UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN

SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

Studio dell'accuratezza di un sensore colorimetro di pH al variare del tipo di anione disciolto in soluzione acquosa

Study of the accuracy of a pH colorimeter sensor by varying the type of anion dissolved in aqueous solution

Relatore: Prof. Luca Cappellin

Laureando: Enrico Zaghetto

Matricola: 2079866

Anno Accademico 2024/2025

Abstract

Nel lavoro di tesi vengono effettuate misure in linea su campioni reali di acqua sorgiva e di fiume tramite una matrice di sensori colorimetrici. Viene anche valutato il possibile effetto interferente dei diversi sali in essi disciolti. In particolare, essendo il dispositivo basato sulla modulazione della concentrazione di un tensioattivo cationico, è l'anione del sale a svolgere il ruolo di interferente. Particolare attenzione è stata rivolta ai cloruri ed i solfati la cui presenza è, in tale tipo di campioni, piuttosto comune.

Indice

1 Introduzione....5
2 Materiali e metodi....9
2.1 Descrizione dello strumento impiegato....9
2.2 Descrizione del polimero utilizzato....11
2.3 Descrizione degli spazi colore RGB e HSV del sensore....12
2.4 Realizzazione del sensore....15
2.5 Preparazione delle soluzioni tampone per le calibrazioni....17
2.6 Calibrazione del sensore....17
3 Risultati e analisi dei dati....19
3.1 Considerazioni sugli spot....19
3.2 Dati e analisi dei campioni....21
4 Conclusioni....24
5 Bibliografia....26

1 Introduzione

Il monitoraggio del pH è essenziale per garantire la qualità, sicurezza e salubrità dell'acqua, sia essa destinata al consumo umano che all'ambiente. Cambiamenti nel pH possono indicare la presenza di contaminanti chimici o alterazioni ambientali, e aiutano a prevenire danni a lungo termine alla salute umana e agli ecosistemi. In questo contesto, la misura accurata e tempestiva del pH in soluzioni acquose è cruciale per comprendere le proprietà chimiche e biologiche dell'acqua stessa.

La determinazione potenziometrica con un elettrodo di vetro è tradizionalmente il metodo più importante utilizzato per la misurazione del pH; tuttavia esso è caratterizzato da varie limitazioni, come la dipendenza del segnale dalla forza ionica a causa della variazione del potenziale di giunto liquido, gli errori alcalini e acidi, il tempo di risposta lento in soluzioni a bassa conducibilità e a basse temperature, e infine la possibile contaminazione del campione attraverso il setto poroso a causa del KCl in grande concentrazione nell'elettrodo di riferimento. [1]

Questo studio mira a valutare l'accuratezza di un sensore colorimetrico per la misura del pH mediante l'analisi di campioni di acqua sorgiva e fluviale, concentrandosi sugli effetti interferenti causati dalla presenza di vari anioni disciolti, come cloruri e solfati. Questi composti, comunemente presenti nelle acque naturali, possono influenzare l'interazione con il sensore e compromettere la precisione delle rilevazioni. Poiché il dispositivo è basato sulla modulazione della concentrazione di un tensioattivo cationico, gli anioni disciolti assumono un ruolo determinante nell'alterazione dei segnali che vengono registrati.

1 Pastore, A., Badocco, D., Cappellin, L., Tubiana, M. & Pastore, P. Positively Charged Organosilanes Covalently Linked to the Silica Network as Modulating Tools for the Salinity Correction of pH Values Obtained with Colorimetric Sensor Arrays (CSAs). Sensors 24, 417 (2024).

L'obiettivo principale della ricerca è comprendere in che modo i diversi tipi di anioni influiscano sull'affidabilità delle misurazioni del pH, approfondendo le dinamiche delle interferenze che questi sali possono generare in contesti ambientali reali. Si intende inoltre determinare strategie di compensazione per mitigare tali effetti, con il fine di sviluppare metodi di calibrazione più accurati e affidabili per applicazioni sul campo.

Il lavoro si struttura attraverso la raccolta di dati sperimentali e l'analisi del comportamento del sensore in presenza di diverse concentrazioni e tipologie di anioni. In tal modo, si offre un contributo significativo alla comprensione delle potenzialità e dei limiti di questi sensori nell'ambito dell'analisi delle acque naturali.

I sensori colorimetrici, strumenti che si basano sul cambiamento di colore di una soluzione in risposta a variazioni di pH, si sono rivelati particolarmente utili per applicazioni in tempo reale grazie alla loro semplicità e costi contenuti.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi sensori colorimetrici di pH: essi si stanno rivelando di crescente interesse per la loro facile costruzione e il loro sistema di rilevazione basato sui cambiamenti di colore misurati con fotocamere CCD o scanner. Le loro dimensioni e la loro semplicità di realizzazione e di funzionamento permettono di risolvere vari problemi pratici di costi e di portabilità. [1]

Essi sono tuttavia caratterizzati da vari problemi, come ad esempio gli errori dovuti all'acquisizione del segnale: la soluzione, infatti, è interposta tra la fotocamera CCD e il CSA (gas e impurità possono determinare un grande errore nella rilevazione del colore). Si potrebbero inoltre riscontrare effetti di lisciviazione o di irreversibilità dei sensori, oltre a tempi di risposta lenti e a una bassa precisione. [1]

