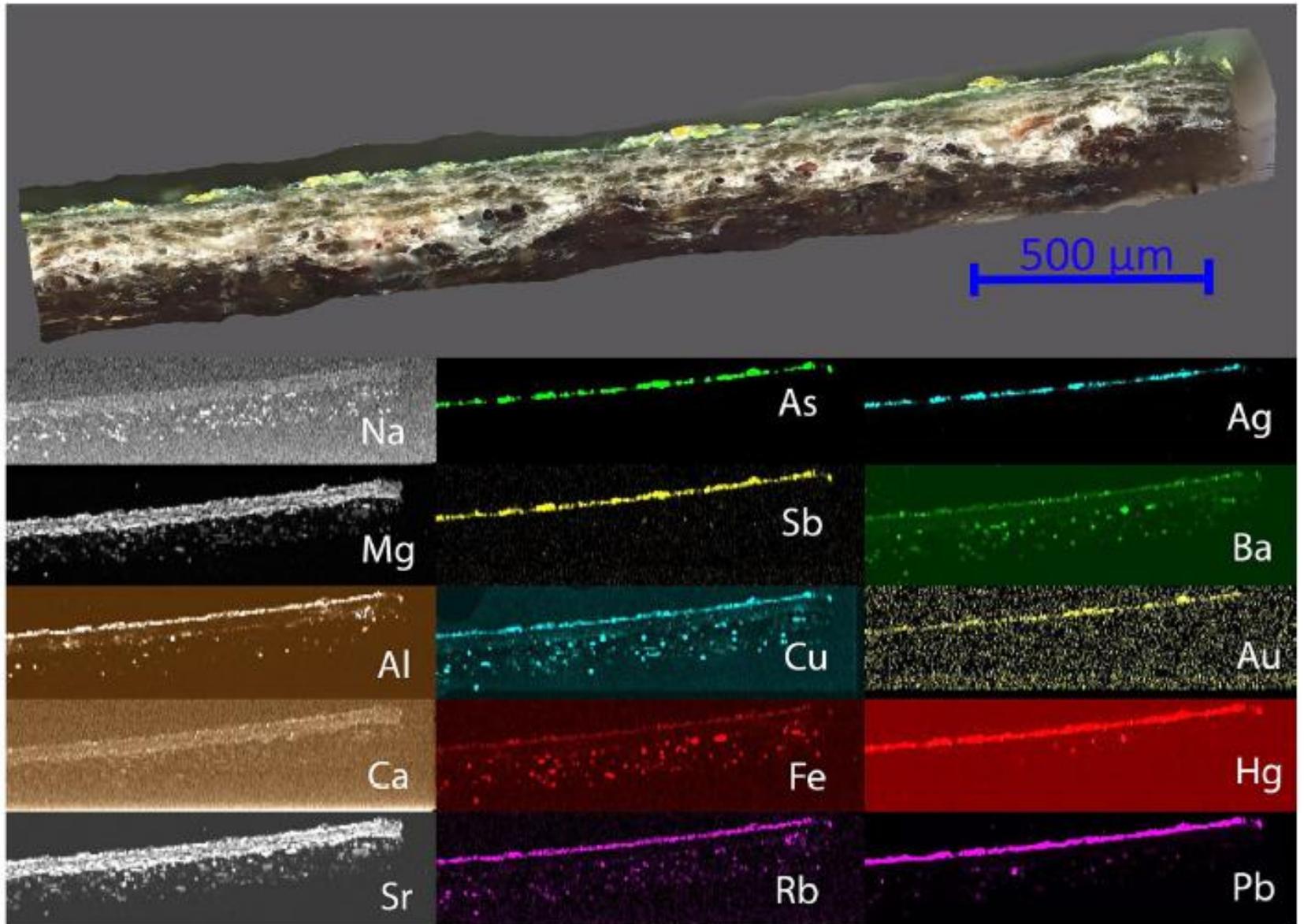
# Libro B



# Libro C

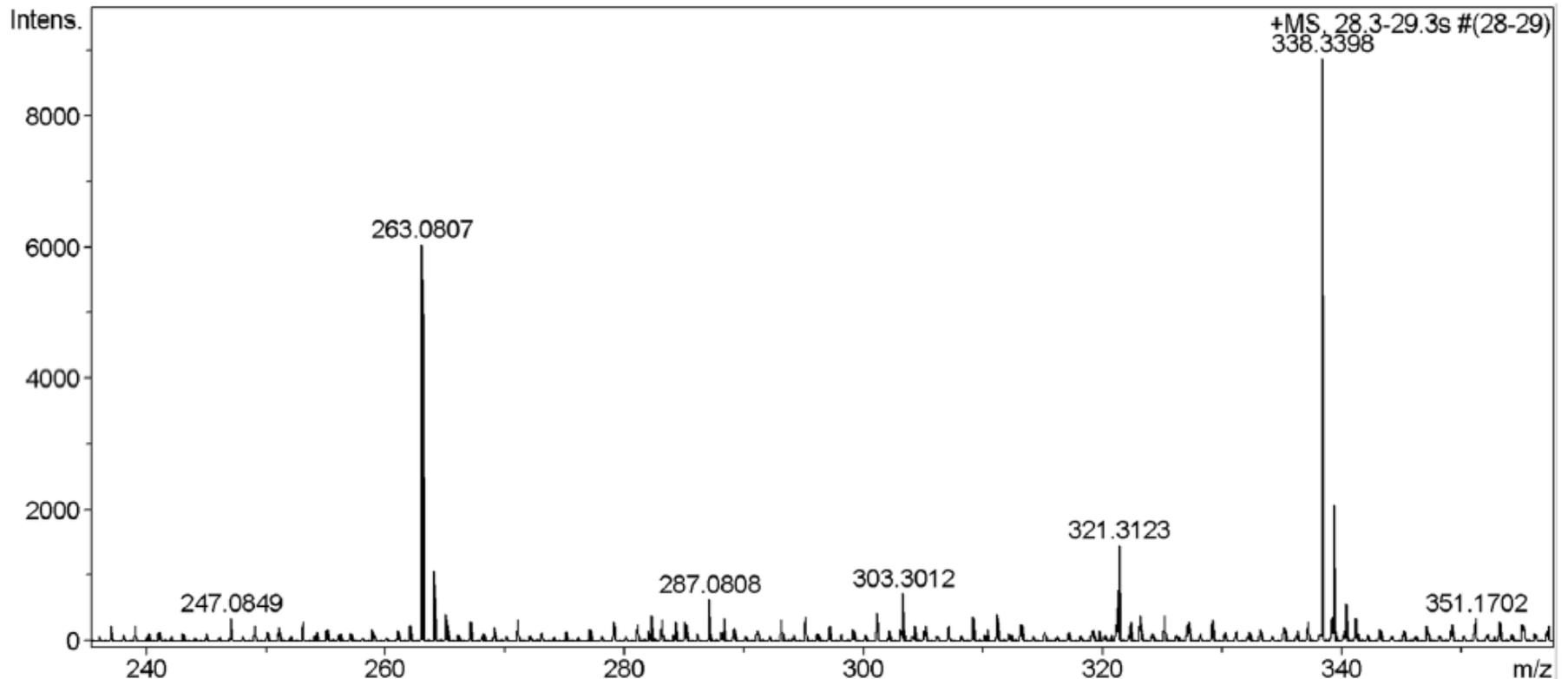


# Libro D



# Espectrometría de masas

Les había quedado aún una pequeña cantidad de muestra de pintura verde del libro A (menos de 0,1 mg) de sus análisis anteriores. Disolvieron esta muestra en acetonitrilo y obtuvieron el espectro de masas en un equipo Bruker micro TOF QII. Trabajaron con ESI en modo positivo. El espectro obtenido es el siguiente:



## Más libros venenosos

Los conservadores de otra biblioteca, al saber que ustedes estaban haciendo este estudio, se han puesto en contacto con ustedes. Ellos han encontrado entre su colección varios libros con cubiertas de color verde y les preocupa que puedan contener arsénico. Los libros datan del siglo XIX. A diferencia de los primeros libros que estudiaron ustedes, las cubiertas de estos nuevos libros son de tela y se ve una gama de tonos verdes en ellos.

La biblioteca les ha hecho llegar cinco de estos libros, para análisis. Ustedes decidieron utilizar FRX y Raman, como análisis no invasivos. Los resultados fueron esencialmente los mismos para los cinco libros. Se les está proporcionando un espectro FRX y un espectro Raman, como muestra de los resultados obtenidos:

- XRF: L1
- Raman: L2

¿Qué les podrían decir a los conservadores de esa biblioteca con respecto a los libros que han analizado?

**Nota:** Luego de procesar la información y de dar una respuesta, puede leer más sobre estos libros en la página web del Poison Book Project:

<https://sites.udel.edu/poisonbookproject/>

: