

DATI COPERTINA E PREMESSA DEL PROGETTO

UNI1612629

Lingua

Italiana

Titolo Italiano

Determinazione di Piombo-210 mediante conteggio beta ? Parte 2: Misura mediante separazione e conteggio in scintillazione liquida o contatore proporzionale

Titolo Inglese

Test method for measuring lead 210 (210Pb) activity concentration by beta counting. Part 2: measurement by separation and direct measurement of lead

Commissione Tecnica

Organo Competente

UNI/CT 045/SC 02/GL 01 - Metodi radiometrici di misura su campioni alimentari e ambientali

Coautore

Sommario

La presente norma definisce un metodo analitico per la determinazione della concentrazione di attività del 210Pb attraverso separazione radiochimica del piombo e misura in scintillazione liquida di 210Pb o 210Bi all'equilibrio oppure misura di 210Bi all'equilibrio con contatore proporzionale. Questa procedura può essere applicata in particolare ad acque, suoli, particolato in sospensione, alimenti, urine, materiali industriali e da costruzione dopo un adeguato pretrattamento del campione di prova.

I destinatari di questo documento sono invitati a presentare, insieme ai loro commenti, la notifica di eventuali diritti di brevetto di cui sono a conoscenza e a fornire la relativa documentazione.

Questo testo **NON** è una norma UNI, ma è un progetto di norma sottoposto alla fase di inchiesta pubblica, da utilizzare solo ed esclusivamente per fini informativi e per la formulazione di commenti. Il processo di elaborazione delle norme UNI prevede che i progetti vengano sottoposti all'inchiesta pubblica per raccogliere i commenti degli operatori: la norma UNI definitiva potrebbe quindi presentare differenze -anche sostanziali- rispetto al documento messo in inchiesta.

Questo documento perde qualsiasi valore al termine dell'inchiesta pubblica, cioè il:

2025-09-28

UNI non è responsabile delle conseguenze che possono derivare dall'uso improprio del testo dei progetti in inchiesta pubblica.

Relazioni Nazionali

Relazioni Internazionali

Premessa

La presente norma è stata elaborata sotto la competenza della Commissione Tecnica UNI Tecnologie nucleari e radioprotezione

© UNI - Milano. Riproduzione vietata.

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questo documento può essere riprodotta o diffusa con un mezzo qualsiasi, fotocopie, microfilm o altro, senza il consenso scritto di UNI.

INTRODUZIONE

Il ^{210}Pb è un radionuclide beta emettitore di origine naturale con un'emivita di 22,23 anni. È il terzultimo elemento radioattivo della catena naturale dell'uranio 238 (Figura 1). Il ^{210}Pb decade per decadimento β^- in ^{210}Bi (emivita di 5,011 giorni), che a sua volta decade in ^{210}Po . Il dettaglio delle emissioni β^- di ^{210}Pb e ^{210}Bi è riportato di seguito¹:

^{210}Pb :

- Emissione $\beta_{0,1}^-$: $E_{\text{max}} = 17,0 \text{ keV}$
 $E_{\text{media}} = 4,3 \text{ keV}$
Abbondanza di emissione: 80,2 %

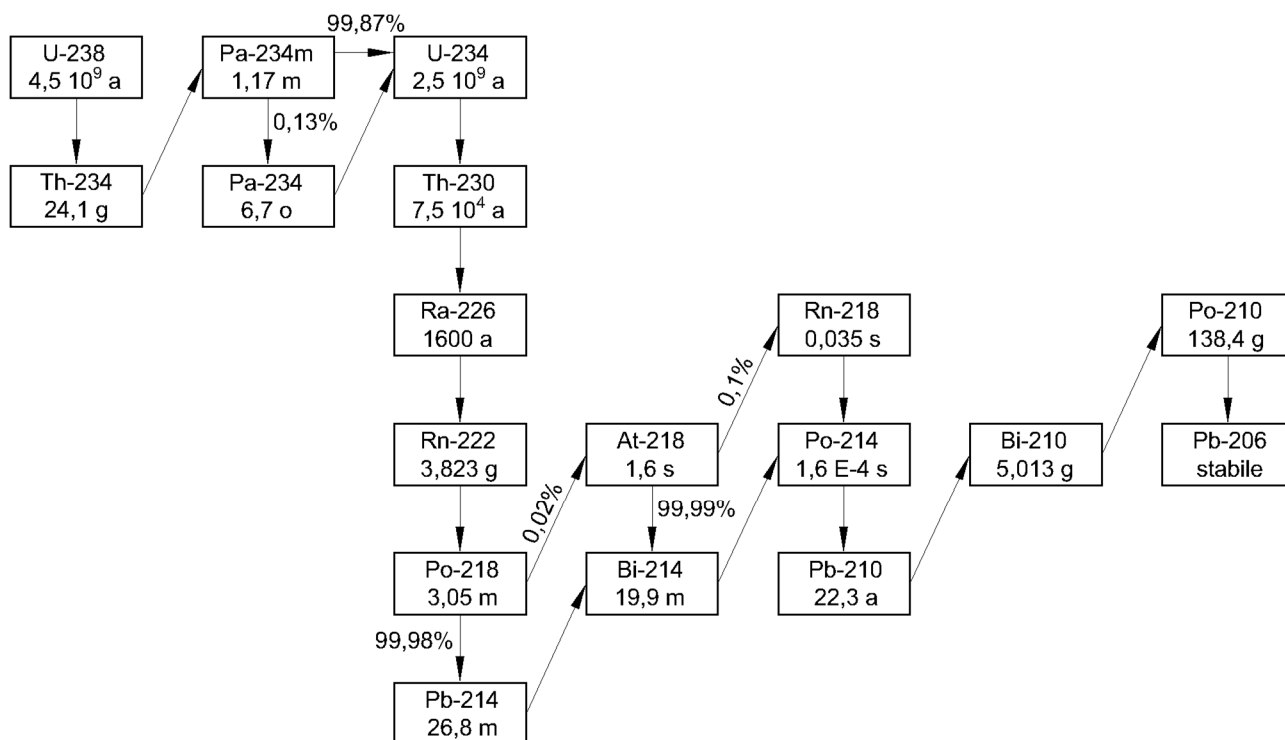
- Emissione $\beta_{0,0}^-$: $E_{\text{max}} = 63,5 \text{ keV}$
 $E_{\text{media}} = 16,3 \text{ keV}$
Abbondanza di emissione: 19,8 %

^{210}Bi :

- Emissione $\beta_{0,0}^-$: $E_{\text{max}} = 1161,2 \text{ keV}$
 $E_{\text{media}} = 317 \text{ keV}$
Abbondanza di emissione: 99,99 %

L'unica emissione gamma del piombo 210, di energia pari a 46,539 keV, ha abbondanza di emissione pari al 4,252%. La sensibilità analitica che è possibile raggiungere con misure in spettrometria gamma è quindi, in molti casi, insufficiente rispetto agli obiettivi di interesse in campo ambientale.

¹ Dati nucleari tratti da "Decay Data Evaluation Project" (<http://www.lnhb.fr/accueil/donnees-nucleaires/module-lara/>).


 Figura1 - Catena di decadimento di ^{238}U

La scelta del metodo di analisi non può prescindere dalla definizione a priori di quali siano i limiti di rivelabilità desiderabili per le diverse tipologie di campioni. In alcuni casi queste informazioni sono immediatamente desumibili dalla normativa di riferimento, come per esempio nel caso delle concentrazioni derivate per le acque potabili [1] (o dei livelli di esenzione per i materiali NORM [2] in altri casi, sempre per i materiali NORM, è necessario stabilire a priori il valore di concentrazione derivata che garantisce il rispetto dei livelli di esenzione stabiliti in termini di dose efficace (1 mSv/a per i lavoratori, 0,3 mSv/a per l'individuo rappresentativo della popolazione), per esempio nell'aria degli ambienti di lavoro.

A titolo di esempio, il prospetto 1 riporta i valori dei livelli di riferimento/esenzione per alcune tipologie di matrici, così come stabilito dalla normativa in vigore. Per quanto riguarda le sensibilità analitiche desiderabili, queste sono dichiarate in modo esplicito dalla normativa solo nel caso delle acque potabili. Negli altri casi si può assumere, a titolo esemplificativo, che la sensibilità analitica desiderabile sia pari al 10% del valore di concentrazione che deve essere accertato.

Prospetto 1 - Livelli di riferimento/esenzione e limiti di rivelabilità desiderabili per la misura del piombo 210 in alcune tipologie di matrici.

	Livello di interesse	Limiti di rivelabilità desiderabili	Riferimento normativo
Acqua potabile (Bq/l)	0,2	0,02	D. Lgs. 28/2016
Materiali NORM (Bq/kg)	5000	500	D. Lgs. 101/2020
Residui NORM (Bq/kg)	2500	250	D. Lgs. 101/2020

Sensibilità analitiche decisamente inferiori, dell'ordine dei mBq/m³, possono essere necessarie per esempio per determinare negli ambienti di lavoro NORM concentrazioni significative in termini di dose nel particolato sospeso totale (PTS).

