



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00441

(22) Data de depozit: 25/07/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:  
• INCDO-INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL  
DE CERCETĂRI PENTRU  
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ  
CLUJ-NAPOCA, STR.DONATH NR.67,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• TANASELIA CLAUDIU, STR.BUCIUM  
NR.7-9, AP.53, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• TOROK ANAMARIA IULIA,  
STR.RÂNDUNELELOR NR.16, AP.3,  
SATU MARE, SM, RO;  
• ANGHEL DAN GEORGE,  
STR. FÂNTÂNELE NR.16B, ALBA IULIA,  
AB, RO

(54) **METODĂ ANALITICĂ NEDISTRUCTIVĂ  
PENTRU STABILIREA ORIGINII ARTEFACTELOR  
ARHEOLOGICE DE CERAMICĂ GLAZURATĂ, FOLOSIND  
MĂSURĂRI DE RAPORT IZOTOPIC DE PLUMB  
PRIN SPECTROMETRIE DE MASĂ CU PLASMĂ  
CUPLATĂ INDUCTIV**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă analitică nedistructivă pentru stabilirea originii artefactelor arheologice de ceramică glazurată, folosind măsurări de raport izotopic de plumb prin spectroscopie de masă cu plasmă cuplată inductiv. Metoda conform invenției folosește un spectrometru de masă cu plasmă în care filtrarea ionilor se face cu un sistem triplu - quadrupol cu cameră de coliziune/reacție și are trei etape:

1) pregătirea probelor prin imersarea acestora într-un colum de 200 ml de acid azotic de concentrație 2%, timp de 20 min., urmată de diluții ale soluției de acid azotic, după contactul cu proba de minim 100x astfel încât concentrația finală de Pb în soluție să fie între 10...80 µg/L,

2) măsurarea raportului izotopic în care se măsoară semnalul izotopilor <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb și <sup>208</sup>Pb, pentru calibrare folosindu-se un material de referință certificat SRM pentru raport izotopic de Pb iar timpii de citire se stabilesc ca fiind invers proporționali cu abundența naturală a izotopilor pentru a optima

sensibilitatea, adică 0, 05 s pentru <sup>204</sup>Pb, 0,02 s pentru <sup>206</sup>Pb, 0,02 s pentru <sup>207</sup>Pb și 0,01 s pentru <sup>208</sup>Pb, astfel că spectrul de masă baleiază de 500 de ori, celula de coliziune/reacție se presurizează cu amoniac, asigurând un debit de 0,6 ml/min. amoniac, pentru neutralizarea ionilor de mercur iar calibrarea se face prin metoda bracketing, și

3) verificarea preciziei metodei prin măsurarea de cel puțin 10 ori a materialului de referință certificat și se calculează media pentru fiecare raport izotopic în parte, deviația standard și deviația standard relativă și dacă deviația standard relativă este de cel mult 0,7%, este asigurată precizia necesară și suficientă pentru stabilirea apartenenței probelor de ceramică glazurată la un grup sau altul pentru a fi astfel comparate cu probe ale căror origini sunt cunoscute.

Revendicări: 1

Figuri: 2



## Metodă analitică nedistructivă pentru stabilirea originii artefactelor arheologice de ceramică glazurată, folosind măsurări de raport izotopic de plumb prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv

### Descriere

Invenția se referă la o metodă analitică nedistructivă pentru stabilirea originii artefactelor arheologice de ceramică glazurată, folosind măsurări de raport izotopic de plumb prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv.