Nel 2022 è stato concesso con successo il brevetto "Colorimetric Sensor Arrays (CSAs)", sviluppato dal gruppo di ricerca di chimica analitica presso l'Università degli Studi di Padova (A. Pastore , D. Badocco, L. Cappellin, P. Pastore). [1]

Il sensore colorimetrico in questione si basa su un polimero (TEOS, tetra-etil-ortosilicato) che funge da supporto su cui viene depositata una matrice di gel e uno o due indicatori acido-base ad essa incorporati. Il tutto è incluso in un dispositivo wireless che comprende una scheda elettronica recante in memoria i profili di calibrazione. [1]

La tecnologia sol-gel impiegata consiste nell'introduzione di una porzione organica nella matrice polimerica in modo da ridurre la lisciviazione dei coloranti intrappolati. [2] Il risultato è una matrice inorganico-organica chiamata OrMoSil, la quale influenza la polarità della superficie del film, la bagnabilità e la stabilità meccanica. [2]

Il segnale analitico si basa su H (hue, tonalità) del modello di colore HSV, che utilizza tonalità (H), saturazione (S) e valore (V) per definire i colori. [1,3] I dati della letteratura indicano H come il parametro più adatto per rilevare i colori da questi dispositivi poiché è stabile, semplice da calcolare, facilmente ottenibile da dispositivi commerciali come scanner e fotocamere digitali. [2]

La scelta migliore dell'indicatore si basa su coloranti che hanno una transizione tra colori complementari. Dove non è possibile, la transizione di colore può essere modificata con l'aggiunta di un secondo colorante al momento della preparazione dei sensori.[2]

È necessario un tensioattivo opportunamente carico, in quanto modificando la sua concentrazione è possibile regolare la pKa apparente dell'indicatore. Questo risultato è

---

2 Pastore, A., Badocco, D. & Pastore, P. Reversible and high accuracy pH colorimetric sensor array based on a single acid-base indicator working in a wide pH interval. Talanta 219, 121251 (2020).

3 https://product.corel.com/help/CorelDRAW/540240626/Main/IT/Doc/wwhelp/wwhimpl/common/html/wwhelp.htm?context=CorelDRAW_Help&file=CorelDRAW-Understanding-color-models.html

garantito da diversi fattori: l'interazione elettrostatica tra i gruppi silanolici della gabbia polimerica, l'interazione tra l'indicatore e il gruppo cationico del tensioattivo e il confinamento della zona lipofila che forma pseudo-micelle. Il controione e la lunghezza della catena alchilica del tensioattivo cationico hanno un importante effetto sulla reversibilità e sull'intervallo di lavoro del sensore. [1]

Impiegando diversi spot con lo stesso indicatore a diverse concentrazioni di tensioattivo (C) è possibile ottenere un'alta e omogenea precisione nell'intero intervallo di lavoro. [1]

L'errore di precisione può essere ridotto aumentando il numero dei sensori e può essere reso più omogeneo selezionando valori di C adeguati, tramite un modello empirico che consente di minimizzare l'errore di precisione del pH con lo stesso numero di punti massimizzando l'efficienza/cm2 . [2]

2 Materiali e metodi

2.1 Descrizione dello strumento impiegato

Il dispositivo utilizzato per la calibrazione dei CSA è costituito da un cilindro con altezza di circa 20 cm, un diametro esterno di circa 6.5 cm e un diametro interno pari a circa 3 cm, allineato al diametro della membrana di nitrocellulosa posta sul fondo. Le membrane, fissate alla parte inferiore di apposite finestre ottiche in plastica, sono progettate per inserirsi alla base dello strumento, che si sigilla tramite un coperchio ad anello avvitabile.

Il corpo centrale dell'apparecchiatura ospita sei led disposti in cerchio per assicurare un'illuminazione uniforme del campione. Il dispositivo è alimentato mediante batteria e comunica i dati raccolti a un computer tramite connessione wireless. All'interno del sistema è integrata una scheda Raspberry Pi Zero 2 W, utile per gestire e registrare le calibrazioni effettuate. Un software dedicato si occupa di campionare in tempo reale le immagini riprese dal dispositivo ed estrarre la coordinata H su un'area di centinaia di pixel. Il valore mediano della coordinata H, calcolato per ogni spot analizzato, viene confrontato con il valore ottenuto in fase di calibrazione, restituendo infine il dato finale del pH ponderato. Il profilo della coordinata H rispetto al pH segue una curva sigmoide, che viene modellata mediante un doppio adattamento Boltzmann (realizzato con MATLAB) per garantire precisione nel risultato.