1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente norma definisce un metodo analitico per la determinazione della concentrazione di attività del ²¹⁰Pb attraverso separazione radiochimica del piombo e misura in scintillazione liquida di ²¹⁰Pb o ²¹⁰Bi all'equilibrio oppure misura di ²¹⁰Bi all'equilibrio con contatore proporzionale.

Questa procedura può essere applicata in particolare ad acque, suoli, particolato in sospensione, alimenti, urine, materiali industriali e da costruzione dopo un adeguato pretrattamento del campione di prova.

2 RIFERIMENTI NORMATIVI

La presente norma rimanda, mediante riferimenti datati e non, a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi e legislativi sono citati nei punti appropriati del testo e sono di seguito elencati. Per quanto riguarda i riferimenti datati, successive modifiche o revisioni apportate a dette pubblicazioni valgono unicamente se introdotte nel presente documento come aggiornamento o revisione. Per i riferimenti non datati vale l'ultima edizione della pubblicazione alla quale si fa riferimento.

UNI 11912 Metodo di prova per la misura della concentrazione di attività del polonio 210 (²¹⁰Po) tramite spettrometria alfa in campioni ambientali e alimentari, in materiali industriali e da costruzione.

UNI EN ISO 3696 Acqua per uso analitico in laboratorio. Requisiti e metodi di prova.

UNI EN ISO 5667-3 Qualità dell'acqua – Campionamento – Conservazione e trattamento dei campioni d'acqua.

UNI ISO 11929-1 Determinazione dei limiti caratteristici (soglia di decisione, limite di rivelazione e limiti dell'intervallo di copertura) per misure di radiazioni ionizzanti – Fondamenti e applicazioni – Parte 1: applicazioni elementari.

UNI CEI ISO/IEC 17025 Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura.

3 TERMINI, DEFINIZIONI, SIMBOLI E ABBREVIAZIONI

3.1 Termini e definizioni

Non applicabile

3.2 Simboli e abbreviazioni

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
A_{β}	Attività della sorgente di taratura riferita alla data di taratura	Bq
α	Probabilità di un falso positivo	
β	Probabilità di un falso negativo	
$1 - \gamma$	Probabilità dell'intervallo di copertura del misurando	
c_A	Concentrazione di attività del misurando	Bq/kg o Bq/l
c_A^*	Soglia di decisione del misurando	Bq/kg o Bq/l
$c_A^{\#}$	Limite di rivelabilità del misurando	Bq/kg o Bq/l
$c_A^{<}, c_A^{>}$	Limite inferiore e superiore dell'intervallo di copertura probabilisticamente simmetrico del misurando	Bq/kg o Bq/l
$c_A^{<}, c_A^{>}$	Limite inferiore e superiore del più piccolo intervallo di copertura del misurando	Bq/kg o Bq/l
ε_i	Efficienza di conteggio del radionuclide i	
Φ	Funzione di distribuzione della distribuzione standard normalizzata	
k_p	p-esimo quantile della distribuzione standard normalizzata	
r_0	Rateo di conteggio della misura di bianco	s ⁻¹
r_g	Rateo di conteggio del campione	s ⁻¹
r_{gs}	Rateo di conteggio della sorgente di taratura	s ⁻¹
t_0	Tempo di misura del bianco del campione	s

t_s	Tempo di misura del campione	s
$f_{A/B}$	Fattore di interferenza	
f_c	Fattore correttivo per la ricrescita del bismuto	
$r_{gS,A}$	Rateo di conteggio della sorgente di taratura in efficienza nella finestra A	s^{-1}
$r_{gS,B}$	Rateo di conteggio della sorgente di taratura in efficienza nella finestra B	s^{-1}
$r_{0,A}$	Rateo di conteggio della misura di bianco nella finestra A	s^{-1}
$r_{0,B}$	Rateo di conteggio della misura di bianco nella finestra B	s^{-1}
$r_{g,A}$	Rateo di conteggio del campione nella finestra A	s^{-1}
$r_{g,B}$	Rateo di conteggio del campione nella finestra B	s^{-1}
$R_{c,i}$	Resa chimica del radionuclide i	
f_g	Rapporto fra il peso atomico del Pb e il peso molecolare del precipitato di Pb	
m_{of}	Massa totale del precipitato di Pb e filtro	g
m_f	Massa del filtro	g
C_{Pb-c}	Concentrazione soluzione di piombo carrier	g/ml
v_c	Volume della soluzione di carrier aggiunta	ml
u	Incertezza tipo	
$u_{rel}(rip)$	Incertezza tipo relativa dovuta alla ripetibilità	
Q	Massa o volume del campione	kg o l

4 PRINCIPIO

Il metodo si basa su:

- aggiunta di un carrier di piombo stabile per la determinazione della resa chimica del piombo
- pretrattamento del campione, scelto in relazione alle caratteristiche della matrice, per la produzione di una soluzione omogenea
- purificazione del piombo mediante cromatografia di estrazione
- precipitazione del piombo per il calcolo della resa chimica per via gravimetrica
- preparazione della sorgente e conteggio mediante LSC o contatore proporzionale

Per quanto riguarda i dati nucleari si raccomanda l'utilizzo dei dati riportati in introduzione e tratti dal "Decay Data Evaluation Project" [3]. Nel caso non fossero disponibili i dati richiesti è possibile consultare uno dei seguenti data base:

- Joint Evaluated Fission and Fusion (JEFF) Library [4]
- National Nuclear Data Center database [5]
- Evaluated Nuclear Data File (ENDF) [6].

5 CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

Il campionamento non è oggetto della presente norma.

Le precauzioni per la conservazione dei campioni dipendono dalla natura della matrice e dall'esistenza di indicazioni specifiche. Per le acque ad uso potabile si faccia riferimento alla ISO 5667-3.

Per i materiali deperibili (per esempio alimentari) è consigliata una conservazione che ne preservi l'integrità (refrigerazione, congelamento, essiccazione ecc.).

6 CONDIZIONI AMBIENTALI DI PROVA

Il metodo si applica nelle normali condizioni ambientali di un laboratorio di prova.

7 REAGENTI E MATERIALI

Tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente. Utilizzare solo reagenti con concentrazioni di ^{210}Pb e ^{210}Bi non misurabili.

- Soluzione di riferimento certificata di ^{210}Pb all'equilibrio con il figlio ^{210}Bi
- Soluzione Pb^{2+} stabile pari a circa 10 mg/ml (tipicamente come $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
- Acqua bidistillata o deionizzata, con resistività $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ conforme a UNI EN ISO 3696
- Acido cloridrico concentrato (c.a. 37% w/w, c.a. 12 M)

© Ente Italiano di Normazione

Membro Italiano ISO e CEN

www.uni.com

- Acido nitrico concentrato (c.a. 65% w/w, c.a. 14,4 M)
- Perossido di idrogeno H₂O₂(c.a. 30%, 120 vol.)
- Ammoniaca NH₃(c.a. 30%)
- Acido cloridrico 2M (165 ml HCl concentrato portati a 1l)
- Acido cloridrico 6M (495 ml HCl concentrato portati a 1l)
- Acido nitrico 1M (62.5 ml HNO₃ concentrato portati a 1l)
- Acido nitrico 0.1M (6.3 ml HNO₃ concentrato portati a 1l)
- Acido nitrico 6M (420 ml HNO₃ concentrato portati a 1l)
- Acido ossalico ((COOH)₂*2H₂O)
- Acido solforico concentrato (98%)
- Filtro in carta o nylon (per esempio Whatman 0.2 µm Ø 25 mm)
- Resina selettiva per cromatografia a base di etere corona
- Fiale per scintillazione liquida da 20 ml oppure piattello per conteggio al contatore proporzionale
- Liquido scintillante miscibile con acqua e adatto alla discriminazione alfa/beta nel caso di conteggio in scintillazione liquida
- Assorbitore di alluminio in fogli (6-8 mg/cm²) dello stesso diametro del piattello, nel caso di conteggio al contatore proporzionale
- Normale vetreria e materiali da laboratorio

NOTA:

Resine selettive sono per esempio “Sr[®] resin cartridges (2 ml)” o “Pb[®] resin column (2 ml)” fornite da Triskem International

8 STRUMENTAZIONE

- Contatore a scintillazione liquida (LSC) o contatore proporzionale a gas
- Piastra riscaldante con agitatore magnetico
- Bilancia tecnica
- Bilancia analitica
- Micropipette
- Sistema sottovuoto per resine per cromatografia di estrazione (vacuum box)

9 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

9.1 Pretrattamento dei campioni

Il pretrattamento ha lo scopo di portare completamente in soluzione il ²¹⁰Pb contenuto nella matrice da analizzare; la procedura dipende dal tipo di matrice in oggetto, alcuni metodi comunemente utilizzati sono riportati nell'Appendice B.