#### **Prezentarea stadiului tehnicii în momentul actual la nivel internațional și național**

Ceramica glazurată romană amintită reprezintă o redescoperire a unor tehnici foarte bine cunoscute în Mesopotomia la jumătatea mileniului al II-lea î. Chr., folosită la scară industrială, la confecționarea cărămizilor utilizate la decorarea diferitelor edificii. Spre deosebire de glazurile alcaline, cele plumbifere ( $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) obținute prin înlocuirea cenușii din plante cu oxizii de plumb, în special litarga (oxid de plumb) constituie una dintre principalele inovații ale perioadei romane. Litarga nu se regăsește în stare naturală, utilizarea ei putând fi asociată fie unei producții meșteșugărești care presupune topirea plumbului, fie în urma unor activități miniere în special legate de reducerea galenitului minereu ce conține până la 6% Pb. O metodă de ardere presupunea introducerea vaselor acoperite cu glazură în alte vase, despărțirea fundului de cel al vasului „cuptor” efectuându-se cu ajutorul unor separatoare de formă circulară, care stabilizează piesa supusă arderii și micșorau punctele de contact. Foarte repede tehnica este preluată de olarii romani și se răspândește în vestul Mediteranei, vasele glazurate începând să fie produse în ateliere italice din zona centrală (Roma) și nordică apoi în urma migrării unor meșteșugari. Tehnica se răspândește cu predilecție în zonele bogate în minereu de plumb, astfel că începând cu secolul al II-lea d. Chr. pătrunde și în Dacia, la început ca piese de import apoi ca elemente distincte ale unei producții locale în centre precum *Ampelum*, *Micăsasa*, *Ulpia Traiana Sarmizegetusa* și *Apulum* documentate până la ora actuală doar prin descoperiri de artefacte și elemente conexe lanțului operator (suporturi de ardere). Asupra multor probe găsite pe teritoriul Daciei planează o incertitudine cu privire la originea lor, neexistând în prezent un consens privind sursa obiectelor de ceramică glazurată.

Analiza izotopilor de plumb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) poate indica originea plumbului folosit pentru ceramica glazurată, însă folosirea unui spectrometru cu un singur detector și quadropol (rezoluție scăzută,  $R=400$ ) poate întâmpina unele dificultăți, datorită limitărilor tehnice ale echipamentului folosit. Fluctuații ale plamei, generate de citirea secvențială a ionilor care conduce la precizie scăzută comparativ cu alte tehnici analitice, interferențe izobare care generează erori și rezultate de tip fals-positiv. Spre exemplu, una din probleme este generată de posibilitatea ca proba să conțină urme de mercur. Masa izotopului  $^{204}\text{Hg}$  este 203.973476 amu, în timp ce masa  $^{204}\text{Pb}$  este 203.973029 amu. Diferența este de doar 0.000447, ceea ce înseamnă că pentru separare directă este necesară o rezoluție mai mare de  $R=400000$  ( $203.973476 / 0.000447 = 456375$ ), în condițiile în care rezoluția unui quadropol este de aproximativ  $R=400$  (diferență de 3 ordine de mărime), iar



cele mai performante spectrometre existente ating rezoluții de  $R=10000$ , însă cu o pierdere semnificativă a sensibilității.

**Pe plan internațional** au fost identificate următoarele brevete având ca subiect determinarea raportului izotopic al plumbului folosind spectrometria de masă:

Brevetul US7439498B2 *Method and apparatus for separation of isobaric interferences* (2005) se referă la un dispozitiv pentru separarea interferențelor izobare pentru izotopi stabili sau radioactivi, însă este relevantă pentru spectrometrele de masă cu accelerator și nu face referire la probe arheologice de ceramică glazurată;

Brevetul US20090114809A1 *Isotope ratio mass spectrometer and methods for determining isotopes ratios* (2006) se referă la un spectrometru de masă cu sector magnetic și detectori multipli și nu la un spectrometru de masă cu cuadrupol și un singur detector, geometria și funcționarea celor două tipuri de spectrometre de masă fiind fundamental diferită; în plus, brevetul nu face referire la probe arheologice de ceramică glazurată;

Brevetul DE112016003705T5 *Multidetector mass spectrometer and spectrometry method* (2015) face referire la un spectrometru de masă cu mai mulți detectori și nu are legătură cu probele arheologice de ceramică glazurată;

**Pe plan național**, în baza de date <https://ro.espacenet.com/> au fost găsite doar 4 brevete/cereri de brevet având ca subiect spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv:

1. *Procedeu de determinare directă a raportului izotopic al stronțului din soluții lichide folosind o metodă spectrometrică cu plasmă cuplată inductiv, cu cuadrupol și un singur detector*, RO129532 (B1), 2018. Invenția folosește un spectrometru cu un singur cuadrupol pentru determinarea directă a raportului izotopic al stronțului și nu are aplicabilitate în determinarea originii artefactelor arheologice, întrucât precizia obținută de un spectrometru cu un singur detector este insuficientă; mai mult, folosirea unui singur cuadrupol nu rezolvă problema interferențelor izobarice care pot influența rezultatul unei măsurări;

