CHIMICA & TECNOLOGIA



Geraldo Capannesi^a, Alberto Rosada^a, Pasquale Avino^b ^aDipartimento Tecnologie Fisiche Nuovi Materiali ENEA, Roma ^bDIPIA-ISPESL, Roma pasquale.avino@ispesl.it

IMPUREZZE IN PIOMBO METALLURGICO MEDIANTE INAA

Sono riportati i risultati di una determinazione di elementi a livello di ultra-traccia in campioni di piombo metallurgico. Per raggiungere alta sensibilità, buona precisione ed accuratezza è stata impiegata l'analisi strumentale per attivazione e sono stati determinati, dopo separazione radiochimica ed utilizzando un sistema di conteggio in anti-coincidenza, Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn.

egli ultimi trent'anni la crescente necessità di migliorare la qualità del dato analitico in differenti campi ha richiesto un elevato sforzo dal punto di vista analitico-metodologico. Un settore fortemente interessato da questa problematica è quello industriale, dove è cresciuta la necessità di studiare la composizione e le caratteristiche chimiche dei materiali rispetto a possibili e diversi gradi di purezza dei prodotti stessi. In particolare, uno dei settori industriali dove la possibilità di disporre di metodologie analitiche altamente sensibili per la determinazione di impurezze a livelli di ultra-traccia è essenziale, è il settore metallurgico per la produzione di piombo, che tuttora rappresenta il componente principale in diverse applicazioni quali, ad esempio, la produzione di accumulatori e di pigmenti colorati per l'industria delle vernici, la preparazione di leghe antifrizione con l'antimonio, la protezione dalle radiazioni ionizzanti per mezzo di mattoni e di vetri al piombo e la fabbricazione di munizioni da caccia e da guerra in lega con l'antimonio.

Il piombo (circa 10⁻³% della crosta terrestre) è presente in natura soprattutto sotto forma di PbS (galena) o di minerale, cerussite (PbCO₃) e anglesite (PbSO₄). Dal punto di vista industriale, sebbene i costi della raffinazione elettrolitica del piombo siano minori e risulti complesso il processo di riduzione della galena anche per la presenza di consistenti impurezze di Sb, oltre che di Ag, As ecc., tuttora una gran parte del piombo viene prodotta per via metallurgica.

La preparazione metallurgica industriale del piombo parte dalla galena fino

ad ottenere Pb al 99,99%, dopo una lunga e complessa serie di operazioni e raffinazioni che prevedono essenzialmente due passaggi: riduzione di PbS tramite arrostimento all'aria con formazione di PbO e PbSO₄ e riduzione a Pb di PbO e PbSO₄ con PbS in assenza di aria. Ulteriore raffinazione è conseguita attraverso il processo elettrolitico/termico [1], qualora il contenuto di bismuto nel prodotto ottenuto sia basso [2]. In entrambi i casi si separa dapprima il rame per liquefazione e schiumatura, portando il piombo non raffinato ad una temperatura leggermente superiore a quella di fusione e asportando il rame residuo.

In questo contesto la valutazione della presenza di impurezze nei campioni di piombo (0,01%) diventa fondamentale nei controlli di qualità e di processo negli impianti di produzione e di raffinazione metallurgica.

In questo lavoro sono riportati e discussi i risultati di uno studio sulla determinazione di impurezze a livello di traccia (μ g g⁻¹) ed ultra-traccia (ng g⁻¹) di elementi quali Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn, in due campioni di piombo metallurgico quali 1) Piombo Raffinato Termicamente (TRL) e 2) Piombo Raffinato Elettroliticamente (ERL).

Lo scopo principale degli autori è stato quello, adottando una metodologia analitica appropriata, di raggiungere alta sensibilità ed eccellente accuratezza per elementi a concentrazione molto bassa, laddove l'applicazione di tecniche analitiche tradizionali (elettrochimiche, spettroscopiche e cromatografiche) comporta alti errori associati alle misure ed un'elevata incertezza. A questo scopo è stata utilizzata l'Analisi per Attivazione Neu-