© Ente Italiano di Normazione

Membro Italiano ISO e CEN

www.uni.com

La resa chimica viene determinata per via gravimetrica mediante l'aggiunta al campione di una quantità nota di piombo stabile sottoforma di carrier nell'intervallo 1-10 mg.

Se di interesse è possibile procedere alla determinazione simultanea di ^{210}Pb e ^{210}Po sullo stesso campione, previa aggiunta di una quantità nota di tracciante di ^{209}Po . La determinazione sequenziale di questi radionuclidi può essere importante per studiare condizioni di disequilibrio ^{210}Po - ^{210}Pb , per esempio nel caso di NORM, o semplicemente per esigenze di laboratorio [7].

Al termine del pretrattamento si otterrà una soluzione omogenea di HCl 2M circa da utilizzarsi per i successivi passaggi.

Nota 1: Verificare la capacità di saturazione della resina, tipicamente pari a 10 mg di piombo per g di resina. In caso di campioni ad alta concentrazione di piombo stabile o di attività, aggiungere meno carrier o diminuire la quantità di campione da trattare

Nota 2: La soluzione HCl 2M è preferibile in caso di analisi sequenziale di ^{210}Pb e ^{210}Po ; in caso di analisi del solo ^{210}Pb può essere utilizzata anche la soluzione HNO_3 1M

9.2 Purificazione di ^{210}Pb

Predisporre una cartuccia con resina specifica per cromatografia di estrazione in vacuum box e precondizionare la resina con 10 ml di HCl 2M regolando il flusso ad una velocità di circa 1-2 ml/min.

Caricare il campione effettuando lavaggi del beaker con qualche ml di HCl 2M; lavare la resina con ulteriori 10 ml di HCl 2M e segnare data e ora della separazione ^{210}Pb - ^{210}Bi .

Procedere all'eluizione del polonio aggiungendo 5 ml di HNO_3 1M e 15 ml di HNO_3 0.1M; se di interesse l'analisi sequenziale di ^{210}Po e in presenza di tracciante ^{209}Po , eluire regolando il flusso ad una velocità di circa 1 ml/min e raccogliere in una provetta da centrifuga pulita, diversamente scartare.

Nel caso di misura del piombo in scintillazione liquida, posizionare una provetta da centrifuga di raccolta pulita ed eluire il piombo, regolando il flusso ad una velocità di circa 1 ml/min, con 15 ml di HCl 6M [8].

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto in scintillazione liquida, posizionare una fiala per scintillazione liquida ed eluire il piombo, regolando il flusso ad una velocità di circa 1 ml/min, con 20 ml di acqua.

Nel caso di misura del bismuto al contatore proporzionale, posizionare una provetta da centrifuga di raccolta pulita ed eluire il piombo, regolando il flusso ad una velocità di circa 1 ml/min, con 20 ml di citrato di ammonio 0.05M [9].

NOTA1:

Per la preparazione della sorgente di ^{210}Po e la misura, consultare la norma UNI 11912 [1]

NOTA2:

L'eluizione del piombo può essere effettuata anche con acido citrico o ammonio citrato 0.1M o EDTA 0.01M [10]

9.3 Preparazione della sorgente campione

9.3.1 Misura in scintillazione liquida

Nel caso di misura del piombo, trasferire la soluzione contenente il piombo in beaker ed evaporare a secchezza su piastra riscaldante effettuando 3 lavaggi con 1 ml di HNO₃ 65% e 1 ml di H₂O₂ 30%. Recuperare con circa 10 ml di HNO₃ 1M e aggiungere 0.4 g di acido ossalico sotto agitazione fino a completa dissoluzione.

Aggiustare il pH a 3-5 con NH₄OH 30% fino a precipitazione del piombo come ossalato; mantenere sotto agitazione per qualche minuto e lasciare raffreddare.

Pesare su bilancia analitica un filtro in carta o nylon e filtrare la soluzione in vacuum box (o con analogo sistema di filtrazione sottovuoto) lavando il precipitato con acqua ed etanolo; asciugare e pesare nuovamente il filtro con il precipitato per determinare la resa per via gravimetrica.

Trasferire il filtro in fiala per LSC, aggiungere 1 ml di HNO₃ 6M e omogeneizzare per disciogliere il precipitato [8].

Aggiungere idoneo liquido scintillante miscibile con acqua e agitare; pulire la fiala con etanolo e lasciare al buio per qualche ora per minimizzare eventuali effetti di chemiluminescenza. Procedere al conteggio in LSC almeno dopo 3 ore dalla separazione del piombo per minimizzare l'interferenza spettrale degli isotopi a vita breve ²¹¹Pb e ²¹⁴Pb [10].

NOTA 1:

Verificare la capacità del liquido scintillante di fornire una fase omogenea e di non degradarsi nelle condizioni di misura

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto non è necessario effettuare nessun passaggio di preparazione della sorgente campione (neanche l'aggiunta di liquido scintillante). Porre direttamente la fiala con il piombo eluito (vedere punto 9.2) al buio ed attendere almeno 3 giorni prima del conteggio.

9.3.2 Misura al contatore proporzionale

Procedere alla precipitazione del Pb entro 1 ora dall'eluizione [9]. Aggiungere nella stessa provetta da centrifuga in cui si è eluito il Pb, con cautela, 4 ml di H₂SO₄ concentrato, chiudere con il tappo e agitare. Si formerà un precipitato bianco di solfato di piombo. Agitare periodicamente per 10-15 minuti. La reazione è esotermica: quando il campione si è raffreddato a temperatura ambiente, centrifugare e scartare il surnatante. Eseguire un paio di lavaggi con 10 ml di acqua, centrifugando e scartando il surnatante. Infine, sospendere il precipitato in 5 ml di acqua.

Trasferire il campione su un piattello per il conteggio al contatore proporzionale, precedentemente pesato su bilancia analitica, e farlo evaporare fino a secchezza. Una volta raffreddato, pesare di nuovo il piattello al fine di determinare la resa per via gravimetrica.

Coprire il piattello con un assorbitore di alluminio (6-8 mg/cm²), per frenare le emissioni a bassa energia del ²¹⁰Pb (60 keV) e attendere almeno 3 giorni prima del conteggio.

NOTA 1:

Per evitare schizzi durante l'evaporazione del campione trasferito sul piattello si consiglia di aspettare che il piattello si raffreddi prima di aggiungere altro campione.

10 MISURA RADIOMETRICA

10.1 Taratura

10.1.1. Preparazione della sorgente di taratura

Trasferire in un beaker contenente 10-15 ml di HCl 2M una quantità nota di soluzione di riferimento di ^{210}Pb (approssimativamente da 10 a 50 Bq) all'equilibrio con ^{210}Bi e una quantità di carrier corrispondente a circa 1-10 mg di Pb stabile e lasciare in agitazione.

Procedere alla purificazione di ^{210}Pb secondo le modalità sopra descritte (vedere punto 9.2).

Procedere alla preparazione della sorgente di taratura di ^{210}Pb o ^{210}Bi secondo le modalità sopra descritte (vedere punto 9.3), in base al metodo di misura utilizzato dal laboratorio.

10.1.2 Misura dell'efficienza di conteggio

Preparare, secondo le modalità riportate sopra (vedere punto 10.1.1), una sorgente di taratura. Determinare la resa chimica del piombo $R_{c,Pb}$ secondo le modalità descritte nel punto 11.1. Misurare la sorgente di taratura utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente a registrare almeno 10.000 conteggi.

Nel caso di misura in scintillazione liquida del piombo, calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione beta ε_{Pb} :

$$\varepsilon_{Pb} = \frac{r_{gs} - r_0}{A_{\beta} * R_{c,Pb}}$$

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto in scintillazione liquida e di misura del bismuto al contatore proporzionale, calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione beta ε_{Bi} :

$$\varepsilon_{Bi} = \frac{r_{gs} - r_0}{A_{\beta} * R_{c,Pb}}$$

NOTA 1:

Nel caso di misura in scintillazione liquida del piombo, la formula è valida qualora il conteggio della sorgente di taratura avvenga entro le 12 ore dalla separazione (contributo di ricrescita di ^{210}Bi trascurabile). In caso contrario, il contributo di ricrescita di ^{210}Bi potrebbe essere non trascurabile; l'efficienza di conteggio può essere corretta attraverso il fattore di interferenza f_{AB} secondo quanto descritto in Appendice C.

NOTA 2:

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto in scintillazione liquida e di misura del bismuto al contatore proporzionale, la formula è valida qualora il conteggio della sorgente di taratura avvenga al raggiungimento dell'equilibrio secolare; diversamente l'efficienza di conteggio può essere corretta attraverso il fattore f_c secondo quanto descritto al punto 11.2.1. oppure applicando un metodo matematico per interpolare la curva di crescita del ^{210}Bi e stimare l'attività all'equilibrio.

