

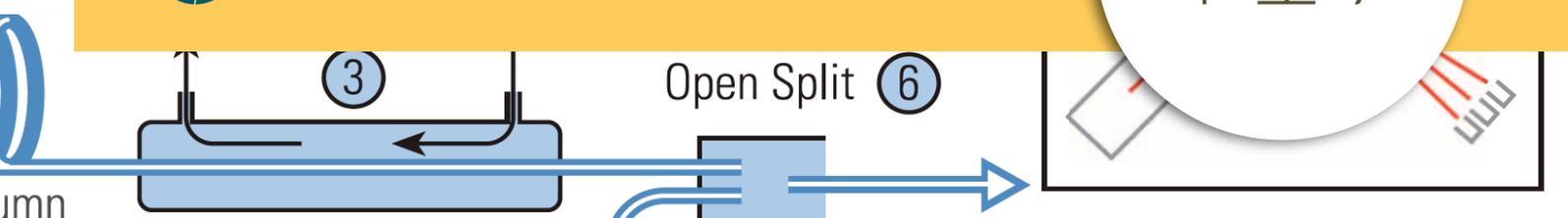
# RAPPORTI TECNICI INGV

## Rigenerazione ago misura Gas Bench (P/N 1137020)



ISTITUTO NAZIONALE DI GEOFISICA E VULCANOLOGIA

417



**Direttore Responsabile**

Valeria DE PAOLA

**Editorial Board**

Luigi CUCCI - Editor in Chief (luigi.cucci@ingv.it)  
Raffaele AZZARO (raffaele.azzaro@ingv.it)  
Christian BIGNAMI (christian.bignami@ingv.it)  
Mario CASTELLANO (mario.castellano@ingv.it)  
Viviana CASTELLI (viviana.castelli@ingv.it)  
Rosa Anna CORSARO (rosanna.corsaro@ingv.it)  
Domenico DI MAURO (domenico.dimauro@ingv.it)  
Mauro DI VITO (mauro.divito@ingv.it)  
Marcello LIOTTA (marcello.liotta@ingv.it)  
Mario MATTIA (mario.mattia@ingv.it)  
Milena MORETTI (milena.moretti@ingv.it)  
Nicola PAGLIUCA (nicola.pagliuca@ingv.it)  
Umberto SCIACCA (umberto.sciacca@ingv.it)  
Alessandro SETTIMI (alessandro.settimi1@istruzione.it)  
Andrea TERTULLIANI (andrea.tertulliani@ingv.it)

**Segreteria di Redazione**

Francesca DI STEFANO - Coordinatore  
Rossella CELI  
Barbara ANGIONI  
Tel. +39 06 51860068  
redazionecec@ingv.it

**REGISTRAZIONE AL TRIBUNALE DI ROMA N.174 | 2014, 23 LUGLIO**

© 2014 INGV Istituto Nazionale  
di Geofisica e Vulcanologia  
Rappresentante legale: Carlo DOGLIONI  
Sede: Via di Vigna Murata, 605 | Roma



ISTITUTO NAZIONALE DI GEOFISICA E VULCANOLOGIA

# RAPPORTI TECNICI INGV

Rigenerazione ago misura Gas Bench  
(P/N 1137020)

*Needle gas bench regeneration (P/N 1137020)*

Ygor Oliveri, Paolo Cosenza

Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo

Accettato 20 settembre 2019 | Accepted 20 September 2019

Come citare | How to cite Oliveri Y., Cosenza P., (2020). Rigenerazione ago misura Gas Bench (P/N 1137020). Rapp. Tec. INGV, 417: 1-16.