CHIMICA & TECNOLOGIA

Tab. 1 - Schema o reattore (LS: Lazy irraggiamento (g:	a dei cicli di irraggiamento di ciascun campione analizzato. Canale di irraggiamento nel zy Susan, Φ =2,60x10 ¹² n cm ² s ⁻¹ ; CC: Canale Centrale, Φ =2,68x10 ¹³ n cm ² s ⁻¹); tempo di g: giorno; o: ora); tipo di misura e relativo metodo; elementi determinati (*: ¹²⁴ Sb; **: ¹²² Sb)				
Ciclo di irraggiamento	Canale	Tempo irraggiamento	Misura	Metodo di misura	Elementi determinati
TRL					
1	LS	6 o	Diretta	Coinc.	As, Cd, Sb*
2	LS	100 o	Diretta	Coinc.	Ag, Sb**
3	LS	6 o	Metodo aggiunte	Coinc.	Ag, As, Cd
4	CC	10 g	Sep. Radiochimica	Anti-Coinc.	Ni, Te, Sn, Zn
ERL					
1	LS	6 o	Diretta	Coinc.	As, Cd, Sb*
2	LS	100 o	Diretta	Coinc.	Ag, Sb**
3	LS	6 o	Metodo aggiunte	Coinc.	Ag, As, Cd
4	CC	10 g	Sep. Radiochimica	Anti-Coinc.	Ni, Te, Sn, Zn

Tab. 2 - Dati delle reazioni nucleari, energia (keV) delle righe, tempo di dimezzamento (t½, g: giorno), limite di rivelabilità (LOD, ng) e sensibilità (stimata libera da interferenze, ng) di ciascun elemento analizzato. LS: Lazy Susan; CC: Canale Centrale; a) sensibilità (ng) calcolata con un sistema in coincidenza; b) sensibilità (ng) lcolata con un sistema in anti-coincidenza dopo separazione radiochimica

Elemento	Reazione nucleare	Energia (keV)	t½ (g)	LOD (ng)	LS	Sensibilità (ng) CCª	ССь
Ag	¹⁰⁹ Ag(n,γ) ^{110m} Ag	657,7 884,8	249,9	6	0,1		
As	⁷⁵ As(n,γ) ⁷⁶ As	559,1	1,096	0,5	5		
Cd	¹¹⁴ Cd(n,γ) ¹¹⁵ Cd	336,3	2,224	30	500		
Ni	⁵⁸ Ni(n,p) ⁵⁸ Co	810,7	70,8	9	1000	100	5
Sb	¹²¹ Sb(n,γ) ¹²² Sb ¹²³ Sb(n,γ) ¹²⁴ Sb	564,0 1690,7	2,70 609	10	10 300		
Sn	¹¹² Sn(n,γ) ¹¹³ Sn	391,7	115,1	1,5	1000	100	1
Те	¹²² Te(n,γ) ¹²³ mTe ¹³⁰ Te(n,γ,β-) ¹³¹ I	159,0 364,5	119,7 8,04	3	500	50	2
Zn	⁶⁴ Zn(n,γ) ⁶⁵ Zn	1115,5	243,8	2	200	100	3

tronica (AAN) per le sue caratteristiche analitiche: metodo assoluto, tecnica multielementare, nessuna preparazione o pre-trattamento chimico del campione, alta sensibilità e basso limite di rivelabilità per molti elementi (tra 10⁻⁵ e 10⁻¹² g) e tecnica non distruttiva [3, 4]. Infine, è da sottolineare come la AAN sia una delle tecniche analitiche più utilizzate nel mondo per le procedure di certificazione di materiali di diversa natura e/o matrice.

Parte sperimentale

Preparazione dei campioni

Due diversi tipi di piombo sono stati irraggiati: 1) un campione di piombo raffinato termicamente (TRL) ed 2) un campione di piombo raffinato elettroliticamente (ERL).

Aliquote di circa 1 g di campione in "grani" (diametro compreso tra 2 e 3 mm) di ciascun piombo sono state direttamente pesate su bilancia analitica (mod. AE160, Mettler Instrumente AG, Svizzera) in contenitori di guarzo ultra-puro e di politene ad alto grado di purezza ("nuclear grade", Kartell, Milano, Italia).