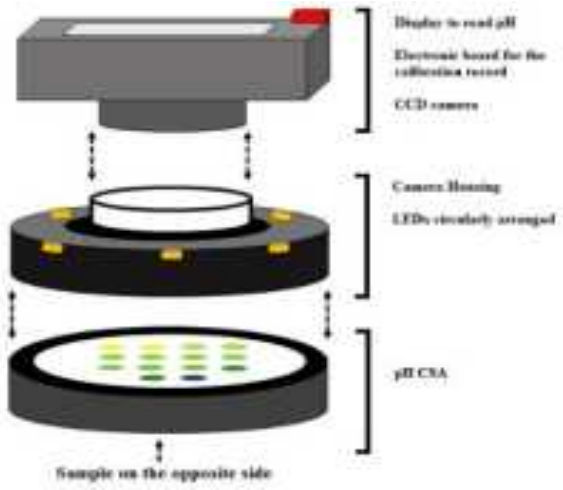

Fig.1. Rappresentazione schematica della cella di misurazione.

Fig.2. Strumento per la determinazione del pH di analiti in soluzione acquosa.

2.2 Descrizione del polimero utilizzato

Il polimero è basato sul TEOS (tetra-etil-ortosilicato) e viene sintetizzato attraverso un processo di idrolisi acida. Una volta ottenuta una soluzione trasparente, si aggiunge il CTApTs, un tensioattivo cationico che contribuisce alla struttura del materiale. La figura 3 offre una rappresentazione schematica del "cage" siliceo della matrice polimerica utilizzata nel sensore.

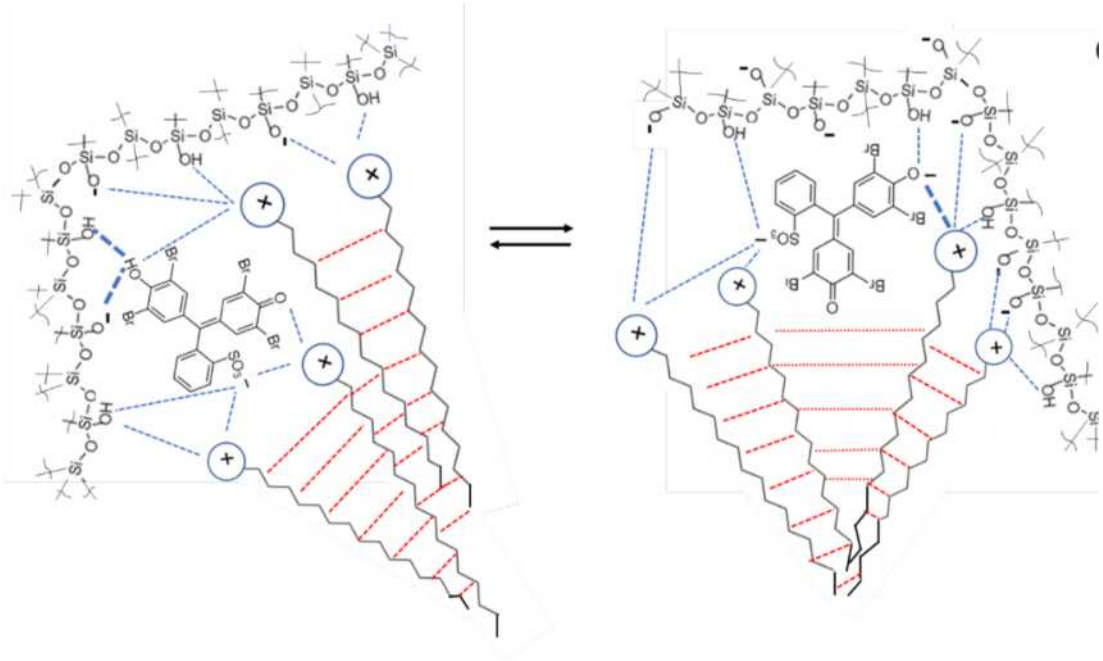

Fig.3. Cage della matrice polimerica a base di OrMoSil.

2.3 Descrizione degli spazi colore RGB e HSV del sensore

Nel modello di colore additivo RGB, ogni colore è rappresentato dalla somma delle tre componenti spettrali relative al rosso, verde e blu. Il modello è basato su un sistema di coordinate cartesiane, mentre il sottospazio di interesse è un cubo di spigolo unitario sui cui vertici sono disposti i colori primari, quelli secondari, il nero (0,0,0) ed il bianco (1,1,1). Sebbene questo modello sia ampiamente utilizzato nel processo di rilevamento colorimetrico per il suo facile funzionamento, la composizione di R, G e B che produce un colore digitalizzato non cambia monotonicamente con lunghezza d'onda spettrale e l'intensità. La difficoltà nel correlare i colori RGB con i cambiamenti spettroscopici può essere risolta usando l'Hue, Saturation and Value color space (HSV) dove per H si intende la tonalità, per S la saturazione e per V l'intensità luminosa. H è associata con la lunghezza d'onda dominante (ossia il colore) della distribuzione spettrale di luce osservata. S indica la misura di purezza relativa di un colore ossia la quantità di luce bianca miscelata con la tonalità H. L'intensità luminosa V è una misura della quantità di luce associata ad una determinata energia spettrale percepita, che può essere modulata da un fattore di proporzionalità. La componente H descrive sempre il valore di un angolo. H assume valori in gradi da 0°, che arbitrariamente è associato al colore primario Rosso, fino a 360°. Le coordinate R, G e B possono essere convertite nella coordinata H tramite le seguenti formule.