In copertina Schema introduzione campione dal GasBench II allo spettrometro | Cover Introduction scheme from the GasBench II to the spectrometer

417



# INDICE

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| <i>Abstract</i>                       | 7  |
| <b>Introduzione</b>                   | 7  |
| <b>1. Gas Bench II</b>                | 8  |
| <b>2. Ago di misura</b>               | 9  |
| <b>3. Metodo di rigenerazione ago</b> | 10 |
| 3.1 Procedura di rigenerazione        | 10 |
| <b>4. Collaudo ago rigenerato</b>     | 12 |
| <b>5. Conclusioni</b>                 | 13 |
| <b>Bibliografia</b>                   | 13 |



## Abstract

*In the following work we propose a method for the regeneration of the sampling needle used in the Thermo Fischer Scientific Gas Bench II, part number 1137020. The introduction of the sample in the measurement system is one of the most important step for the realization of a good isotopic analysis.*

*Today there are some devices in commerce that use special sampling needles, each developed by the manufacturer for its own needs. Almost all needles are connected to an auto sampler to automate sample collection. The auto-sampler is a mechanical arm that amplify the mechanical stresses due to the injection of the needle into the vials. These mechanical stresses can cause the curvature and consequent breaking of the internal capillary of the sampling needle. Frequently the breaking of the capillary lead to the replacement of the whole sampling needle with considerable operating cost.*

*In this paper we propose an alternative method for the regeneration of the sampling needle, which consists in the use of cheap and easy tools.*

## Introduzione

Nel seguente lavoro proponiamo una procedura per la rigenerazione dell'ago di misura impiegato nella periferica Thermo Fischer Scientific Gas Bench II.

L'introduzione del campione nel sistema di misura è il primo passo per la realizzazione di una buona analisi isotopica. Specialmente quando si effettuano determinazioni isotopiche basate sullo scambio isotopico all'equilibrio di un elemento o specie chimica fra una fase liquida ed una fase gassosa, l'utilizzo dell'ago di misura per il prelievo del campione diventa un fattore critico. In quanto una possibile rottura, occlusione o contaminazione atmosferica durante l'introduzione può portare ad imprecisioni analitiche alcune volte molto elevate o nei casi più estremi ad una assenza del picco dell'analita nel cromatogramma.

Oggi in commercio esistono strumenti che utilizzano dei particolari aghi di misura, ognuno sviluppato dalla casa produttrice per le proprie esigenze.

Quasi tutti gli aghi sono connessi ad un auto-campionatore per automatizzare il prelievo del campione. Quest'ultimo essendo un braccio meccanico non fa altro che amplificare le sollecitazioni meccaniche (carichi di punta) dovute all'iniezione dell'ago nella provetta, che in alcuni casi può portare alla curvatura dell'ago e alla conseguente rottura del capillare interno. In più la corrosione da parte di vapori acidi e le occlusioni dovute ai residui di gomma dei setti delle provette deteriorano lo stato fisico dell'ago e ne aumentano l'usura. Malgrado tutte le opere di manutenzione riportate nei manuali, l'estremo deterioramento e la rottura sono fenomeni molto frequenti, comportando regolari sostituzioni con aghi dal costo elevato con conseguente aumento dei costi di esercizio del laboratorio.

Molti tecnici e ricercatori di tutto il mondo discutono in rete attraverso forum specifici (vedi [Isogeochem@list.uvm.edu](mailto:Isogeochem@list.uvm.edu)) possibili metodi per la rigenerazione o riparazione dell'ago, utilizzando in alcuni casi parti non originali rimodulate e adattate con raccordi particolari e sofisticati [Colosi, 2009].

Nel seguente articolo viene proposta una procedura per la rigenerazione dell'ago di misura del Gas Bench II, part number 1137020, utilizzando strumenti facilmente reperibili e dal basso costo.

## 1. Gas Bench II

Il Thermo Fischer Scientific Gas Bench II o più semplicemente il Gas Bench II è una periferica automatizzata per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  in campioni acquosi, gassosi e solidi. Questo strumento viene impiegato per la determinazione  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  e  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  in campioni acquosi tramite tecnica di equilibrizzazione [Andreas and Hairigh, 2008] e [Duhr and Hilkert, 2004] o nella determinazione della composizione isotopica del  $\delta^{13}\text{C}$  del TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon) in acque naturali [Oliveri, 2014] o per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$  di carbonati solidi. Questo sistema di analisi accoppiato a uno spettrometro di massa a flusso continuo (CF-IRMS) permette di determinare composizione isotopiche con un'alta precisione e accuratezza con errori analitici inferiori a 0.1 delta per mille.