Irraggiamento neutronico

L'irraggiamento, avvenuto presso il reattore Triga Mark II del C.R. Casaccia-ENEA, è stato mirato ad ottenere il maggior numero di informazioni possibili: nella rastrelliera girevole (Lazy Susan) del reattore con un flusso neutronico di 2,6x1012 n s-1 cm-2 ed un tempo di irraggiamento di 100 ore, è stato ottenuto un flusso integrato totale di 9,36x1017 n cm-2 mentre nel canale centrale con un flusso neutronico di 2,68x1013 n s⁻¹ cm⁻² ed un tempo di irraggiamento di 200 ore si è raggiunto un flusso integrato totale di 2x10¹⁹ n cm⁻² (Tab. 1). In guesta maniera sono stati determinati Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn. Per determinare la depressione del flusso neutronico causata dall'elevata densità del piombo (11,343 g m-3) e poter quindi calcolare gli adeguati fattori di correzione da applicare, quantità note di elementi da determinare (1 mg di Ag, As, Cd, Sn, Zn e 0,25 mg di Sb) sono state irraggiate senza e con differenti spessori di piombo (0,5, 1,0 e 1,5 mm).

Tutte le misure sono state eseguite confrontando le quantità dei 7 elementi nei campioni di piombo con standard primari di Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn (Carlo Erba, Milano, Italia) ottenuti per diluizione con acqua deionizzata ultra-pura (Milli Q4, Millipore Co., MA. USA).

Misure in coincidenza ed anti-coincidenza

La Tab. 1 riporta lo schema dei cicli di irraggiamento dei campioni (circa 10 campioni per ciclo per un totale di 82 campioni analizzati).

Il sistema di misura in coincidenza è formato da un rivelatore al germanio iperpuro (HPGe) (EG&G Ortec, Oak Ridge, TN, USA) (efficienza 23%; risoluzione 1,70 keV

a 1332,5 keV, riga del 60Co). I tempi di decadimento (e di misura) sono stati scelti in base all'attività, alle caratteristiche radiochimiche ed al tempo di dimezzamento dei radionuclidi gamma-emittenti (Tab. 2) [5]: 90 giorni per ^{110m}Ag (10 ore), 4 giorni per ⁷⁶As (15-50 min), 4 giorni per ¹¹⁵Cd (2 ore), 6 giorni per ¹²²Sb (50 min), 30 giorni per ¹²⁴Sb (5 ore.), 90 giorni per ¹¹³Sn (10 ore), 90 giorni per 65Zn (10 ore).

Misure in anti-coincidenza sono state effettuate con un sistema costituito da un rivelatore a Nal accoppiato con un rivelatore al HPGe: in guesto modo è stato possibile determinare elementi a livelli di ultra-traccia direttamente sul campione irraggiato [6]. In particolare, il sistema anti-Compton utilizzato ha una risoluzione pari a 1,68 keV a 1332,5 keV e rapporto picco/Compton di 57:1 a 1332,5 keV (Fig. 1) con efficienza relativa pari a



Fig. 1 - Fotografia del sistema anti-Compton incluso il rivelatore a Nal



21,7% ed è costituito da un monocristallo anulare di Nal(TI) (Bicron, Newbury, OH, USA; 12 pollicix12 pollici; efficienza 9,5% per il ¹³⁷Cs) con un foro passante in cui si inseriscono. dall'alto. un secondo cristallo di Nal(TI) (Bicron; diametro 3x3 pollici; efficienza 7,5% per il ¹³⁷Cs) e, dal basso, il rivelatore HPGe (EG&G Ortec) [7]. Il cristallo anulare di Nal(TI) è, a sua volta, collegato a 6 fotomoltiplicatori posti lateralmente per la rivelazione degli eventi di scintillazione; analogamente, il cristallo posizionato in alto è collegato ad un identico fotomoltiplicatore. Il campione viene inserito all'interno di un portacampione collocato tra i due rivelatori, HPGe e Nal(TI) superiore. Sono state esequite due serie di conteggi: nella prima serie sono stati misurati 58Co(Ni) e 113Sn dopo 30 giorni di decadimento per 200 minuti, mentre nella seconda

^{123m}Te e ⁶⁵Zn dopo 90 giorni di decadimento per 3.000 minuti.

Inoltre, la determinazione di Sn e Te nei campioni TRL e LAI è stata preceduta dalla separazione radiochimica dei principali radionuclidi interferenti. In Tab. 2 sono riportati i dati nucleari, limiti di rivelabilità (LOD) e sensibilità per gli elementi studiati. I LOD e le sensibilità sono stati studiati tramite misure in coincidenza per Ag, As, Cd e Sb e tramite misure in anti-coincidenza dopo separazione radiochimica per Ni, Sn, Te e Zn per spingere la metodologia analitica a valori molto bassi (ng/g) [8].