2. *Procedeu de determinare directă a concentrației de pământuri rare din soluții folosind metode spectrometrice cu plasmă cuplată inductiv cu nebulizare ultrasonică*, RO129262(A2), 2014

3. *Metodă de determinare multielementală a unor metale grele în probe alimentare prin extracție ultrasonică urmată de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv* RO129028(A2), 2013. Invenția se referă la o metodă spectrometrică, multielementală de determinare a metalelor grele (inclusiv plumb), însă este o metodă districtivă și determinarea cantitativă a plumbului nu oferă nici un fel de informații cu privire la originea probelor.

4. *Metodă de determinare multielementală a unor metale grele în probe alimentare folosind un sistem de ablație laser cuplat cu spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv* RO129024(A2) 2013. Invenția se referă la o metodă spectrometrică, multielementală de determinare a metalelor grele (inclusiv plumb), însă este o metodă cvasi-nedistrictivă și determinarea cantitativă a plumbului nu oferă nici un fel de informații cu privire la originea probelor.

Consultarea bazei de date <https://ro.espacenet.com/> a indicat existența a 271 de brevete/cereri de brevete având ca subiect ceramica și 6 brevete/cereri de brevet având ca subiect materiale glazurate, dar nici una dintre ele nu este dedicată ceramicii glazurate din perioada romană.

**Scopul invenției:** stabilirea originii artefactelor arheologice de ceramică glazurată, folosind o metodă analitică nedistructivă bazată pe măsurări de raport izotopic de plumb, prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv.

### **Descriere invenție**

Identificarea originii artefactelor arheologice de tip ceramică glazurată se face prin analiza izotopilor stabili de plumb din stratul glazurat. Concentrația plumbului în respectivul strat glazurat este relativ ridicată (de ordinul procentelor) ceea ce face posibilă solubilizarea parțială a plumbului într-o soluție lichidă, care ulterior poate fi analizată de un spectrometru de masă pentru identificare raportului izotopic al ionilor de plumb. În acest fel se evită dizolvarea unor fragmente din proba originală, probă care rămâne intactă (este analizată doar soluția folosită pentru solubilizare, care conține acid azotic în concentrație redusă, 2%).

Abundența relativ scăzută a izotopului  $^{204}\text{Pb}$  (1.4%) îl face mai dificil de detectat, iar masa sa îl face susceptibil la o interferență izobară din partea  $^{204}\text{Hg}$ . Până recent, separarea  $^{204}\text{Pb}$  de  $^{204}\text{Hg}$  era posibilă doar prin tehnici complexe de tratare a probei, care aduceau costuri suplimentare dar și pași intermediari care puteau contamina proba și astfel denatura rezultatele, iar informația oferită de izotopul  $^{204}\text{Pb}$  este crucială pentru stabilirea corectă a originii artefactelor de ceramică glazurată.

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv care folosește un sistem triplu-quadrupol pentru separarea ionilor se dovedește eficientă în rezolvarea interferenței izobare  $^{204}\text{Hg}$  prin neutralizarea ionului de mercur folosind o celulă presurizată cu gaz de reacție (amoniac).

Specificații tehnice privind tratamentul probei:

- Proba de ceramică glazurată este pusă în contact cu 200 ml acid azotic de concentrație 2% (fie prin scufundare, fie prin alte metode, în funcție de forma și dimensiunile probei)
- Timp de contact: 20 minute
- Diluții ulterioare: minim 100x

Specificații tehnice privind metoda spectrometrică:

- Izotopi de plumb măsurați:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$
- Sistem de filtrare ioni: triplu-quadrupol
- Celulă de reacție (Q2) presurizată cu amoniac
- Debit amoniac: 0.6 ml/min
- Timp de citire (*dwell time*): 0.05 secunde pentru  $^{204}\text{Pb}$ , 0.02 secunde pentru  $^{206}\text{Pb}$ , 0.02 secunde pentru  $^{207}\text{Pb}$  și 0.01 secunde pentru  $^{208}\text{Pb}$
- Număr baleieri (*sweeps*): 500