Figura 1 GasBench II.

Figure 1 GasBench II.



Il GasBench II, schematizzato in Figura 2, è costituito da un auto-campionatore (CTC-PAL) programmabile per diverse sequenze analitiche (1); un ago di misura per il campionamento del gas (2); due colonne in "Nafion" per la rimozione del vapor d'acqua presente nel campione, poste prima e dopo la colonna cromatografica (3); un loop da 100ul (4); un colonna gas cromatografica posta in una camera termostata per la separazione delle specie gassose (5); un sistema di diluizione del campione regolabile dell'operatore, "open split" (6); un sistema di porte per l'iniezione di tre gas-reference per permettere l'analisi di più elementi (C, O, H, N) (7).

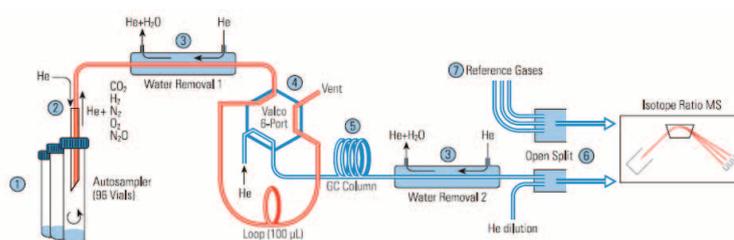


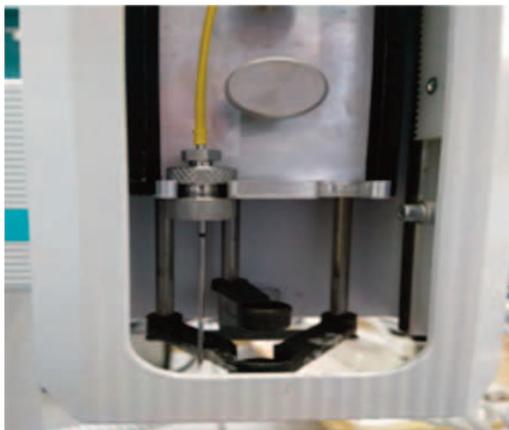
Figura 2 Schema introduzione campione dal GasBench II allo spettrometro.

Figure 2 Introduction scheme from the GasBench II to the spectrometer.

Dallo schema si evince come uno dei punti più sensibili a errori sia il sistema di introduzione del campione tramite ago di misura. Quest'ultimo deve assicurare la corretta introduzione del campione gassoso allo strumento evitando contaminazioni atmosferiche e massimizzando la quantità di analita allo spettrometro al fine di ottenere misure con picchi analitici ripetibili e sopra i limiti di rilevabilità di 1 V.

## 2. Ago di misura

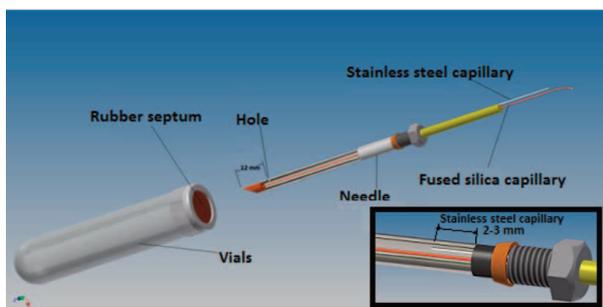
L'ago di misura part number 1137020 è riportato in Figura 3 e 4. Questo piccolo strumento non è altro che una cannula lunga 7 cm realizzata in acciaio inox al cui interno sono ospitati due capillari, uno in acciaio inox ed uno in silicio. A 12 mm dalla punta è posto un foro di circa 0.1 mm di diametro che ha funzione sia di flussaggio che di sfiato. Le miscele gassose impiegate sono generalmente gas inerti come Azoto, Anidride Carbonica, Argon ed Elio.