Separazione radiochimica

Il processo di separazione radiochimica (Fig. 2) è stato messo a punto per determinare Ni, Sn, Te e Zn e per evitare interferenze ed effetti matrice. Nel campione TRL, l'argento è presente a livello di 15,3 \pm 0,4 μ g g⁻¹ cioè 1.000 volte maggiore di Sn e Te e di conseguenza le sue righe di energia ed il relativo Compton interferiscono con le righe dello Sn e del Te. Inoltre, la reazione ${}^{109}Ag(n,\gamma){}^{110m}Ag$ è favorita rispetto alle reazioni ${}^{112}Sn(n,\gamma){}^{113}Sn$ e 122Te(n,y)123mTe a causa dell'abbondanza isotopica e della sezione di cattura neutronica dell'109Ag. Infine, il radionuclide 110mAg possiede righe gamma ad alta intensità ed un tempo di dimezzamento (253 giorni) superiore a quelli dello ¹¹³Sn (115,1 giorni) e del ^{123m}Te (119,7 giorni). Per queste ragioni è stato necessario realizzare una separazione radiochimica dell'110mAg, principale radionuclide interferente, e del Pb, costituente della matrice, per determinare Sn e Te con alta precisione ed accuratezza nei campioni TRL ed ERL [9].

Ogni campione irraggiato è stato disciolto in HNO₃ (diluito 1+1) ed alcune gocce di HF_{conc} in un beaker di teflon a 70-80 °C fino ad ottenere una soluzione limpida. Dopo aggiunta di una soluzione carrier di Ag, per avere una precipitazione quantitativa dello stesso, e una di Sn, per evitare la coprecipitazione di ¹¹³Sn con Ag, è stato addizionato HCI_{conc} per precipi-

tare AgCl e PbCl₂. I successivi processi di digestione a 35-40 °C e raffreddamento hanno permesso una precipitazione quantitativa; dopo filtrazione. la soluzione è stata portata a volume di 50 mL per misurare direttamente ¹¹³Sn e ^{123m}Te.

Risultati e discussione

Interferenze spettrali e fenomeni di assorbimento

Uno dei problemi della AAN è costituito dalle interferenze spettrali. In particolare, nel caso del presente lavoro, si è dovuta valutare con attenzione l'interferenza della riga di emissione del 122Sb a 564,0 keV sulla riga di emissione del 76As a 559,1 keV. Infatti, sebbene le loro righe siano ben risolte, tuttavia nel caso di emissione gamma nettamente prevalente da parte di uno dei due radionuclidi, possono essere commessi errori a causa della sovrapposizione delle code delle righe di emissione sovrastimando la misura del ¹²²Sb (artefatti positivi) e sottostimando la misura del ⁷⁶As (artefatti negativi). Per evitare guesto importante problema nello studio delle impurezze in un campione metallurgico, standard puri di As e Sb, miscelati in rapporti quantitativi variabili, sono stati irraggiati e misurati per controllare il grado di interferenza sistematica a carico delle righe emesse (Fig. 3): per rapporti As/Sb maggiori di 1 non si evidenziano differenze significative nel calcolo delle attività (eccetto l'errore associato alla determinazione), mentre per valori del rapporto inferiori è necessario applicare un fattore di correzione dato dall'equazione $y=3,198\ln(x)+92,6$.

Un'ulteriore problematica affrontata ha riguardato l'influenza della densità del campione sull'assorbimento dei neutroni durante l'irraggiamento e dei fotoni gamma durante le misure effettuate sui campioni non sottoposti ad alcun trattamento. Considerando che i parametri in gioco (i.e., flusso, sezione d'urto, densità, spessore) [10] sono soggetti ad un'incertezza statistica, si è preferito valutarli in modo sperimentale per una maggiore precisione evidenziando come la matrice piombo non interferisca con il fascio neutronico per gli spessori considerati. Nel caso dell'assorbimento dei fotoni gamma durante le misure, è stata effettuata una valutazione della sua rilevanza tramite la valutazione dello spessore virtuale dei campioni studiando sia il rapporto delle attività delle righe gamma del 124Sb (602 keV e 1691 keV), sia il rapporto delle attività delle righe gamma del ^{110m}Ag (657