10.1.3 Valutazione dell'incertezza associata all'efficienza di conteggio

Nel caso di misura in scintillazione liquida del piombo, stimare l'incertezza associata ad ε_{pb} :

$$u_{rel}^2(\varepsilon_{pb}) = u_{rel}^2(r_{gs} - r_o) + u_{rel}^2(R_{c,pb}) + u_{rel}^2(A_\beta)$$

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto in scintillazione liquida e di misura del bismuto al contatore proporzionale, stimare l'incertezza associata ad ε_{Bi} :

$$u_{rel}^2(\varepsilon_{Bi}) = u_{rel}^2(r_{gs} - r_o) + u_{rel}^2(R_{c,pb}) + u_{rel}^2(A_\beta)$$

dove

$$u_{rel}^2(r_{gs} - r_o) = \frac{\left(\frac{r_{gs}}{t_s} + \frac{r_o}{t_o}\right)}{(r_{gs} - r_o)^2}$$

NOTA 1:

Si ritengono trascurabili i contributi alle incertezze dovute a t

10.1.4 Frequenza di taratura

La frequenza di taratura in efficienza di rivelazione è stabilita dal laboratorio e viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata periodicamente attraverso i controlli di corretto funzionamento e rimane valida fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

10.2 Conteggio della sorgente campione

Effettuare la misura radiometrica della sorgente campione con le modalità scelte dal laboratorio ottenendo i ratei di conteggio r_g .

Al termine della misura o serie di misure registrare l'esito delle stesse.

10.3 Misura del campione di fondo

Effettuare la misura radiometrica della sorgente di fondo con le modalità scelte dal laboratorio; misurare il fondo per un tempo uguale a quello dei campioni ottenendo i ratei di conteggio r_0 .

NOTA 1:

E' opportuno verificare periodicamente la purezza dei reagenti preparando un campione di bianco applicando tutta la sopradescritta procedura ad un campione sicuramente esente da ^{210}Pb , per esempio acqua deionizzata (vedere punto 13.1).

11 ESPRESSIONE DEI RISULTATI

L'espressione dei risultati qui descritta è conforme alla UNI ISO 11929-1.

11.1 Calcolo della resa chimica

La resa chimica del piombo può essere determinata per via gravimetrica attraverso l'equazione:

$$R_{c,Pb} = \frac{f_g * (m_{of} - m_f)}{C_{Pb-c} * v_c}$$

NOTA 1:

La resa chimica del piombo può essere alternativamente determinata con i metodi strumentali normalmente utilizzati per l'analisi dei cationi (per esempio AA, ICP-OES, ICP-MS) prelevando un'aliquota della frazione purificata mediante cromatografia di estrazione oppure mediante preparazione di una seconda aliquota di campione addizionata di una quantità nota di ^{210}Pb (metodo dell'aggiunta standard)

11.2 Stima dell'attività

Nel caso di misura del piombo in scintillazione liquida, la concentrazione di attività del misurando riferita all'inizio della misura è data da

$$c_{A,Pb} = \frac{(r_g - r_0)}{\varepsilon_{Pb} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}}$$

Nel caso di misura Cerenkov o contatore proporzionale del bismuto, la concentrazione di attività del misurando riferita all'inizio della misura è data da

$$c_{A,Pb} = \frac{(r_g - r_0)}{\varepsilon_{Bi} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}}$$

NOTA 1:

Nel caso di misura in scintillazione liquida del piombo, la formula è valida se il conteggio della sorgente campione avviene entro le 12 ore dalla separazione (contributo di ricrescita di ^{210}Bi trascurabile). In caso contrario, il contributo di ricrescita di ^{210}Bi potrebbe essere non trascurabile; il rateo di conteggio del campione può essere corretto attraverso il fattore di interferenza $f_{A/B}$ secondo quanto descritto in Appendice C.

NOTA 2:

Nel caso di misura Cerenkov del bismuto in scintillazione liquida e di misura del bismuto al contatore proporzionale, la formula è valida qualora il conteggio avvenga al raggiungimento dell'equilibrio secolare; diversamente la concentrazione di attività può essere corretta attraverso il fattore f_C secondo quanto descritto al punto 11.2.1 oppure applicando un metodo matematico per interpolare la curva di crescita del ^{210}Bi e stimare l'attività all'equilibrio.

11.2.1 Calcolo del fattore di correzione

Il termine f_C corregge l'attività misurata in base alla percentuale di crescita del bismuto (con t pari al tempo intercorso tra la misura del campione e la separazione ^{210}Pb - ^{210}Bi annotato durante la fase di purificazione (vedere punto 9.2))

Quando si misura il bismuto senza attendere l'equilibrio la concentrazione di attività del misurando riferita all'inizio della misura è data da

$$c_{A,Pb} = \frac{(r_g - r_0)}{\varepsilon_{Bi} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}} \cdot f_C$$

dove

$$f_C = \frac{(\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb})}{(e^{-\lambda_{Pb}t} - e^{-\lambda_{Bi}t}) \cdot \lambda_{Bi}}$$

11.3 Stima dell'incertezza

In conformità con UNI ISO 11929-1 la concentrazione del misurando si può scrivere come

$$c_{A,Pb} = (r_g - r_0) \cdot w_{Pb}$$

Dove, nel caso della misura in scintillazione liquida del piombo

$$w_{Pb} = \frac{1}{\varepsilon_{Pb} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}}$$

Mentre nel caso della misura al contatore proporzionale e della misura Cerenkov in scintillazione liquida del bismuto

$$w_{Pb} = \frac{1}{\varepsilon_{Bi} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}} \cdot f_C$$

L'incertezza tipo è data, in entrambi i casi, da

$$u(c_{A,Pb}) = \sqrt{w_{Pb}^2 \cdot (u^2(r_g) + u^2(r_0)) + c_{A,Pb}^2 \cdot u_{rel}^2(w_{Pb})} = \sqrt{w_{Pb}^2 \cdot \left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) + c_{A,Pb}^2 \cdot u_{rel}^2(w_{Pb})}$$

dove

$$u_{rel}^2(w_{Pb}) = u_{rel}^2(R_{c,Pb}) + u_{rel}^2(Q) + u_{rel}^2(\varepsilon_{Pb}) + u_{rel}^2(rip)$$

NOTA 1:

Nel calcolo dell'incertezza di misura viene considerata anche l'incertezza tipo relativa dovuta alla ripetibilità del metodo $u_{rel}(rip)$. Questo contributo viene calcolato come la deviazione standard di misure ripetute sullo stesso campione in condizioni di contributo di Poisson trascurabile (vedere Appendice C).

11.4 Stima dei limiti caratteristici

11.4.1 Soglia di decisione

La soglia di decisione, in conformità con UNI ISO 11929-1, è definita da:

$$c_{A,Pb}^* = k_{1-\alpha} \cdot w_{Pb} \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

Convenzionalmente $\alpha = 0,05$ e $k_{1-\alpha} = 1,645$

11.4.2 Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità, in conformità con UNI ISO 11929-1, è definito in modo implicito da:

$$c_{A,Pb}^{\#} = c_{A,Pb}^* + k_{1-\beta} \cdot u(c_{A,Pb}^{\#})$$

e può essere determinato iterativamente o può essere semplificato, nell'ipotesi $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$, in

$$c_{A,Pb}^{\#} = \frac{2 \cdot c_{A,Pb}^* + \frac{k^2 \cdot w_{Pb}}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w_{Pb})}$$

Convenzionalmente $\beta = 0,05$ e $k_{1-\beta} = 1,645$

Nota.

Nell'ipotesi in cui $1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w_{Pb}) \cong 1$ il limite di rivelabilità si approssima alla classica formulazione di Currie $c_{A,Pb}^{\#} \cong 2 \cdot c_{A,Pb}^ + \frac{k^2 \cdot w_{Pb}}{t_g}$.*

11.4.3 Limiti dell'intervallo di copertura probabilisticamente simmetrico

I limiti dell'intervallo di copertura probabilisticamente simmetrico sono dati da:

$$c_A^{\triangleleft} = c_A - k_p \cdot u(c_A) \quad \text{e} \quad p = \omega \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$c_A^{\triangleleft} = c_A + k_q \cdot u(c_A) \quad \text{e} \quad q = 1 - \frac{\omega \cdot \gamma}{2}$$

dove $\omega = \Phi[c_A/u(c_A)]$

se $c_A \geq 4 \cdot u(c_A)$ allora $\omega = 1$ e $c_A^{\triangleleft, \triangleleft} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} \cdot u(c_A)$

convenzionalmente $\gamma = 0,05$ e $k_{1-\gamma/2} = 1,96$.

11.4.4 Limiti del più piccolo intervallo di copertura

I limiti del più piccolo intervallo di copertura sono dati da:

$$c_A^{\triangleleft}, c_A^{\triangleleft} = c_A \pm k_p \cdot u(c_A); \quad p = (1 + \omega \cdot (1 - \gamma))/2$$

se $c_A^{\triangleleft} < 0$

$$c_A^{\triangleleft} = 0; \quad c_A^{\triangleleft} = c_A \pm k_p \cdot u(c_A); \quad q = 1 - \omega \cdot \gamma$$

dove $\omega = \Phi[c_A/u(c_A)]$

la relazione $0 \leq c_A^{\triangleleft} < c_A^{\triangleleft}$ è sempre valida.