**Figura 3** Ago misura part number P/N 1137020, connesso al CTC-PAL.

**Figure 3** Sampling needle part number P/N 1137020, connected to CTC-PAL.

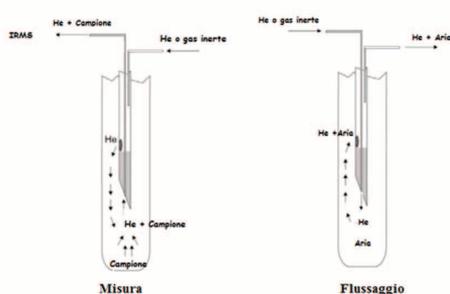
Dalla Figura 4 si può vedere come il capillare di silicio attraversi tutto il corpo della cannula fino ad arrivare alla punta, mentre il capillare di metallo entra nella parte superiore dell'ago solo per 2-3 millimetri. I due capillari sono bloccati all'interno della cannula da uno speciale collante.



**Figura 4** Schema dell'ago di misura e dettaglio della testa dell'ago.

**Figure 4** Sampling needle scheme with the detail of the needle's head.

L'ago di misura viene generalmente impiegato con particolari provette (Exetainer) con il setto in gomma. Dopo l'introduzione dell'ago nella provetta attraverso la perforazione del setto quest'ultimo può avere due funzioni: una di misura e una di flussaggio, vedi Figura 5.



**Figura 5** Misura e flussaggio del campione.

**Figure 5** Sample introduction and flushing.

Durante la misura il capillare di metallo introduce del gas inerte (0.5 ml/min di He) attraverso il foro laterale mandando in pressione la provetta; la miscela in pressione, (He più campione) passa attraverso capillare di silicio e viene portata al sistema di misura.

Al contrario durante il flussaggio il gas inerte viene introdotto all'interno della provetta dal capillare in silicio, mentre il foro laterale ha la funzione di sfiato. Le condizioni di misura o di flussaggio vengono impostate come descritto nel manuale tecnico del Gas Bench II.

### 3. Metodo di rigenerazione ago

Come scritto nel paragrafo introduttivo, uno dei casi più frequenti in cui è necessaria la sostituzione dell'ago di misura riguarda la rottura del capillare interno. Questa rottura avviene per un disallineamento dell'auto campionatore che non centra il setto in gomma durante le operazioni di misura o flussaggio, ma il tappo della provetta con conseguente curvatura dell'ago e rottura del capillare in silicio. La rottura del capillare di silicio, confermata dall'assenza di picchi di campione nel cromatogramma, comporta la sostituzione dell'ago di misura. Può anche verificarsi che la punta dell'ago si sia semplicemente occlusa con frammenti del setto di gomma a causa delle ripetute introduzioni. In questo caso un'attenta ispezione della punta dell'ago tramite una lente d'ingrandimento può evidenziare l'occlusione da parte di frammenti di gomma che possono essere rimossi tramite la punta di uno spillo.

Nel seguente paragrafo viene descritto un metodo per la riparazione di un ago impiegando semplici strumenti come:

- resina epossidica bi-componente,
- un comune accendino,
- della carta abrasiva grana 400 o 600,
- un gel per decapaggio o passivazione,
- della guaina termo restringente.

#### 3.1 Procedura rigenerazione

La procedura rigenerazione dell'ago consiste in due fasi:

Prima fase

1. estrazione del capillare di silicio e di metallo dall'ago,
2. decapaggio o passivazione,
3. riallineamento dell'ago piegato.

Seconda fase

1. Accoppiamento dei capillari,
2. Assemblaggio e incollaggio delle parti.

Nella prima fase sia il capillare di silicio spezzato che il capillare di metallo verranno estratti somministrando del calore tramite una fiamma prodotta da un comune accendino (circa 900° C) in direzione della punta e della testa dell'ago. Il calore verrà fornito fino a bruciare e carbonizzare la resina utilizzata come collante tra i capillari e l'ago. Lo stesso calore dilaterà la guaina gialla protettiva che verrà estratta a mano.