Se R= max, H = (G – B) / (max – min) x 60

Se G = max, H = 120 + (B – R) / (max – min) x 60

Se B = max, H = 240 + (R – G) / (max – min) x 60

Se H<0, H = H + 360

Dove max e min sono rispettivamente il valore massimo e quello minimo tra tutte e tre le coordinate RGB. In figura 4 si illustra l'immagine di tre spot dove si enfatizza la robustezza della coordinata H dal punto di vista analitico. Il primo è caratterizzato da una condizione di illuminazione non ottimale. Se osserviamo l'andamento della coordinata R (rosso) al variare del pH si può notare che lo spot 1 presenta un andamento random. Ciò non accade se si utilizza la coordinata H scorporata dal contributo di illuminazione. Infatti, i tre profili sigmoidali in H appaiono perfettamente sovrapponibili per spot diversi aventi la stessa composizione.

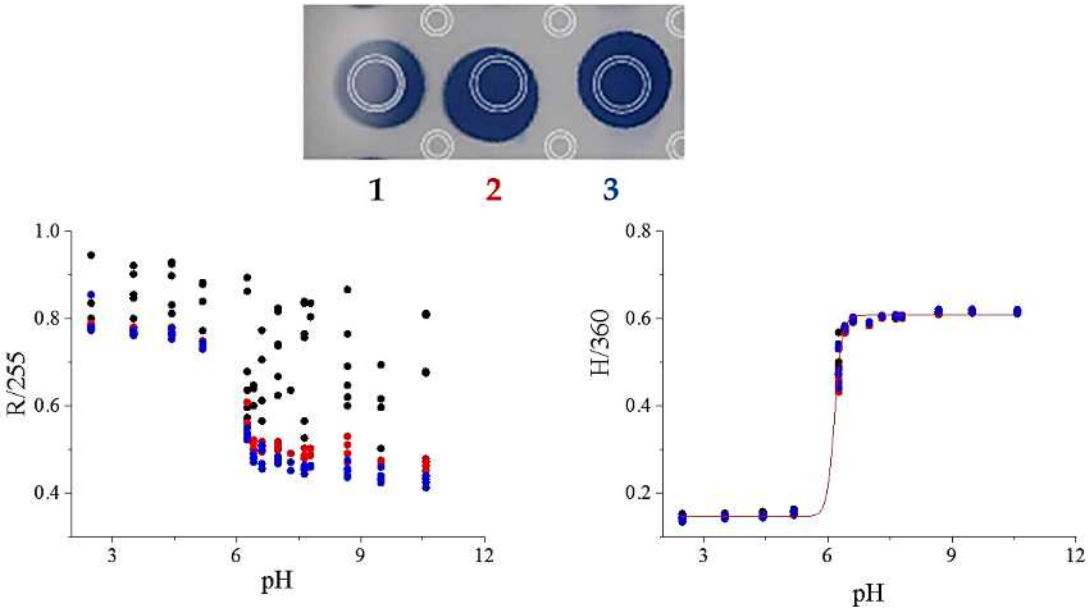

Fig.4. Immagine di spot ripetuti con identica composizione e relativi profili in R (normalizzato per 255) ed H (normalizzato per 360) al variare del pH. La foto degli spot è a pH = 8. Lo spot 1 presenta un riflesso.

Il profilo di H in funzione del pH può essere fittato con la seguente equazione (modello di Boltzmann sigmoidale):

$$H = H_M + \frac{(H_m - H_M)}{1 + e^{4(pH - pH_i)/\Delta pH}}$$

Dove H_M ed H_m sono rispettivamente i valori massimi e minimi di H (plateau acido e basico). ΔpH è l'intervallo di lavoro mentre pH_i è il punto di flesso. Questi parametri possono essere facilmente ottenuti da un fitting con origin. Si dovrà determinare il pH tramite i profili di calibrazione di tre matrici di spot. È possibile che il pH ricada all'interno dell'intervallo di lavoro di più di uno spot. In tal caso bisognerà effettuare una media del valore predetto insieme al calcolo della deviazione standard. In figura 5 si riassumono i dati di fitting del profilo di calibrazione.

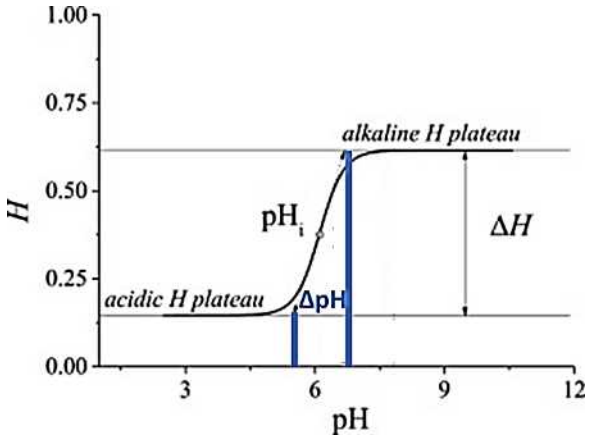

Fig.5. Tipico profilo sigmoidale con relativi parametri di fitting.