Fig. 3 - Stima dell'interferenza spettrale tra ¹²²Sb (564,2 keV) e ⁷⁶As (559,1 keV). Condizioni sperimentali: posizione irraggiamento: rastrelliera girevole (Lazy Susan); flusso= 2,6x10¹² n cm^{-2 -1}; fluenza= 7,49x10¹⁶ n cm⁻²; tempo di irraggiamento: 8 ore

keV, 764 keV, 884

keV, 937 keV e

1384 keV) come

Sono state inoltre

eseguite misure a

diverse energie (tra

100-2.000 keV) con

schermi costituiti da

lamine di piombo di

spessore noto per

determinare le cur-

ve di assorbimento

gamma dei radio-

nuclidi (Fig. 5) ed

mostrato in Fig. 4.

CHIMICA & TECNOLOGIA

infine, dall'interpolazione dei rapporti ottenuti per mezzo dei campioni e degli standard con le curve sperimentali, è stato ricavato il coefficiente di correzione per l'autoassorbimento. Dall'analisi della figura risulta confermato l'aumentare dell'assorbimento gamma con il diminuire dell'energia dei fotoni emessi e con l'aumentare dello spessore.

Infine un'attenzione particolare è stata posta alle determinazioni del Cd e dell'Sb. Infatti, i due radioisotopi presentano righe spettrali a bassa energia (¹¹⁵Cd a 336 keV; ¹²²Sb a 564 keV), dove l'assorbimento legato alla matrice comporta gravi errori associati alla misura (artefatti negativi). Per questo motivo, dall'analisi della Fig. 5 è stato determinato il fattore di correzione per le misure di Cd e Sb: 1,31 e 1,20, rispettivamente.

Misure in coincidenza ed anti-coincidenza

Le Tab. 3 e 4 riportano i livelli di Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn ottenuti rispettivamente da misure in coincidenza ed anti-coicidenza dei campioni TRL e ERL. Nel campione TRL (Tab. 3) sono stati determinati Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn e Te con misure in coincidenza ed anti-coincidenza con differenti gradi di precisione ed accuratezza. In particolare, Ag, Sn e Zn mostrano una buona precisione (<10%) [3] mentre le misure di As (23,2%), Cd (13,3%), Ni (12,2%), Sb (20,0%) e Te (13,4%) evidenziano scarsa precisione. Questa

bassa precisione (alto CV%) è dovuto ai livelli moto bassi di tali elementi nel campione (ng/g), livelli molto vicini al LOD. Riguardo l'accuratezza, è eccellente per Ag (0,00%) e Ni (0,83%) mentre la discrepanza è minore del 20% per Cd (13,3%) e Sb (20,0%). La scarsa accuratezza per il Cd è dovuta essenzialmente al picco di emissione a bassa energia (336 keV) influenzato sia da elevato effetto matrice sia da interferenze spettrali (effetto Compton e bremsstrahlung del Pb) sia da bassa attività specifica. I valori di Sb sono caratterizzati da bassa accuratezza (20,0%) ma buona



Tab. 3 - Pior	nbo Raffinato ⁻	Termicame	nte (TRL) (N: n	umero di mi	sure; *: espr	esso come r	ig g⁻¹)	
			Ele	emento (µg/g)				
Cert.	AG 15,2±0,2	As* <3	Cd 0,36±0,03	Ni* 24,0±12	Sb* 40±15	Sn* <50	Te* <200	Zn* <100
Misure in co	oincidenza							
Misura dire	tta							
N	10	5	12		32	3		
Media	15,3	0,95	0,299		31	5,66		
Dev. St.	0,44	0,22	0,017		3	0,57		
CV%	2,86	23,2	5,69		9,68	0,01		
∆ (%)	0,66		16,7		20,0			
Metodo del	le aggiunte							
N	4		2					
Media	15,1		0,389					
Dev. St.	0,70		0,056					
CV%	4,64		14,4					
Δ (%)	0,66		8,05					
Misure dop	o dissoluzione acida	а						
N								
Media								
Dev. St.								
CV%								
∆ (%)								
Tutti i camp	bioni							
N	14	5	14		32	3		
Media	15,2	095	0,312		31	5,66		
Mediana	15,4	1,00	0,305		31	6,00		
Min	14,4	0,61	0,269		27	5,00		
Max	15,9	1,24	0,440		38	6,00		
Dev. St.	0,50	0,22	0,043		3	0,57		
CV%	3,29	23,2	13,8		9,68	10,1		
Varianza	0,25	0,05	1,89		8,1	0,33		
Δ (%)	0,00		13,3		20,0			
Misure in a	nti-coincidenza							
Misure dop	o separazione radio	chimica						
N				5			4	2
Media				24,2			8,20	18,5
Mediana				23,0			8,10	18,5
Min				22,0			7,10	18,0
Max				29,0			9,40	19,0
Dev. St.				2,95			1,10	0,5
CV%				12,2			13,4	2,70
Varianza				8,7			1,2	
∆ (%)				0,83				