Anche in questo caso se $c_A \geq 4 \cdot u(c_A)$ allora $\omega = 1$ e $c_A^{\triangleleft, \triangleleft} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} \cdot u(c_A)$.

12 RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve essere conforme a UNI CEI EN ISO/IEC 17025 e deve contenere almeno le seguenti informazioni:

- dati identificativi del campione;
- un riferimento alla presente norma;
- la data di riferimento
- il risultato di prova alla data di riferimento e la relativa incertezza estesa con indicazione del fattore di copertura, se il valore misurato di ^{210}Pb è superiore al limite di rivelabilità;
- il limite di rivelabilità se nel campione non è stato identificato ^{210}Pb .

13 CONTROLLO DI QUALITÀ

È necessario definire e attuare un controllo di qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità, che deve comprendere almeno:

- Verifica periodica dell'efficienza di conteggio
- Verifica periodica del bianco
- Verifica periodica del metodo attraverso l'utilizzo di materiali di riferimento certificati, materiali marcati, oppure partecipazione a confronti interlaboratorio.

L'esito positivo dei controlli periodici di corretto funzionamento può essere utilizzato per definire, confermare o modificare le frequenze di verifica.

14 MODALITÀ DI PREPARAZIONE DEL BIANCO PER LA VERIFICA PERIODICA

Verificare periodicamente l'assenza di contaminazione significativa (superiore ai limiti di rivelabilità) sia dei reagenti che delle apparecchiature utilizzate (verifica del bianco). Questa verifica dovrebbe essere effettuata preparando un campione di acqua distillata utilizzando gli stessi reagenti utilizzati per la preparazione dei campioni reali, ed è necessaria dopo la misura di campioni particolarmente attivi allo scopo di verificare l'assenza di contaminazione nei supporti di deposizione, nella vetreria e nella camera di conteggio.

APPENDICE A - Tipologia e impiego dei NORM in ambito industriale

(Informativa)

A.1 Introduzione

Nella presente appendice sono individuate, a titolo esemplificativo, alcune matrici e materiali derivanti da attività lavorative ed industriali che possono determinare un aumento della radioattività di origine naturale, ivi incluso il ^{210}Pb , comportando un impatto sui lavoratori, sugli individui della popolazione e sull'ambiente [11] [12]. Si tratta dei materiali cosiddetti NORM – *Naturally Occurring Radioactive Materials* per i quali l'interesse e l'attenzione risulta crescente, anche a livello normativo, considerate le elevate quantità prodotte dalle attività industriali presenti e passate e la loro potenziale rilevanza dal punto di vista della radioprotezione.

A.2 Cosa sono i NORM

Con l'acronimo NORM, *Naturally Occurring Radioactive Materials*, si indicano materiali con elevato contenuto di radioattività naturale, cioè materiali che contengono radionuclidi di origine naturale in concentrazioni superiori alla media della crosta terrestre.

I NORM costituiscono la materia prima, il prodotto o il residuo della lavorazione in numerose attività industriali, che impiegano materiali di origine naturale, nel corso delle quali i radionuclidi possono concentrarsi fino a raggiungere livelli anche molto elevati. Questi materiali generalmente rappresentano una fonte di pressione sull'ambiente e determinano un aumento dell'esposizione dei lavoratori e degli individui della popolazione non trascurabile dal punto di vista della radioprotezione.

È pertanto necessario identificare e porre sotto sorveglianza i processi industriali e le attività che implicano la presenza di materie prime, prodotti, residui ed effluenti NORM.

A.3 Classificazione

La normativa italiana vigente di protezione dalle radiazioni ionizzanti [2] ha dato notevole attenzione a questa problematica, individuando i settori industriali e le relative classi di pratiche che comportano l'impiego di materiali di origine naturale. Sono stati definiti livelli di esenzione e di allontanamento ed è stato stabilito l'obbligo, da parte dell'esercente, di misurare la concentrazione di attività dei radionuclidi naturali sui materiali presenti nel ciclo produttivo e sui residui derivanti dall'attività lavorativa stessa (Allegato II - sezione II del D. Lgs. 101/2020).

Nella tabella II-1 dell'Allegato II del D. Lgs. 101/2020 sono riportati i settori industriali e le classi o tipi di pratiche che devono essere considerati ai fini dell'applicazione della normativa sui NORM.

Di seguito si riporta l'elenco dei settori industriali:

- Centrali elettriche a carbone
- Estrazione di minerali diversi dal minerale di uranio
- Industria dello zirconio e dello zirconio
- Lavorazione di minerali e produzione primaria di ferro
- Lavorazioni di minerali fosfatici e potassici
- Produzione del pigmento TiO_2

- Produzione di cemento
- Produzione di composti di torio e fabbricazione di prodotti contenenti torio
- Produzione di energia geotermica
- Produzione di gas e petrolio
- Industrie dotate di impianti per la filtrazione delle acque di falda
- Lavorazioni di taglio e sabbiatura

A.4 I materiali

I vari settori industriali ed attività lavorative implicano l'utilizzo e la produzione di diversi materiali che devono essere caratterizzati da un punto di vista radiometrico, ovvero occorre determinare le concentrazioni di attività dei radionuclidi delle serie naturali di ^{238}U e ^{232}Th e di ^{40}K . È possibile trascurare la serie del ^{235}U , dato il minor peso relativo di abbondanza isotopica. Per la presente norma, l'interesse è focalizzato sui materiali contenenti ^{210}Pb , elemento della serie naturale di ^{238}U .

I radionuclidi delle serie naturali possono trovarsi in equilibrio secolare con il proprio capostipite oppure in una condizione di disequilibrio, che si verifica anche in funzione delle caratteristiche del processo industriale in esame. Nelle materie prime la condizione ricorrente è l'equilibrio, viceversa il disequilibrio si rileva generalmente nei residui e nei prodotti dei processi industriali. Tra quest'ultimi si annoverano, per esempio, i processi termici, come quelli che avvengono nelle centrali a carbone, che provocano la volatilizzazione di ^{210}Pb (e ^{210}Po), e i processi con attacchi chimici con acidi forti, come la produzione di acido fosforico ove il ^{226}Ra e conseguentemente ^{210}Pb (e ^{210}Po), si concentrano nel residuo del ciclo produttivo (fosfogesso).

L'analisi radiochimica di ^{210}Pb e ^{210}Po , rappresenta pertanto un'analisi importante nella caratterizzazione dei materiali NORM, in particolare nei residui del processo industriale.

Nel Prospetto 1.A sono riportati alcuni materiali residui associati ad importanti settori industriali e relative classi di attività in cui, potenzialmente, può essere significativo l'impatto radiologico dell'esposizione al ^{210}Pb . L'elenco, elaborato sulla base delle attività industriali e le classi o tipi di pratiche o scenari critici di esposizione indicate nella normativa vigente [2], non ha alcuna pretesa di completezza ed esaustività.

Prospetto 1.A Tipi di residui NORM derivanti da specifiche lavorazioni industriali

Residui NORM	Settore Industriali	Classi o tipi di pratiche o scenari critici di esposizione
Ceneri volanti, Ceneri pesanti Filtri di abbattimento polveri	Centrali elettriche a carbone Industria dello zirconio e dello zirconio	Manutenzione caldaie. Produzione di refrattari, ceramiche, piastrelle, produzione di ossido di zirconio e zirconio metallico
Scorie di manutenzione forno	Centrali elettriche a carbone Produzione di cemento	Manutenzione caldaie. Manutenzione di forni per la produzione di clinker.
Scorie di fonderia	Lavorazione di minerali - Acciaierie	Produzione primaria di ferro. Estrazione di stagno, di piombo, di rame, di ferro-niobio da pirocloro, lavorazione del minerale niobite-tantalite. Utilizzo del cloruro di potassio come additivo nella estrazione dei metalli tramite fusione
Polveri di altoforno Polveri di abbattimento forno	Lavorazione di minerali – Acciaierie a ciclo integrale	Produzione primaria di ferro. Estrazione di stagno, di piombo, di rame, di ferro-niobio da pirocloro, lavorazione del minerale niobite-tantalite. Utilizzo del cloruro di potassio come additivo nella estrazione dei metalli tramite fusione
Incrostazioni in tubazioni	Produzione di gas e petrolio; Impianti per la filtrazione delle acque di falda; Produzione di energia geotermica Cartiere	Estrazione e raffinazione di petrolio ed estrazione di gas, con particolare riguardo alla presenza di incrostazioni in tubazioni e contenitori. Gestione e manutenzione dell'impianto per la filtrazione delle acque di falda. Impianti di alta e media entalpia con particolare riguardo alla manutenzione dell'impianto. Manutenzione delle tubature.