Dopo il riscaldamento il capillare di metallo si staccherà facilmente mentre quello di silicio verrà in parte bruciato. Per eliminare il tratto di capillare residuo all'interno dell'ago sarà impiegata un'anima di metallo di sezione 0.2/0.25 mm. Qualora fosse piegato o deformato, l'ago verrà

riallineato facendo attenzione a non schiacciare le pareti della cannula e ripulito con della carta abrasiva a grana 400 o 600 per eliminare le parti annerite e ripristinare il taglio della punta. Successivamente verrà effettuato un trattamento di decapaggio con un gel apposito (INOX DEK-GEL PLUS), composto da una soluzione di acido fluoridrico in percentuale inferiore al 8%. Il processo consiste nell'immergere tutto l'ago nel gel per un tempo di circa 10 minuti, lavarlo con alcol etilico e infine asciugarlo con della carta da laboratorio. Il trattamento di decapaggio o passivazione sulle parti in acciaio inox ha lo scopo di creare una pellicola esterna di protezione che consente di preservare il materiale dalle corrosioni future.

In Figura 6 viene mostrato l'ago prima e dopo la prima fase. Dopo il ripristino dell'ago si passa alla fase di assemblaggio.



**Figura 6** A sinistra l'ago da riparare; a destra il corpo dell'ago riparato senza i capillari.

*Figure 6* On the left the broken sampling needle; on the right the body of the needle repaired without the capillaries.

Nella seconda fase si procede all'accoppiamento dei due capillari e all'assemblaggio delle parti utilizzando una resina epossidica bi-componente.

Come primo passo si prepara il capillare di silicio da inserire nell'ago utilizzando o il capillare rimanente, se ancora sufficientemente lungo per far muovere liberamente il braccio su tutte le posizioni di misura, o un capillare ex novo (le caratteristiche tecniche sono riportate nel manuale Gas Bench II). Se si utilizza un capillare ex novo la lunghezza del capillare dovrà essere calcolata considerando la lunghezza del capillare di metallo più la lunghezza del corpo dell'ago. Se al contrario si utilizza il capillare di silicio rimanente si consiglia di effettuare una spira sul capillare di metallo fino alla lunghezza adeguata di quest'ultimo al capillare di silicio rimanente.

Prima di iniziare le procedure di incollaggio dei capillari non bisogna dimenticare di inserire la vite in testa all'ago che non potrebbe essere più inserita una volta fissati i capillari.

Una volta regolate le lunghezze dei capillari, il capillare di silicio verrà inserito all'interno dell'ago trattato facendolo uscire per circa 2 cm oltre la punta. A circa metà del capillare uscito (1 cm) verrà applicata una goccia di resina epossidica, precedentemente preparata, che farà da collante tra il capillare e il corpo dell'ago. Successivamente il capillare verrà tirato all'interno con un movimento circolare in maniera tale da far entrare la parte resinata del capillare fino alla punta dell'ago e per non più di 2-3 mm dal punto di contatto resina-punta ago. Dopo questa operazione il capillare uscirà ancora per circa 1 cm dalla punta dell'ago. Oltre che da collante, la resina formerà un film all'interno fra le pareti dell'ago ed il capillare isolando con lo scopo di separare la punta rispetto al foro laterale. In questa fase è importante fare molta attenzione che non venga ostruito il foro laterale con residui di colla.

Una volta trascorso il corretto tempo di asciugatura della resina (15-20 minuti con resina epossidica a rapida essiccazione) viene tagliato il capillare che fuoriesce dalla punta dell'ago e si inserisce il capillare di metallo nella testa dell'ago dallo stesso lato dove è stato estratto, facendo attenzione a non spezzare il capillare in silicio. A tal fine si suggerisce di verificare manualmente l'alloggiamento di entrambi i capillari in testa all'ago prima delle operazioni di incollaggio. Se l'operazione risultasse difficoltosa si consiglia di ovalizzare lievemente la testa dell'ago tramite

una piccola pinza, avendo cura di non schiacciare eccessivamente il foro. Una volta inseriti i due capillari nella testa dell'ago viene aggiunta attorno ad essi una goccia di resina per fissare i capillari al corpo dell'ago e allo stesso tempo sigillarne la testa. Trascorso il tempo di asciugatura si inserisce una guaina di gomma termo restringente di una decina di centimetri a protezione della giunzione di colla e dei capillari. A questo punto l'ago rigenerato è pronto per il collaudo, vedi Figura 7.