### **Probleme tehnice pe care prezenta invenție dorește să le rezolve**

- *Conservarea probei* care nu este deteriorată în procesul de analiză: metoda care face subiectul prezentei cereri de invenție este una nedistructivă, așadar proba nu este avariata sau distrusă în urma analizei spectrometrice
- *Grad de încredere ridicat în rezultatul măsurării*: precizia obținută prin scăderea timpului de citire al izotopilor individuali (*dwell time*) și creșterea numărului de baleieri (*sweeps*) este în general suficientă pentru identificarea apartenenței unei probe la un grup sau altul, în funcție de originea sa

8

- *Eliminarea interferențelor izobare:* prin folosirea camerei de coliziune și a unui sistem triplu-quadrupol se evită interferența la masa 204, ceea ce înseamnă că pot fi obținute date și pentru izotopul  $^{204}\text{Pb}$ , care are un rol important în stabilirea originii probelor

#### **Avantaje aduse de prezenta invenție**

- Probele nu sunt alterate în urma procesului de analiză
- Nu este necesară tratarea suplimentară a probelor prin preconcentrare, având în vedere concentrația ridicată de plumb din ceramica glazurată
- Aplicabilitate pentru orice tip de ceramică glazurată, nu doar cea din perioada Imperiului Roman

#### **Mod de aplicare a invenției**

##### **1. Pregătirea probelor**

- Probele se pun în contact cu acidul azotic slab concentrat
- Timp de contact: 20 de minute
- Concentrație acid: 2%
- Volum de acid: 200 ml
- Diluții ale soluției de acid azotic, după contactul cu proba: minim 100x
- Concentrația finală de Pb în soluție: între 10-80 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ), o concentrație mai mică poate genera probleme legate de sensibilitate, iar o concentrație prea mare poate cauza probleme legate de saturarea detectorului

##### **2. Măsurarea raportului izotopic**

- Se măsoare semnalul izotopilor  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$
- Pentru calibrare se folosește un material de referință certificat (SRM) pentru raport izotopic de plumb (de exemplu, NIST SRM 981)
  - Se stabilesc timpii de citire invers proporțional cu abundența izotopilor, pentru a optimiza sensibilitatea, astfel: 0.05 secunde pentru  $^{204}\text{Pb}$ , 0.02 secunde pentru  $^{206}\text{Pb}$ , 0.02 secunde pentru  $^{207}\text{Pb}$  și 0.01 secunde pentru  $^{208}\text{Pb}$
  - Se baleiază spectrul de masă de 500 de ori
  - Celula de coliziune/reacție se presurizează cu amoniac, asigurând un debit de 0.6 ml/min amoniac, pentru neutralizarea ionilor de mercur
  - Calibrarea se face prin metoda bracketing (blank – SRM – proba – SRM etc și se calculează un factor de corecție pentru fiecare probă citită, rezultat din media aritmetică a celor două probe de SRM, citite înainte și ulterior probei; din toate semnalele înregistrate se scade în prealabil valorile semnalului pentru o soluție blank)
    - Se raportează doar rezultatele obținute după calibrare

##### **3. Verificarea preciziei metodei**

- Pentru a verifica precizia metodei, se măsoară de cel puțin 10 ori materialul de referință certificat, se calculează media pentru fiecare raport izotopic în parte, deviația standard și deviația standard relativă;
  - O precizie necesară și suficientă pentru stabilirea apartenenței probelor de ceramică glazurată la un grup sau altul, și pentru a fi astfel comparate cu probe ale căror origine este cunoscută, se obține dacă deviația standard relativă este de cel mult 0.7%

4

- Folosind un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS și măsurând de 10 ori o probă de material de referință certificat NIST 981, au fost obținute următoarele valori:

	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Medie (n=10)	0.0595	0.9180	2.1452
Deviație standard	0.00033	0.00327	0.01258
Deviație standard relativă (%)	0.57	0.35	0.58

**Tabel 1.** Verificarea preciziei metodei prin măsurarea unei soluții certificate

- Măsurările de raport izotopic pe 8 probe din 3 surse diferite confirmă gruparea celor 8 probe în 3 grupuri distincte și sunt vizibile în reprezentarea grafică conform fig.2. Rezultatele rapoartelor izotopice (probe din inventarul Muzeului Național al Unirii din Alba-Iulia) sunt prezentate în tabelul 2