Acqua di produzione	Produzione di gas e petrolio	Estrazione e raffinazione di petrolio ed estrazione di gas.
Fosfogessi	Lavorazioni di minerali fosfatici e potassici	Produzione di acido fosforico
Percolato discariche fosfogessi	Lavorazioni di minerali fosfatici e potassici	Produzione di acido fosforico
Palte fosfatiche (fanghi)	Lavorazioni di minerali fosfatici e potassici	Produzione di fosforo con processo termico; Produzione di acido fosforico
Fanghi di filtrazione acque sotterranee e geotermia	Impianti per la filtrazione delle acque di falda; Produzione di energia geotermica	Gestione e manutenzione dell'impianto per la filtrazione delle acque di falda. Impianti di alta e media entalpia con particolare riguardo alla manutenzione dell'impianto
Fanghi petroliferi	Produzione di gas e petrolio	Estrazione e raffinazione di petrolio ed estrazione di gas, con particolare riguardo alla presenza e rimozione di fanghi.
Fanghi rossi	Lavorazione di minerali	Estrazione di alluminio da bauxite
Sabbie o minerali abrasivi esausti	Lavorazioni di taglio e sabbiatura; Produzione di energia geotermica	Impianti che utilizzano sabbie o minerali abrasivi Impianti di alta e media entalpia con particolare riguardo alla manutenzione dell'impianto
Calce esausta	Industria dello zirconio e dello zirconio	Produzione di refrattari, ceramiche, piastrelle, produzione di ossido di zirconio e zirconio metallico

APPENDICE B - Pretrattamento dei campioni

(Informativa)

B.1 Introduzione

La scelta di un pretrattamento adeguato è particolarmente critica, date le caratteristiche delle matrici in cui viene generalmente ricercato che spaziano da matrici biologiche a materiali refrattari. Ogni matrice, avendo una sua particolare composizione, richiede uno specifico pretrattamento: la diversa quantità di materiale organico, la presenza di silicati difficilmente solubilizzabili e la presenza di interferenti chimici influiscono sulla scelta del tipo e della quantità dei reagenti da utilizzare per portare in soluzione l'analita.

Nella presente Appendice si riportano alcune indicazioni generali senza pretesa di esaustività. L'analista, grazie alle sue competenze, alla sua esperienza e all'esame della letteratura specifica dovrà adattare i metodi di pretrattamento di seguito suggeriti alla matrice da analizzare. A tale scopo si sono presi in considerazione quattro diversi gruppi di matrici: acquose, alimentari, inorganiche, solide di difficile dissoluzione.

Il pretrattamento di campioni solidi quali alimenti, sedimenti, suoli, filtri di particolato atmosferico e materie prime in genere può essere effettuato mediante mineralizzatore a microonde in aggiunta o in alternativa alle normali procedure di dissoluzione su piastra. Questo metodo può essere utilizzato per matrici solide inorganiche e organiche se non eccessivamente reattive.

B.2 Matrici acquose [13] [10]

B.2.1 Acque potabili, acque piovane, acque superficiali e sotterranee, acque di mare, acque di raffreddamento, acque industriali e domestiche, rifiuti acquosi industriali se sottoposti a opportuno trattamento

Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a porosità 0,45 µm. Analizzare separatamente il filtro (vedere punto B.4) e la soluzione acquosa; l'attività totale sarà la somma dell'attività misurata nella frazione solubile e insolubile. Il filtrato può essere analizzato direttamente, acidificando con HCl sino a pH 2 circa e procedendo come descritto (vedere punto 9) o preconcentrando per migliorare il limite di rivelabilità.

B.2.1.1 Pretrattamento dei campioni d'acqua (senza preconcentrazione)

Prelevare circa 0,2 kg di campione e aggiungere 18 ml di HCl al 37% (in modo da avere una soluzione complessivamente 1 M in HCl).

Aggiungere 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

NOTA

Questa procedura si applica normalmente ad acque potabili (o assimilabili) quando sia necessario un limite di rivelabilità < 50 mBq/l c.a.

B.2.1.2 Pretrattamento dei campioni d'acqua (con preconcentrazione per precipitazione di Fe₂O₃)

Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a 0,45 µm.

Prelevare 2 kg di campione filtrato e aggiungere 2 ml di HNO₃ concentrato.

Aggiungere 5 ml di ferro carrier (10.000 ppm), corrispondenti a 50 mg di Fe³⁺ e 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺.

Aggiungere NH₄OH o NaOH fino a pH 9 agitando per 30 minuti. Lasciar depositare il precipitato durante la notte ed eliminare il surnatante per decantazione.

Centrifugare e sciogliere il precipitato con 10 ml di HCl concentrato e mandare a secco.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

NOTA 1:

Questa procedura si applica normalmente ad acque potabili (o assimilabili) quando sia necessario un limite di rivelabilità ≈ 5 mBq/l.

B.2.1.3 Pretrattamento dei campioni d'acqua (con prepurificazione mediante resina a scambio ionico)

Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a 0,45 µm.

Prelevare ad es. 0,2 kg di campione filtrato e aggiungere 0,2 ml di HNO₃ concentrato e aggiungere 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺.

Aggiungere circa 50 ml (vedi Nota 2) di resina Dowex 50WX8 (lavata e in forma H⁺) e lasciare in agitazione per circa 2 ore. Trasferire in una colonna cromatografica, lavare con 150 ml di acqua ed eluire il piombo con 250 ml di HCl 3M e 100 ml di acqua.

Portare a secchezza l'eluato contenente il piombo per lenta evaporazione e riprendere il residuo con 12,5 ml di HCl 8M e diluire con acqua (in matraccio tarato) in modo da ottenere una concentrazione 2M in HCl.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

NOTA 1:

Questo pretrattamento viene adottato quando non è applicabile la preconcentrazione per precipitazione di Fe_2O_3 in alternativa al metodo descritto in B.2.1.2. Per esempio, nel caso di acque molto ricche di fosfati come alcune acque di percolato, la alcalinizzazione produrrebbe una precipitazione troppo abbondante per il successivo trattamento analitico. È comunque adatto anche ad acque potabili con caratteristiche normali.

NOTA 2:

La quantità di resina necessaria dipende dalla quantità di sali disciolti. Dalla scheda prodotto si desume che la capacità della resina Dowex 50WX8 è approssimativamente 15 ml/g, riferito ai g di residuo totale presente nel campione d'acqua. Impiegando un criterio conservativo, impiegare almeno 30 g di resina per grammo di residuo.

NOTA 3:

Il recupero del piombo è di norma quantitativo, ma può essere utile verificarlo prelevando una aliquota nota di eluato e determinare la resa in piombo mediante opportuno metodo analitico.

B.2.2 Urine [14]

Trasferire il campione in un beaker di vetro e acidificare con HNO_3 concentrato fino a $pH \leq 2$.

Aggiungere una quantità nota di soluzione di 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb^{2+} . Coprire il beaker e mineralizzare in leggera ebollizione fino a schiarimento.

Evaporare fino quasi a secchezza. Riprendere il residuo con HCl concentrato per due volte.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Filtrare.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

B.3 Matrici alimentari e biologiche ambientali [15] [16] [17]

A seconda delle caratteristiche del campione e delle dotazioni strumentali del laboratorio è possibile operare la dissoluzione del campione sia con lisciviazione acida tradizionale che tramite mineralizzatore a microonde.

B.3.1 Lisciviazione acida

Trasferire 20 g di campione essiccato in una capsula di ceramica e incenerire in muffola a 450 °C circa.

Trasferire il residuo in un beaker di PTFE e aggiungere 10 ml di HNO₃ concentrato e 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺

Scaldare su piastra e aggiungere con cautela 30 ml di HCl concentrato e mandare a secco.

Riprendere con 20 ml di HCl concentrato e mandare nuovamente a secco.

Ripetere l'operazione con 10 ml di HCl concentrato.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

B.3.2 Dissoluzione con mineralizzazione a microonde

Compatibilmente con la reattività del campione, la dissoluzione può essere effettuata mediante mineralizzatore a microonde secondo la seguente procedura:

Trasferire in vessel per mineralizzatore una quantità dell'ordine di 1-2 g (in funzione delle caratteristiche del mineralizzatore) di campione seccato o liofilizzato.

Aggiungere 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺ e reattivi secondo procedura prevista dal laboratorio e/o manuale di utilizzo del mineralizzatore e/o letteratura scientifica (per esempio 8 ml di HNO₃ 65% + 4 ml di H₂O₂ 40%).

Eseguire il ciclo termico di mineralizzazione secondo quanto previsto dal manuale dello strumento.

Trasferire il campione, eventualmente filtrando o centrifugando in caso di presenza di insoluto, in beaker di vetro.

Portare quasi a secco su piastra riscaldante.