precisione (9,7%): confrontando il valore certificato (40 \pm 15 ng g⁻¹) e quello trovato (31 \pm 3 ng g⁻¹), le determinazioni sono nell'intervallo dell'errore certificato.

Sono stati determinati, con misure in anticoincidenza eseguite direttamente sui campioni, Ni (24,2±2,9 ng g⁻¹) e Zn (18,5±1,6 ng g⁻¹) mentre tramite misure in anticoincidenza precedute da separazione radiochimica dei principali interferenti (Ag e Pb) sono stati determinati Sn (5,7±0,6 ng g⁻¹) e Te (8,2±1,1 ng g⁻¹).



Anche per quanto riguarda lo Sn è stato indicato soltanto un limite di concentrazione (<50 ng g⁻¹) essendo stati presentati due soli risultati discreti: 5,7±0,6 ng g⁻¹ (nostro valore) e 27±3 ng g⁻¹. Per Spark Source Mass Spectrometry (SSMS) è stato stimato un limite di <50 ng g⁻¹.

Il Te ha visto l'accettazione dei risultati di soli tre laboratori: 8,2±1,1 ng g⁻¹ (nostro

				amento (ug/a)			<u> </u>	
				emento (µg/g)				
Cert.	AG 0,05±0,008	As* <2	Cd 0,125±0,012	Ni 0,041±0,006	Sb 0,10±0,02	Sn* <50	Te* <100	Zn <0,1
Misure in c	coincidenza							
Misura dire	etta							
N	30	6	14		67	1		20
Media	0,013	1,44	0,109		0,097	1,7		0,03
Dev. St.	0,002	0,19	0,009		0,008			0,00
CV%	15,3	13,2	8,25		8,25			26,
∆ (%)	13,3		12,8		3,09			
Metodo de	lle aggiunte							
N					3			
Media					0,114			
Dev. St.					0,016			
CV%					13,6			
∆ (%)					14,0			
Misure dop	o dissoluzione acida	3			i			
N								
Media								
Dev. St.								
CV%								
∆ (%)								
Tutti i cam	pioni				· · · ·			
N	30	6	14		70	1		20
Media	0,013	1,44	0,109		0,098	1,7		0,03
Mediana	0,013	1,44	0,109		0,098			0,03
Min	0,010	1,24	0,080		0,083			0,02
Max	0,017	1,64	0,128		0,127			0,05
Dev. St.	0,002	0,19	0,009		0,009			0,00
CV%	15,3	13,2	8,25		9,18			26,
Varianza	0,003	0,03	0,080		0,078			0,5
∆ (%)	13,3		12,8		2,00			
Misure in a	inti-coincidenza							
Misure dop	oo separazione radio	chimica						
N				5			4	
Media				0,042			7,6	
Mediana				0,043			7,4	
Min				0,037			6,7	
Max				0,045			8,8	
Dev. St.				0,003			0,89	
CV%				7,94			11,7	
Varianza				0,011			0,80	
A (%)				2,44				

valore); 141±15 ng g⁻¹ e 83±12 ng g⁻¹; altri quattordici laboratori hanno presentato risultati dispersi tra 100 e 975 ng g⁻¹ e limiti di concentrazione. È stato indicato quindi un limite di concentrazione <200 ng g⁻¹.