**Figura 7** L'ago giallo montato a sinistra nel CTC-PAL è l'ago originale fornito dalla Thermo Scientific, mentre l'ago rigenerato di colore nero è montato a destra.

*Figure 7 The original sampling needle supplied by Thermo Scientific is connected to the left in the CTC-PAL (in yellow), while to the right is connected the regenerated sampling needle (black).*



## 4. Collaudo ago rigenerato

Una volta rigenerato l'ago viene collaudato sia nel flussaggio che nella misura procedendo come di seguito.

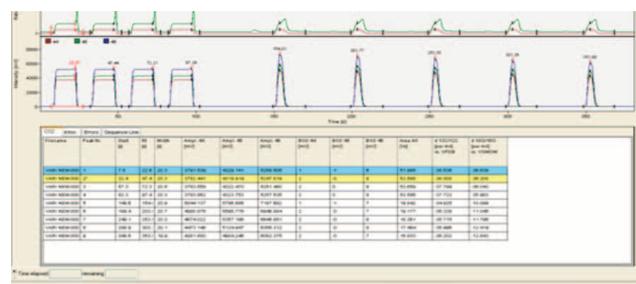
Si monta l'ago rigenerato nel Gas Bench II settandolo per il flussaggio, come descritto nel manuale. Si prende una provetta pulita e ben asciutta con un setto in gomma nuovo e si posiziona nel blocco termostato. Si fa fluire la provetta con una miscela gassosa di CO<sub>2</sub> in He, vedi [Andreas and Hairigh, 2008], controllando il flusso in uscita con un flussometro. Il valore di flusso in uscita misurato deve essere costante e uguale al valore precedentemente impostato dall'operatore nel proprio metodo.

Una volta terminato il flussaggio si esegue un'analisi sul gas contenuto nella provetta. Si prepara lo strumento per la determinazione della composizione isotopica della CO<sub>2</sub> e si eseguono cinque repliche della stessa analisi, verificando che i valori isotopici siano ripetibili tra loro, in linea con l'errore strumentale, e che il picco della CO<sub>2</sub> non venga preceduto dal picco del N<sub>2</sub>O escludendo così la contaminazione atmosferica, come in Figura 8.

L'esito positivo sia del flussaggio che della misura confermano che l'ago rigenerato svolge perfettamente il suo lavoro e non presenta nessuna ostruzione (deposito di colla o sporizia) sia nel foro laterale che nel capillare di silicio. Generalmente un insufficiente valore di flusso in uscita e/o una assenza di picchi nel cromatogramma indicano una *non buona riuscita nell'assemblaggio dell'ago*.

**Figura 8** Cromatogramma CO<sub>2</sub> con un ago rigenerato.

*Figure 8 Chromatogram of CO<sub>2</sub> with a regenerated sampling needle.*



## 5. Conclusioni

La procedura descritta per la rigenerazione dell'ago utilizzato nel Gas Bench II (*part number 1137020*) risulta essere efficace, anche se alcuni passaggi richiedono una certa manualità ed esperienza. Tuttavia, seguendo con cura quanto descritto nel presente lavoro, il metodo permette di riutilizzare vecchi aghi danneggiati ormai inutilizzabili, risparmiando sui costi di manutenzione e gestione della strumentazione.

Rispetto a molti metodi in cui si utilizzano raccordi costosi quello proposto nel seguente lavoro utilizza semplici strumenti facilmente reperibili e dal basso costo con tempi operativi di qualche ora.