Aggiungere circa 3 ml di HCl concentrato e portare quasi a secco su piastra riscaldante, ripetere l'operazione per tre volte per eliminare completamente HNO₃.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Filtrare su filtro con porosità 0,1 µm.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

B.4 Matrici inorganiche varie (sedimenti, suoli, filtri di particolato, cementi, materiali ceramici e refrattari ecc.) [8] [18] [19] [20] [21] [22] [23]

A seconda delle caratteristiche del campione e delle dotazioni strumentali del laboratorio è possibile operare la dissoluzione del campione sia con lisciviazione acida tradizionale che tramite mineralizzatore a microonde o per fusione alcalina (particolarmente indicata per i materiali di difficile dissoluzione).

B.4.1 Lisciviazione acida

Trasferire il campione seccato e omogeneizzato (o il filtro) in un beaker di PTFE.

Aggiungere 10 ml di HNO₃ concentrato e 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺.

Scaldare su piastra, aggiungere con cautela 30 ml di HCl concentrato e mandare a secco.

Riprendere con 20 ml di HCl concentrato e 5 ml di HF e mandare nuovamente a secco.

Ripetere l'operazione con 10 ml di HCl concentrato.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

B.4.2 Dissoluzione con mineralizzazione a microonde

Compatibilmente con la reattività del campione, la dissoluzione può essere effettuata mediante mineralizzatore a microonde secondo la seguente procedura:

Pesare in vessel per mineralizzatore una quantità dell'ordine di 1-2 g (in funzione delle caratteristiche del mineralizzatore) di campione seccato o liofilizzato.

Aggiungere 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb²⁺ e reattivi secondo procedura prevista dal laboratorio e/o manuale di utilizzo del mineralizzatore e/o letteratura scientifica.

Eseguire il ciclo termico di mineralizzazione secondo quanto previsto dal manuale dello strumento.

Trasferire il campione, eventualmente filtrando o centrifugando in caso di presenza di insoluto, in beaker di vetro (o teflon, nel caso in cui tra i reattivi utilizzati ci sia HF).

Portare a secco su piastra riscaldante.

Se viene utilizzato HF, aggiungere H_3BO_3 e portare a secco, mineralizzando con 5 ml di HNO_3 65% (rimozione dei fluoruri).

Portare quasi a secco e aggiungere circa 3 ml di HCl concentrato. Portare quasi a secco su piastra riscaldante, ripetere l'operazione per tre volte per eliminare completamente HNO_3 .

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Filtrare su filtro da 0,1 μm .

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

B.4.3 Fusione alcalina

Pesare il campione in un crogiolo di platino e aggiungere 0,5 ml di piombo carrier (10.000 mg/l), corrispondenti a 5 mg di Pb^{2+} .

Scaldare su piastra e mandare a secco.

Trasferire in un crogiolo di platino.

Aggiungere 2 g di Na_2O_2 e 2 g di Na_2CO_3 carbonato cercando di coprire completamente il campione.

Coprire il crogiolo con coperchio e fondere in muffola a 600°C per 10 minuti.

Lasciare raffreddare e trasferire la massa fusa in un beaker di teflon con acqua. Mandare a secco su piastra.

Sciogliere il residuo con 10 ml di HCl 2M.

Aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II). Far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione. Lasciar raffreddare. In alternativa, aggiungere 1-2 ml di acido ascorbico 1M sotto agitazione fino a chiarificazione della soluzione.

Passare al punto 9.2.

APPENDICE C – Metodo delle due finestre

(Informativa)

C.1 INTRODUZIONE

Nel caso in cui il conteggio della sorgente di taratura e della sorgente campione di ^{210}Pb avvenga dopo le 12 ore dalla separazione, è opportuno tener conto del contributo di ricrescita di ^{210}Bi non trascurabile. Il metodo delle due finestre prevede l'ottimizzazione della finestra di misura per minimizzare la sovrapposizione di ^{210}Pb e ^{210}Bi nello spettro beta attraverso la determinazione del fattore di interferenza $f_{A/B}$ [8] [24]. Tale fattore viene stimato tramite l'analisi dei colpi dovuti al ^{210}Bi che ricadono nella finestra di conteggio del ^{210}Pb , ottenuti in fase di taratura. A tale scopo sarà quindi necessario avere a disposizione anche la sorgente ^{210}Bi ottenuta nel processo di separazione radiochimica relativa alla purificazione della sorgente di ^{210}Pb .

C.2 Preparazione della sorgente di taratura di ^{210}Bi

Trasferire in un beaker contenente 10-15 ml di HCl 2M una quantità nota di soluzione di riferimento di ^{210}Pb (approssimativamente da 10 a 50 Bq) all'equilibrio con ^{210}Bi e una quantità di Pb carrier corrispondente a circa 1-10 mg di Pb e lasciare in agitazione.

Predisporre una cartuccia con resina specifica per cromatografia di estrazione in vacuum box e pre-condizionare la resina con 10 ml di HCl 2M regolando il flusso ad una velocità di circa 1-2 ml/min.

Caricare il campione effettuando lavaggi del beaker con qualche ml di HCl 2M; lavare la colonna con 10 ml di HCl 2M ad una velocità di circa 1-2 ml/min e raccogliere il tutto (frazione ^{210}Bi) in una provetta da centrifuga pulita.

Evaporare la frazione ^{210}Bi senza andare completamente a secchezza; effettuare 3 lavaggi con 1 ml di HNO_3 65% e 1 ml di H_2O_2 30%; velocemente aggiungere 1 ml di HNO_3 6M e trasferire in una fiala per LSC.

Aggiungere idoneo liquido scintillante (per esempio Ultima Gold AB) e agitare; pulire la fiala con etanolo e lasciare al buio per qualche ora per minimizzare eventuali effetti di chemiluminescenza. Procedere al conteggio in LSC nelle stesse condizioni della sorgente di taratura di ^{210}Pb descritte in 9.3.

C.3 Definizione del fattore di interferenza

Definire attraverso l'osservazione degli spettri acquisiti relativi alla sorgente di taratura di ^{210}Pb e ^{210}Bi due finestre di misura: la finestra A, che conterrà l'intero picco del ^{210}Pb , e la finestra B, che conterrà i colpi del ^{210}Bi utilizzati per la stima dell'interferenza di quest'ultimo nel conteggio del ^{210}Pb (coda alle basse energie del picco di ^{210}Bi). La finestra B avrà inizio con il canale al termine della finestra A e terminerà al canale dove solitamente si attesta l'inizio del picco di ^{210}Po , al fine di evitare eventuale interferenza di quest'ultimo.

Per esempio, per il contatore Quantulus 1220 è possibile identificare la finestra A con i canali 115-320 e la finestra B con i canali 320-410.

Con i colpi ottenuti dal conteggio in LSC della sorgente di ^{210}Bi , calcolare il fattore di interferenza $f_{A/B}$ secondo la formula:

$$f_{A/B} = \frac{r_{gSBi,A} - r_{0Bi,A}}{r_{gSBi,B} - r_{0Bi,B}}$$

e la relativa incertezza secondo la formula:

$$u_{rel}^2(f_{A/B}) = u_{rel}^2(r_{gSBi,A} - r_{0Bi,A}) + u_{rel}^2(r_{gSBi,B} - r_{0Bi,B})$$

NOTA 1:

Il fattore di interferenza dipende dal parametro di quenching (per esempio SQPE per Quantulus 1220) che deve essere costante per bianco, sorgente di taratura e sorgente campione in un intervallo pari a $\pm 2\%$

C.4 Misura dell'efficienza di conteggio di ^{210}Pb

Nel caso in cui il conteggio della sorgente di taratura di ^{210}Pb avvenga dopo le 12 ore dalla separazione, calcolare l'efficienza di conteggio secondo la formula:

$$\varepsilon_{Pb} = \frac{Z}{A_B * R_{c,Pb}}$$

dove

$$Z = (r_{gSPb,A} - r_{0Pb,A}) - (r_{gSPb,B} - r_{0Pb,B}) * f_{A/B}$$

NOTA 1:

Aggiungere il contributo dell'incertezza del fattore di interferenza $f_{A/B}$ alla valutazione dell'incertezza dell'efficienza di conteggio riportata al punto 10.1.4.

C.5 Stima dell'attività

Nel caso in cui il conteggio della sorgente campione avvenga dopo le 12 ore dalla separazione, calcolare l'attività riferita all'inizio della misura secondo la formula:

$$c_{A,Pb} = \frac{Z}{\varepsilon_{Pb} \cdot Q \cdot R_{c,Pb}}$$

dove

$$Z = (r_{gPb,A} - r_{0Pb,A}) - (r_{gPb,B} - r_{0Pb,B}) * f_{A/B}$$

NOTA 1:

Aggiungere il contributo dell'incertezza del fattore di interferenza $f_{A/B}$ alla valutazione dell'incertezza dell'attività riportata al punto 11.3.

APPENDICE D - Parametri di validazione del metodo

(Informativa)

D.1 Ripetibilità

Nel Prospetto D.1 si riportano i dati di ripetibilità ottenuti come deviazioni standard dei risultati di misure replicate di differenti matrici.