	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
G1	0.0543	0.8585	2.1523
G2	0.0547	0.8714	2.1656
G3	0.0531	0.8691	2.1394
G10	0.0535	0.8656	2.1499
G11	0.0524	0.8540	2.1310
G14	0.0540	0.8773	2.4187
GX	0.0549	0.8959	2.1771
GZ1	0.0520	0.8552	2.1274

**Tabel 2.** Măsurări de raport izotopic al Pb din probele de ceramică glazurată analizate

### Referinte

- B. Constantinescu, *Dacian bracelets and Transylvanian gold: ancient history and modern Analyses*, ArcheoSciences, revue d'archéométrie, 33, 2009, p. 221-225.
- C. Chiavari, A. Colledan, G. Brunoro, Proceedings of the European Corrosion Congress, paper no. 90, Riva del Garda, Italy, 2001;
- Dan George Anghel, Claudiu Tănăsolia, Otto Todor-Boer, Contribuții cu privire la identificarea metodelor de ardere a ceramicii glazurate romane, Acta Musei Porolisensis nr 43, 2102 (Anuarul Muzeului de Istorie Zalău)
- Dan George Anghel, Florin Ciulavu, George Bounegru, Noi date privind activitatea atelierelor de olari de la Apulum, Acta Musei Apulensis, 58, 2022 (Anuarul Muzeului Național al Unirii alba Iulia)
- George Bounegru, Dan George Anghel, Adrian Cosmin Bolog, Anca Timofan, Claudiu Tănăsolia, Bogdan Angyus, Ceamica glazurată descoperită în necropolele romane de la Apulum, Banatica, 2021 (Anuarul Muzueului de Isorie Reșița)
- Iulia Torok, Claudiu Tănăsolia, Ana Moldovan, Bogdan Angyus, Erika Levei, Cecilia Roman, Lead isotopic ratio determination in cave sediments using triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, Studia Universitatis Babeș-Bolyai Seria Chemia LXVI, 4, 2021, 23-31, 10.24193/subbchem.2021.4.02
- Dan George Anghel, Claudiu Tănăsolia, Pictare sau încrustare? Considerații experimentale cu privire la o tehnică ornamentală a ceramicii etapei finale a culturii Bodrogkeresztur, Terra Sebus Acta Musei Sabesiensis, 12, 2020, p. 55-78 (Anuarul Muzeului de Istorie Ion Raica din Sebeș)

8. F. Vanhaecke K. Kyser, The Isotopic Composition of the Elements, in Isotopic Analysis. 2012. p. 1-29.
9. D. Weis, Lead Isotopes, in Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth, W.M. White, Editor. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 1-5.
10. A.M. Ghazi J.R. Millette, 4 - Lead, in Environmental Forensics, R.D. Morrison and B.L. Murphy, Editors. 1964, Academic Press: Burlington. p. 55-79.
11. R.D. Vocke; Pure Appl Chem, 1999, 71, 1593-1607.
12. L. Gao, L. Han, W. Peng, B. Gao, D. Xu; X. Wan; Ecotoxicol Environ Safety, 2018, 164, 226-233.
13. H. Cheng Y. Hu; Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2010, 158, 1134-46.
14. A.L. Wani, A. Ara; J.A. Usmani; Interdisciplinary toxicology, 2015, 8, 55-64.
15. J. Zhou, B. Du, Z. Wang, W. Zhang, L. Xu, X. Fan, X. Liu; J. Zhou; Sci Total Environ, 2019, 647, 932-941.