2.4 Realizzazione del sensore

La preparazione del sensore ha richiesto quattro fasi:

- la prima è stata l'idrolisi dei precursori con catalisi acida. La soluzione torbida iniziale è diventata limpida dopo 40-45 minuti di agitazione magnetica a temperatura ambiente;
- la seconda fase è stata l'aggiunta del tensioattivo cationico;
- la terza è stata l'agitazione magnetica (30 minuti) seguita dall'aggiunta della soluzione indicatrice di pH al gel sotto agitazione per altri 5 minuti;
- la quarta fase è stata la deposizione dello strato con una barra d'acciaio (base limata con diametro di 1.6 mm) a 20 ± 2 °C.

Il CSA è stato quindi lasciato invecchiare alla stessa temperatura per quasi 3 giorni prima dell'uso. Vetrini in nitrocellulosa sono stati utilizzati come supporti solidi su cui *OrMoSil* è stato depositato.

La misurazione del colore è stata effettuata dopo l'immersione degli spot di rilevamento per 100 s. Gli spot sono stati fotografati ancora bagnati (sono molto reversibili, quindi una procedura di essiccazione non altera il colore). Il colore è stato campionato in una porzione centrale omogenea dello spot (100-120 pixel) e lo sfondo è stato rilevato in un'area esterna vicina allo spot. Sono stati utilizzati programmi appropriati scritti con MATLAB per ottenere i file di dati contenenti le coordinate del colore.

La realizzazzione del sensore richiede diversi passaggi preliminari:

1) Preparazione della soluzione di indicatore: sono stati mescolati 160.0 mg di indicatore verde di bromocresolo (BCG) a 10.10 g di etanolo.

2) Preparazione del gel

TEOS (g)	7.82
Acqua milliq (g)	0.950
HCl (1N) (g)	0.350

3) Preparazione degli spot

La tabella seguente riporta le quantità delle due soluzioni madri, una di gel e l'altra di indicatore, impiegate per la preparazione degli spot. Sono presenti tre tipologie di spot, ciascuna ripetuta due volte. Nel caso del secondo spot, è stata aggiunta una quantità di solvente superiore di circa 0.10 g rispetto agli altri, al fine di analizzare l'effetto sulla preparazione dei profili di calibrazione.

Spot	Gel (g)	Soluzione indicatore (g)	CTApTs (mg)
1	0.5027	0.5991	0
2	0.5132	0.6284	21.3
3	0.5076	0.6089	52.0

Fig.6. Rappresentazione spot a base di verde di bromocresolo.

2.5 Preparazione delle soluzioni tampone per le calibrazioni

Reagenti:

- HCl 1 N, NaOH (maggiore di 99.5 %), acido borico, acido acetico, acido ortofosforico, solfato di sodio, acqua milli-Q e sodio carbonato.

La soluzione ottenuta attraverso l'utilizzo dei reagenti specificati presenta una concentrazione di 0,003 M. Per regolare il pH all'interno dell'intervallo compreso tra 4 e 9, sono stati aggiunti soda o HCl concentrato. Su questa serie di soluzioni tampone è stato effettuato uno studio volto a valutare l'effetto della concentrazione e della tipologia di anione. A tale scopo, sono state aggiunte quantità opportunamente calcolate di NaCl e Na_2SO_4, così da ottenere concentrazioni anioniche pari a 150 ppm e 400 ppm. La misurazione dei valori di pH delle soluzioni tampone è stata eseguita utilizzando un elettrodo a vetro Hanna Instruments HI11310, garantendo precisione e affidabilità nelle rilevazioni.

2.6 Calibrazione del sensore

Il dispositivo viene posizionato all'interno di un cristallizzatore contenente la soluzione tampone, avendo cura di immergere soltanto la base dello strumento. Dopo una breve e delicata agitazione iniziale, lo strumento viene lasciato immerso per un periodo di 10 minuti, allo scopo di garantire il contatto completo degli spot con la soluzione e consentire il cambiamento cromatico degli indicatori del pH. Trascorso il tempo prefissato,

un'immagine degli spot situati sulla superficie superiore della membrana viene acquisita tramite una telecamera e trasmessa al computer attraverso una connessione wireless.

Successivamente, il cristallizzatore viene svuotato del proprio contenuto, risciacquato accuratamente e successivamente riempito con una nuova soluzione tampone.

La conducibilità di ciascuna soluzione tampone utilizzata viene misurata mediante un conduttivimetro, nel caso specifico il modello Hanna Instruments EC/TDS/Salinità - HI2030. L'elaborazione dei dati relativi al colore e alla saturazione di ciascun spot in seguito a ogni acquisizione avviene attraverso MATLAB, e i risultati vengono archiviati su file Excel per successive analisi. In questa configurazione sperimentale, la finestra ottica su cui è fissata la membrana si trova nella parte superiore del dispositivo. Ciò implica che l'introduzione delle soluzioni tampone avvenga direttamente nell'apposito alloggio destinato alla membrana.