Nel caso dello Zn solo tre laboratori hanno presentato dati accettabili; 18,5±0,7 ng g⁻¹; 83±6 ng g⁻¹ e 40±17 ng g⁻¹; altri dieci laboratori hanno presentato limiti di concentrazione e valori discreti compresi tra 327 e 427 ng g⁻¹, alcuni caratterizzati da alte deviazioni standard. È stato pertanto indicato un limite di concentrazione (<100 ng g⁻¹).

Nel campione ERL (Tab. 4) sono stati determinati con misure in coincidenza ed in anticoincidenza Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te and Zn con diversi gradi di precisione ed accuratezza. In particolare, le misure di Ni e Sb risultano altamente accurate (<2,5%) e precise (<9%) mentre le misure di As e Cd mostrano bassa accuratezza (circa 13%); lo Zn è il solo elemento caratterizzato da bassa precisione (23%) dovuta alla sua ridotta sensibilità (200 ng). Dal punto di vista analitico, sono stati determinati per via radiochimica ed in anticoincidenza Te (7,6 ng g⁻¹) e Ni (0,042 µg g⁻¹) ottenendo precisioni (2 σ) pari rispettivamente a ±0,89 ng g⁻¹ (11,7%) e a 0,003 µg g⁻¹ (7,94%).

Per quanto riguarda il Te sono stati accettati i risultati di soli quattro laboratori partecipanti: 7,6±0,9 ng g⁻¹ (nostro valore), 62±2 ng g⁻¹, 77±6 ng g⁻¹ e 27±3 ng g⁻¹. I livelli stimati in via preliminare per SSMS hanno dato come risultati <50 e 6 ng g⁻¹; per il Te è stato quindi indica-

to solo un limite di concentrazione (<100 ng g⁻¹). Per il Ni è stato invece certificato un valore di 0,041±0,006 μ g g⁻¹, ottenuto dai risultati accettati di sei laboratori. Da notare che il nostro dato, 0,042±0,003 μ g g⁻¹ è caratterizzato da una deviazione standard nettamente inferiore rispetto al valore certificato e da una accuratezza molto elevata (2,44%).

Per quanto concerne lo Sn il dato di 1,7±0,4 ng g⁻¹ è stato ottenuto in condizioni sperimentali estreme: sommando gli spettri ottenuti da misure in anticoincidenza di una serie di tre campioni eseguite per la durata di tre giorni ciascuna. La stima eseguita per SSMS ha dato come risultati 30 e <50 ng g⁻¹. È da sottolineare che il nostro dato è l'unico presentato tra i vari laboratori.

Conclusioni

Misure in coincidenza ed anti-coincidenza sono state utilizzate per determinare le impurezze in campioni di piombo metallurgico raffinati per via elettrolitica e termica. La determinazione è risultata molto complessa per la bassa concentrazione degli elementi: la somma di Ag, As, Cd, Ni, Sb, Sn, Te e Zn è minore di 20 ppm per il campione TRL e minore di 0,5 ppm per il campione ERL. L'accoppiamento della procedura di separazione radiochimica e l'effettuazione di misure in coincidenza ed anti-coincidenza ha permesso di superare interferenze ed effetti matrice e di raggiungere alta sensibilità ed elevata accuratezza in un

ampio intervallo di concentrazione (es., Ag e Ni). I dati ottenuti attestano l'elevato intervallo dinamico della metodologia impiegata e la sua versatilità nella determinazione di impurezze in tali campioni a diversa concentrazione.

Bibliografia

- [1] www.ing.unitn.it/~colombo/selenio/ raffinazione%20elettrolitica.htm
- [2] www.chimica-online.it/elementi/piombo.htm
- [3] R. Djingova, I. Kuleff, Trace Metals in the Environment, Elsevier, Amsterdam, 2000, 137.
- [4] P. Avino et al., Prevenzione Oggi, 2007, 3, 15.
- [5] G. Erdtmann, W. Soyka. The Gamma Rays of the Radionuclides. Wiley-VCH, New York, 1988.
- [6] X. Lin et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, 215, 169.
- [7] M. Petra et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 1990, 299, 85.
- [8] M.C. Freitas et al., J. Radioanal. Nuclear Chem., 2008, 276, 149.
- [9] H.M. Badran, T. Sharshar, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 1999, 435, 423.
- [10] R. Stephenson, Introduction to Nuclear Engineering, McGraw-Hill, New York, 1958.