4

## Desene

*Fig. 1. Mecanismul înlăturării interferenței izobare  $^{204}\text{Hg}$  în determinarea  $^{204}\text{Pb}$  folosind o celulă de reacție și un spectrometru de masă cu triplu-quadrupol.*

*Fig. 2. Reprezentarea grafică a rezultatelor din Tabelul 2; probele sunt grupate în 3 grupuri pe baza valorilor raportului izotopic măsurat, lucru care confirmă originea lor diferită, în acord cu înregistrările din inventarul Muzeului Național al Unirii din Alba Iulia.*





5

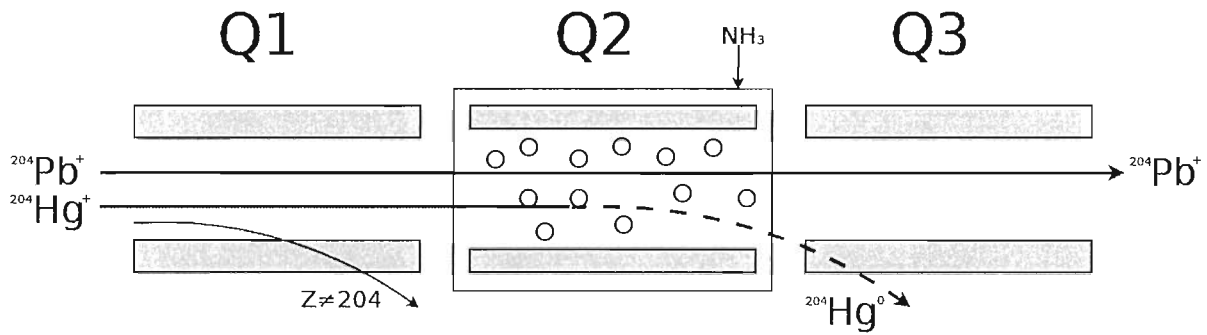
## REVENDICARE

Metodă analitică nedistructivă pentru stabilirea originii artefactelor arheologice de ceramică glazurată, folosind măsurări de raport izotopic de plumb, prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, **caracterizată prin aceea că** se folosește un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv în care filtrarea ionilor se face cu un sistem triplu-quadrupol cu cameră de coliziune/reacție iar analiza este una nedistructivă și se compune din 3 etape:

1. *pregătirea probelor*, în care probele se pun în contact cu un volum de 200 ml de acid azotic de concentrație 2%, timp de 20 min, urmată de diluții ale soluției de acid azotic, după contactul cu proba de minim 100x astfel încât concentrația finală de Pb în soluție să fie între 10-80 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) deoarece o concentrație mai mică poate genera probleme legate de sensibilitate, iar o concentrație prea mare poate cauza probleme legate de saturarea detectorului, etapa a 2-a *măsurarea raportului izotopic* în care se măsoară semnalul izotopilor  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , pentru calibrare folosindu-se un material de referință certificat (SRM) pentru raport izotopic de plumb (de exemplu, NIST SRM 981) iar timpii de citire se stabilesc ca fiind invers proporționali cu abundența naturală a izotopilor, pentru a optimiza sensibilitatea, adică 0.05 s pentru  $^{204}\text{Pb}$ , 0.02 s pentru  $^{206}\text{Pb}$ , 0.02 s pentru  $^{207}\text{Pb}$  și 0.01 s pentru  $^{208}\text{Pb}$  astfel că spectrul de masă se baleiază de 500 de ori, celula de coliziune/reacție se presurizează cu amoniac, asigurând un debit de 0.6 ml/min amoniac, pentru neutralizarea ionilor de mercur și calibrarea se face prin metoda bracketing, iar etapa a 3-a *verificarea preciziei metodei* se face prin măsurarea de cel puțin 10 ori a materialului de referință certificat și se calculează media pentru fiecare raport izotopic în parte, deviația standard și deviația standard relativă și dacă deviația standard relativă este de cel mult 0.7% este asigurată precizia necesară și suficientă pentru stabilirea apartenenței probelor de ceramică glazurată la un grup sau altul pentru a fi astfel comparate cu probe ale căror origini sunt cunoscute.



Fig. 1. Mecanismul înlăturării interferenței izobare  $^{204}\text{Hg}$  în determinarea  $^{204}\text{Pb}$  folosind o celulă de reacție și un spectrometru de masă cu triplu-quadrupol



*[Handwritten signature]*

Fig. 2. Reprezentarea grafică a rezultatelor din Tabelul 2; probele sunt grupate în 3 grupuri pe baza valorilor raportului izotopic măsurat, lucru care confirmă originea lor diferită, în acord cu înregistrările din inventarul Muzeului Național al Unirii din Alba Iulia