3 Risultati e analisi dei dati

3.1 Considerazioni sugli spot

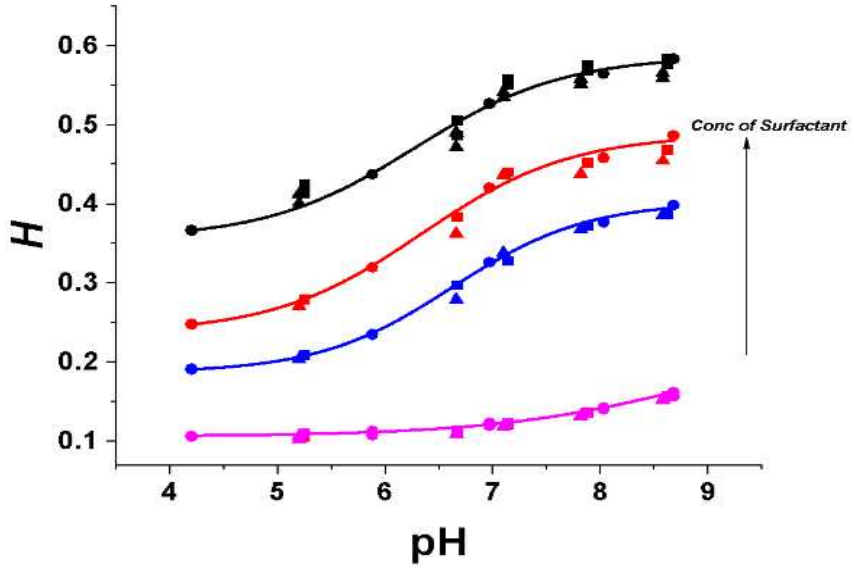

Fig.7. Profilo di H in funzione del pH per gli spot impiegati nella misura degli incogniti.

Nel grafico presentato, è illustrata la variazione della coordinata H in funzione del pH, considerando la concentrazione e la natura dell'anione presente nella soluzione tampone. Dal grafico si notano quattro profili di calibrazione con tre concentrazioni di tensioattivo diverse. Il secondo spot, corrispondente alla curva rossa e blu, presenta due profili di calibrazione a causa di una diversa quantità di solvente, in particolare la curva rossa

presenta una minore quantità di solvente nella preparativa. La curva nera indica quella con la maggiore concentrazione di tensioattivo, quindi presenta una pka apparente più acida. La curva magenta presenta una concentrazione di tensioattivo nulla, infatti il profilo sigmoidale non è all'interno del range di calibrazione perché la deprotonazione è appena iniziata.

Osservando i tre spot, si afferma che i profili rimangono di tipo sigmoidale. Inoltre, la posizione delle curve di calibrazione non subisce modifiche né in funzione della natura dell'anione né al variare della sua concentrazione. Emerge una consistenza generale: la forma del profilo sigmoidale e la posizione della curva di calibrazione permangono invariati indipendentemente dall'anione considerato e dalla sua concentrazione.

I differenti simboli nel grafico indicano le diverse soluzioni analizzate. Nello specifico:

- i quadratini rappresentano la soluzione priva di sali aggiunti, considerata il punto di riferimento (descritta nel paragrafo 2.3);
- i cerchietti individuano la soluzione contenente NaCl a una concentrazione di 400 ppm;
- i triangolini denotano la soluzione di Na2SO4, anch'essa con una concentrazione di 400 ppm.

La considerazione di soluzioni con NaCl e Na2SO4 è motivato dal fatto che il tensioattivo coinvolto possiede una testa polare cationica, il che implica una possibile interferenza con i profili di calibrazione e un eventuale spostamento degli stessi.

Dall'analisi grafica emerge che le modifiche dei profili di calibrazione in relazione al tipo e alla concentrazione dell'anione sono trascurabili. Di conseguenza, è possibile adottare un unico profilo di calibrazione per ciascun spot quando si opera nel range tipico delle acque

sorgive. Il pH può essere misurato direttamente senza necessità di algoritmi per correggerlo.

3.2 Dati e analisi dei campioni

I campioni 1 e 2 sono note acque minerali commerciali.

Il campione fiume è stato prelevato nei pressi del fiume Fiume, corso d'acqua di risorgiva, il quale attraversa un territorio adibito ad agricoltura intensiva e caratterizzato da radi agglomerati urbani. La stazione considerata si trova tra gli abitati di San Lorenzo, Arzene ed Orcenico Superiore. La buona funzionalità del corso d'acqua è dovuta ad una morfologia naturale del tratto considerato, ad una fascia perifluviale continua, assieme ad un regime idrico indisturbato. [4]

Lo stato ecologico nel triennnio 2010-2012 risultava buono da giudizio esperto, non confermato dal risultato degli ultimi monitoraggi effettuati. Il giudizio sufficiente relativo alla fauna ittica porta al mancato raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale per il corpo idrico. [4]

Lo stato chimico risulta sconosciuto visto che non sono stati condotti i monitoraggi nel triennio utilizzato per la classificazione. [4]

Campione	H(spot 1)	H(spot 2)	H(spot 3)	H(spot 4)
Campione 1	0.47	0.35	0.26	0.12
Fiume	0.56	0.44	0.36	0.13
Campione 2	0.43	0.31	0.23	0.11

4 https://www.arpa.fvg.it/documents/3333/06AS2T5_Fiume_Fiume_web.pdf

I valori di H vengono estrapolati dalla foto del sensore acquisita dopo l'immersione nel campione per 5 minuti. Il numero riportato corrisponde ad una mediana dei valori di H di circa 1000 pixels all'interno di ciascuno spot.
Questo valore mediano ottenuto per ogni singolo spot viene poi confrontato con l'equazione del fitting sigmoidale ottenuto dalla calibrazione effettuata in precedenza.