## Bibliografia

- Andreas W. H., Hairigh A., (2008). *<sup>18</sup>O-Equilibration on Water, Fruit Juice and Wine Using Thermo Scientific GasBench II*, Thermo Fisher Scientific. Application Note: 30048
- Duhr A. and Hilkert A.W., (2004). *Automated H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O equilibration for δD determination on aqueous sample using Thermo Scientific GasBench II*, Thermo Fisher Scientific. Application Note: 30049
- Oliveri Y., (2014). *Determinazione della composizione isotopica del carbonio inorganico totale disciolto in campioni naturali attraverso tecnica CF-IRMS accoppiata ad un GasBench II*. Collana Rapporti Tecnici INGV
- Colosi M.D., (2009). *Building a sampling needle for a GasBench*. <https://slideplayer.com/slide/4194825/>

# QUADERNI di GEOFISICA

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/it/le-collane-editoriali-ingv/quaderni-di-geofisica.html/>

I QUADERNI DI GEOFISICA (QUAD. GEOFIS.) accolgono lavori, sia in italiano che in inglese, che diano particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari che necessitano di rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. Per questo scopo la pubblicazione on-line è particolarmente utile e fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. Un Editorial Board multidisciplinare ed un accurato processo di peer-review garantiscono i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi. I QUADERNI DI GEOFISICA sono presenti in "Emerging Sources Citation Index" di Clarivate Analytics, e in "Open Access Journals" di Scopus.

QUADERNI DI GEOFISICA (QUAD. GEOFIS.) welcome contributions, in Italian and/or in English, with special emphasis on preliminary elaborations of data, measures, and observations that need rapid and widespread diffusion in the scientific community. The on-line publication is particularly useful for this purpose, and a multidisciplinary Editorial Board with an accurate peer-review process provides the quality standard for the publication of the manuscripts. QUADERNI DI GEOFISICA are present in "Emerging Sources Citation Index" of Clarivate Analytics, and in "Open Access Journals" of Scopus.

# RAPPORTI TECNICI INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/it/le-collane-editoriali-ingv/rapporti-tecnici-ingv.html/>

I RAPPORTI TECNICI INGV (RAPP. TEC. INGV) pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico come manuali, software, applicazioni ed innovazioni di strumentazioni, tecniche di raccolta dati di rilevante interesse tecnico-scientifico. I RAPPORTI TECNICI INGV sono pubblicati esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. Un Editorial Board multidisciplinare ed un accurato processo di peer-review garantiscono i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

RAPPORTI TECNICI INGV (RAPP. TEC. INGV) publish technological contributions (in Italian and/or in English) such as manuals, software, applications and implementations of instruments, and techniques of data collection. RAPPORTI TECNICI INGV are published online to guarantee celerity of diffusion and a prompt access to published data. A multidisciplinary Editorial Board and an accurate peer-review process provide the quality standard for the publication of the contributions.

# MISCELLANEA INGV

ISSN 2039-6651

[http://istituto.ingv.it/it/le-collane-editoriali-ingv/miscellanea-ingv.html](http://istituto.ingv.it/it/le-collane-editoriali-ingv/miscellanea-ingv.html/)

MISCELLANEA INGV (MISC. INGV) favorisce la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV. In particolare, MISCELLANEA INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli, ecc. La pubblicazione è esclusivamente on-line, completamente gratuita e garantisce tempi rapidi e grande diffusione sul web. L'Editorial Board INGV, grazie al suo carattere multidisciplinare, assicura i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi sottomessi.

MISCELLANEA INGV (MISC. INGV) favours the publication of scientific contributions regarding the main activities carried out at INGV. In particular, MISCELLANEA INGV gathers reports of scientific projects, proceedings of meetings, manuals, relevant monographs, collections of articles etc. The journal is published online to guarantee celerity of diffusion on the internet. A multidisciplinary Editorial Board and an accurate peer-review process provide the quality standard for the publication of the contributions.

**Coordinamento editoriale e impaginazione**

Francesca DI STEFANO, Rossella CELI  
Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

**Progetto grafico e impaginazione**

Barbara ANGIONI  
Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

©2020  
Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia  
Via di Vigna Murata, 605  
00143 Roma  
t. +39 06518601

[www.ingv.it](http://www.ingv.it)