Prospetto D.1 – Ripetibilità del metodo calcolata come scarto tipo % di misure ripetute

Campione	Anno	N° repliche	N° operatori	Attività media (Bq/kg)	$u(k=1)^{(1)}$ (Bq/kg)	Scarto tipo (Bq/kg)	$u_{\%}(k=1)^{(1)}$ %	Scarto tipo %
Calce	2024	5	1	281,0	23,3	9,8	8,3	3,5
Guano	2020	5	1	49,1	5,3	11	11	21
Acqua marcata ⁽²⁾	2024	5	2	49,6	3,1	3,2	6,2	6,4

(1) Sono riportate le incertezze composte medie, calcolate tenendo conto solo dell'incertezza su conteggi, efficienza e massa

(2) Interconfronto IAEA-TERC-2022-01 - Sample QC

D.2 Giustizia (accuratezza)

Nel Prospetto D.2 sono riportati i risultati di U-Series Srl e di ENEA IRP-MIR (C. R. Saluggia) in interconfronti internazionali su varie matrici, tutti considerati accettabili dall'organizzatore.

Oltre allo scarto percentuale (bias) è riportato lo ζ -score: sono da considerarsi metrologicamente compatibili i risultati con ζ -score < 2.

Prospetto D.2 – Giustizia espressa come bias % in PT su varie matrici

Lab.	Circuito PT	Anno	Campione	Valore rif. (Bq/kg)	u_{rif} (Bq/kg)	Valore lab. (Bq/kg)	u_{lab} (Bq/kg)	ζ -score %	scarto% %
U-Series Srl	IAEA-TEL-2020-03	2020	Pesce	95,8	5	97	15	0,1	1,25
ENEA IRP-MIR	IAEA-TEL-2020-04	2020	Pesce	95,8	5	87,7	8,3	0,84	- 8,46
U-Series Srl	IAEA-TERC-2022-01	2022	Acqua	31,3	1,9	29,1	2,1	-0,8	-7,03
ENEA IRP-MIR	IAEA-TERC-2022-02	2022	Acqua	31,3	1,9	32,3	1,6	0,40	3,19
U-Series Srl	IAEA-TERC-2022-01	2022	Acqua	5,2	0,31	5,39	0,4	0,4	3,65
ENEA IRP-MIR	IAEA-TERC-2022-02	2022	Acqua	5,2	0,31	5,37	0,47	0,30	3,27
U-Series Srl	IAEA-TERC-2023-01	2023	Acqua	5,23	0,26	4,99	0,40	-0,5	-4,6

ENEA IRP-MIR	IAEA-TERC-2023-02	2023	Acqua	5,23	0,26	4,65	0,40	1,22	-11,1
U-Series Srl	IAEA-TERC-2024-01	2024	Acqua	10,20	0,90	10,38	0,67	0,2	1,8
ENEA IRP-MIR	IAEA-TERC-2024-01	2024	Acqua	10.20	0.90	10.4	1.1	0.14	2.0

Nota 1. Il campione di pesce del PT IAEA 2020 è stato trattato dal laboratorio U-Series Srl secondo procedura di dissoluzione con mineralizzazione a microonde secondo quanto descritto in Appendice B (punto B.3.2)

D.3 Linearità

La linearità del metodo è stata verificata su campioni di acqua tracciata con concentrazioni di attività nell'intervallo 5 - 114 Bq/L. È stata verificata la distribuzione casuale dei dati attraverso il test statistico di Shapiro-Wilk e la linearità attraverso test statistico sul coefficiente di regressione lineare per la verifica della significatività (probabilità di errore < 5%).

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.lgs 28/2016, *Attuazione della direttiva 2013/51/EURATOM del Consiglio, del 22 ottobre 2013, che stabilisce requisiti per la tutela della salute della popolazione relativamente alle sostanze radioattive presenti nelle acque destinate al consumo umano.*, GU Serie Generale n.55 del 07-03-2016.
- [2] D.lgs 101/2020, *Attuazione della direttiva 2013/59/Euratom, che stabilisce norme fondamentali di sicurezza relative alla protezione contro i pericoli derivanti dall'esposizione alle radiazioni ionizzanti, e che abroga le direttive 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Eu*, (GU Serie Generale n. 201 del 12-08-2020 - Suppl. Ordinario n. 29).
- [3] «Decay Data Evaluation Project: <http://www.lnhb.fr/accueil/donnees-nucleaires/module-lara>,» [Online].
- [4] «Joint Evaluated Fission and Fusion (JEFF) Library: <https://www.oecd-nea.org/dbdata/>,» [Online].
- [5] «National Nuclear Data Center database: <https://www.nndc.bnl.gov/>,» [Online].
- [6] «Evaluated Nuclear Data File (ENDF): <https://www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm>,» [Online].
- [7] UNI11912:2023, *Metodo di prova per la misura della concentrazione di attività del polonio 210 (210Po) tramite spettrometria alfa in campioni ambientali e alimentari, in materiali industriali e da costruzione.*
- [8] IAEA, «A procedure for the sequential determination of radionuclides in phosphogypsum,» IAEA/AQ/34, Vienna, 2014.
- [9] Eichrom , «Analytical Procedure - Lead-210 and Polonium-210 in water (with vacuum box system),» Eichrom Technologies, 2014.
- [10] UNI/EN/ISO13163:2022, *Qualità dell'acqua - Piombo 210- Metodo di prova mediante scintillazione liquida..*
- [11] F. Trotti, E. Caldognetto, M. Garavaglia, C. Giovani, R. Rusconi, E. Chiaberto, E. Serena, A. Magnoni, S. Bucci, I. Peroni, L. Vitucci, G. Torri, G. Menna, G. Jia e C. Nuccetelli, «Task n 03.02.01. Valutazione di impatti radiologici da NORM,» Convenzioni tra ISPRA e ARPA, APPA, l'ENEA-INMRI, CRI, ISS nell'ambito della Convenzione del 29.12.2006 MATTM-ISPRA avente per oggetto "Supporto tecnico alla DSA all'elaborazione di linee guida ed indirizzi metodologici", 2015.

- [12] M. Cappai, L. Gaidolfi, L. Vitutcci e C. Pantalone, «Task 03.01.01 Censimento attività/siti con NORM e raccolta delle analisi di rischio,» Convenzioni tra ISPRA e ARPA, APPA, l'ENEA-INMRI, CRI, ISS nell'ambito della Convenzione del 29.12.2006 MATTM-ISPRA avente per oggetto "Supporto tecnico alla DSA all'elaborazione di linee guida ed indirizzi metodologici", 2014.
- [13] G. Jia, G. Torri e L. Magro, «Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β ,» *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 100, pp. 941-949, 2009.
- [14] A. M. Meli, D. Desideri, C. Roselli e L. Feduzi, « ^{210}Po determination in urines of people living in Central Italy,» *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 100, pp. 84-88, 2009.
- [15] G. Jia, M. Belli, M. Blasi, A. Marchetti, S. Rosamilia e U. Sansone, «Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in mineral and biological environmental samples,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 247, pp. 491-499, 2000.
- [16] G. Jia, M. Belli, U. Sansone, S. Rosamilia e M. Blasi, « ^{210}Pb and ^{210}Po concentrations in the Venice lagoon ecosystem (Italy) and the potential radiological impact to the local public and environment,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 256, pp. 513-528, 2003.
- [17] G. Jia, G. Torri e L. Magro, «The fate of the main naturally occurring radionuclides in mussels (*Mytilus Edulis*) and their radiological impact on human beings,» *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 192, pp. 1-21, 2020.
- [18] G. Jia, G. Torri, D. Centioli e L. Magro, «A radiological survey and the impact of the elevated concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po released from the iron- and steel-making plant ILVA Taranto (Italy) on the environment and the public,» *Environmental Science: Processes Impacts*, vol. 15, pp. 677-689, 2013.
- [19] G. Jia, «The radiological impact of ^{210}Pb and ^{210}Po released from the iron- and steel-making plant ILVA in Taranto (Italy) on the environment and the public,» *Journal of Chemistry*, vol. 2013, p. 19, 2013.
- [20] G. Jia, «Simultaneous determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in solid samples: A new method for ^{210}Pb determination,» *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 137, pp. 12-17, 2018.
- [21] IAEA, «Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements,» IAEA-TECDOC-1360, Vienna, 2003.
- [22] J.-A. Sanchez-Cabeza, P. Masqué e I. Ani-Ragolta, « ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 227, pp. 19-22, 1998.

- [23] G. Jia e G. Torri, «Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in soil or rock samples containing refractory matrices,» *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, pp. 1-8, 2007.
- [24] C.-K. Kim, P. Martin e A. Fajgelj, «Quantification of measurement uncertainty in the sequential determination of ^{210}Pb and ^{210}Po by liquid scintillation counting and alpha-particle spectrometry,» *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 13 (12), pp. 691-702, 2008.

Copyright

Riproduzione vietata. Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte del presente documento può essere riprodotta o diffusa con un mezzo qualsiasi, fotocopie, microfilm o altro, senza il consenso scritto dell'UNI.