Campione	pH metro	pH (spot 1)	pH (spot 2)	pH (spot 3)	pH (spot 4)	pH CSA
Campione 1	6.33	6.23	6.24	6.31	6.44	6.28
Fiume	7.51	7.44	7.55	7.64	7.88	7.60
Campione 2	5.78	5.79	5.77	5.89	6.44	5.84

Ogni spot legge un pH. Il pH totale del CSA è la media pesata di ogni singolo spot. Non tutti gli spot contribuiscono allo stesso modo. Il peso dello spot è dato dalla pendenza della curva di calibrazione in corrispondenza del pH considerato. Per questo motivo gli spot tendenti al giallo (H= 0.10-0.15) e quelli al blu (H = 0.55-0.60) saranno meno influenti di quelli verdi. In quelli verdi infatti la pendenza della curva di calibrazione è maggiore ed il loro peso sarà più elevato.
Si conclude inoltre che i valori di pH determinati tramite elettrodo a vetro risultano comparabili a quelli ottenuti mediante il sensore colorimetrico sviluppato. Pertanto, questo sensore rappresenta un'alternativa innovativa e valida per la misura del pH nelle acque sorgive.

4 Conclusioni

I sistemi CSA basati su sensori specifici devono essere calibrati inizialmente con soluzioni tampone a bassa salinità per garantire misurazioni affidabili, soprattutto in acque sorgive e soluzioni acquose a bassa salinità.

Le analisi sperimentali hanno evidenziato che le misurazioni effettuate mediante CSA sono coerenti rispetto a quelle ottenute con elettrodi di vetro tradizionali. Un tratto distintivo di questo sistema è l'accuratezza e la robustezza della misura, valutate svolgendo le calibrazioni a diverse concentrazioni di sali disciolti. Non solo i profili mantengono la stessa forma ma sono anche nella stessa posizione (stessa pKa apparente) al variare del sale e della sua concentrazione. Questo è di fondamentale importanza perché dei campioni incogniti non si conosce la concentrazione dei sali disciolti ma dato che non c'è differenza nei profili di calibrazione, non serve conoscerla né stimarla tramite sonde di conducibilità. Il problema è che conducibilità e concentrazione sono due cose diverse: a parità di concentrazione di sali disciolti due soluzioni incognite possono avere una conducibilità molto diversa a seconda del tipo di ione. Questo implica un errore non trascurabile in una eventuale correzione del pH tramite sonda di conducibilità.

Il sensore si distingue per caratteristiche quali reversibilità, stabilità e riciclabilità, mentre il processo di produzione risulta economicamente accessibile.

Una particolare attenzione è stata dedicata ai CSA progettati per la misurazione del pH, poiché i metodi potenziometrici convenzionali spesso incontrano limitazioni, tra cui tempi di risposta lunghi, errori alcalini e acidi, nonché instabilità derivante dalla variazione del potenziale della giunzione liquida. È importante sottolineare che molti analiti possono

essere determinati indirettamente osservando le variazioni del pH all'interno del microambiente locale del sensore.

La membrana del CSA offre una stabilità e reversibilità durature, mantenendo queste proprietà per diversi mesi. Inoltre, quando danneggiata, può essere facilmente sostituita grazie a un sistema modulare che consente di avvitarla nuovamente al dispositivo principale.

Le prestazioni analitiche del CSA proposto sono state dimostrate comparabili a quelle degli elettrodi di vetro convenzionali. Un ulteriore punto di forza è rappresentato dalla robustezza del segnale, basato sulla coordinata Hue dello spazio colore HSV. Questa tecnologia, combinata con un tempo di risposta rapido inferiore a un minuto, rende il dispositivo ideale per applicazioni sul campo. La rilevazione diretta del pH di soluzioni acquose può essere effettuata con strumenti comunemente disponibili, come fotocamere commerciali o smartphone, garantendo una maggiore accessibilità e praticità operativa.

5 Bibliografia

Ahmad, N. A.; Heng, L. Y.; Salam, F.; Zaid, M. H. M.; Hanifah, S. A. A Colorimetric pH Sensor Based on Clitoria Sp and Brassica Sp for Monitoring of Food Spoilage Using Chromametry. *Sensors* **2019**, *19 (21)*, 4813.

https://doi.org/10.3390/s19214813

Belyustin, A. A.; Ivanovskaya, I. S. The Glass Electrode and Electrode Properties of Glasses. In *Encyclopedia of Glass Technology, History, and Culture*; Wiley, 2021; pp 609–617.
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9781118801017

Cajlakovic, M.; Lobnik, A.; Werner, T. Stability of New Optical pH Sensing Material Based on Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol) Copolymer. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *455* (2), 207– 213.
https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01598-7

Cantrell, K.; Erenas, M. M.;de Orbe-Payá, I.; Capitán-Vallvey, L. F. Use of the Hue Parameter of the Hue, Saturation,Value Color Space As a Quantitative AnalyticalParameter for Bitonal Optical Sensors. *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, *531–542*.
https://doi.org/10.1021/ac901753c

Capel-Cuevas, S. ; Cuéllar, M.P.; de Orbe-Payá, I.; Pegalajar, M.C.; Capitán-Vallvey, L.F. Full-range optical pH sensor based on imaging techniques. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *681*, *71-81*.

Corsi, M.; Paghi, A.; Mariani, S.; Golinelli, G.; Debrassi, A.; Egri, G.; Leo, G.; Vandini, E.; Vilella, A.; Dähne, L.; Giuliani, D.; Barillaro, G. Bioresorbable Nanostructured Chemical Sensor for Monitoring of pH Level. In *Vivo. Adv. Sci.* **2022**, *9* (22), 2202062.
https://doi.org/10.1002/advs.202202062

Frankær, C. G.; Hussain, K. J.; Rosenberg, M.; Jensen, A.; Laursen, B. W.; Sørensen, T. J. Biocompatible Microporous Organically Modified Silicate Material with Rapid Internal Diffusion of Protons. *ACS Sens.* **2018**, *3* (3), 692– 699.

García-Heras, M.; Gil, C. ; Carmona, N.; Faber, J.; Kromka, K.; Villegas, M.A. Optical behaviour of pH detectors based on sol–gel technology. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *540*, *147-152.*

Hosseini, M.; Heydari, R.; Alimoradi, M. A Novel pH Optical Sensor Using Methyl Orange Based on Triacetylcellulose Membranes as Support. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *128*, 864– 867.

https://product.corel.com/help/CorelDRAW/540240626/Main/IT/Doc/wwhelp/wwhimpl/common/html/wwhelp.htm?context=CorelDRAW_Help&file=CorelDRAW-Understanding-color-models.html

https://www.arpa.fvg.it/documents/3333/06AS2T5_Fiume_Fiume_web.pdf; 4/10/2021.

Illingworth, J. A. A Common Source of Error in pH Measurements. *Biochem. J.* **1981**, *195* (1), 259– 262.
https://doi.org/10.1042/bj1950259

Pastore, A.; Badocco, D.; Cappellin, L.; Pastore,P. Enhancement of the pH measurement of a PVDF-supported colorimetric sensor by tailoring hue changes with the addition of a second dye. *Microchem. J.* **2020**, *154*, 104552.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104552

Pastore, A.; Badocco, D.; Pastore, P. Influence of surfactant chain length, counterion and OrMoSil precursors on reversibility and working interval of pH colorimetric sensors. *Talanta* **2020**, *212*, 120739.
https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120739

Pastore, A.; Badocco, D.; Pastore, P. High Accuracy OrMoSil (Polyvinylidene Fluoride)-Supported Colorimetric Sensor: Novel Approach for the Calculation of the pH Prediction Error. *Talanta* **2020**, *213*, 120840.

Pastore, A.; Badocco, D.; Pastore, P. Kinetic response of pH colorimetric sensors: Role of the cationic surfactant concentration and amount and type of solvent used in the preparation of the sensing spot. *Microchem. J.* **2020**, *157*, 104891.

Pastore, A.; Badocco, D.; Pastore, P. Reversible and high accuracy pH colorimetric sensor array based on a single acid-base indicator working in a wide pH interval. *Talanta* **2020**, *219*, 121251.

Pastore, A.; Badocco, D.; Bogialli, S.; Cappellin, L.; Pastore,P. Behavior of Sulfonephthalein and Azo Dyes as effective pH sensors in Hybrid Materials, *Microchem. J. Part A* **2020**, *160*, 105605.

Pastore, A.; Badocco, D.; Bogialli, S.; Cappellin, L.; Pastore,P. Ph colorimetric sensor arrays: Role of the color space adopted for the calculation of the prediction error. *Sensors* **2020**, *20*, 6036.

Pastore, A.; Badocco, D.; Pastore, P. Determination of the Relevant Equilibrium Constants Working in pH Colorimetric Sensor Arrays (CSAs). *Microchem. J.* **2022**, *177*, 107288.

Pastore, A.; Badocco, D.; Cappellin, L.; Tubiana, M.; Pastore, P. Positively Charged Organosilanes Covalently Linked to the Silica Network as Modulating Tools for the Salinity Correction of pHValues Obtained with Colorimetric Sensor Arrays (CSAs). *Sensors* **2024**, *24*, *417*.

Salis A.; Pinna M. C.; Bilaničová D.; Monduzzi M.; Lo Nostro P.; Ninham B. W. Specific Anion Effects on Glass Electrode pH Measurements of Buffer Solutions: Bulk and Surface Phenomena. J. *Phys. Chem. B* **2006**, *110 (6)*, 2949– 2956.
https://doi.org/10.1021/jp0546296