

## 6: SENSORI OPTO-CHIMICI

---

- Radiazione elettromagnetica
- Spettrofotometria
- Spettro di assorbimento e struttura molecolare
  - Legge di Beer-Lambert
- Fluorescenza
- Colorimetria
- Sensori a fibra ottica

### Sensori chimici a trasduzione ottica

- I metodi ottici costituiscono una importante tecnologia per la analisi chimica:
  - spettro molecolare: UV-Vis-NIR-FIR
    - Ad ogni banda di frequenza corrispondono differenti strutture della materia. La risposta della materia nelle bande del visibile e dell'IR dipende dalle strutture molecolari
- Due modalità di analisi ottica
  - **misura diretta** delle proprietà ottiche dell'analita
    - poche molecole sono "colorate" ma tutte sono "colorate" nell'infrarosso e nell'ultravioletto
  - **misura indiretta**: una molecola indicatore che cambia colore a causa della interazione con l'analita

## Radiazione elettromagnetica

- La radiazione elettromagnetica è la mutua propagazione di campi elettrici e magnetici lontano dalle sorgenti che li creano.
- Classicamente, il campo elettromagnetico è creato da cariche elettriche in moto accelerato. I campi si propagano come onde che trasportano energia e potenza.
- La fisica classica descrive la radiazione elettromagnetica in modo simile alle onde acustiche. Alcuni esperimenti all'inizio del XX secolo contraddicono questa visione. La radiazione elettromagnetica si manifesta con caratteristiche peculiari:
  - Si propaga nel vuoto;
  - La energia totale della radiazione è la somma della energia di tanti oscillatori indipendenti che hanno un comportamento di particelle: **Fotoni**
  - La massa a riposo dei fotoni è nulla
  - La velocità della luce è indipendente dal sistema di riferimento e il suo valore nel vuoto è il limite massimo di velocità permesso.

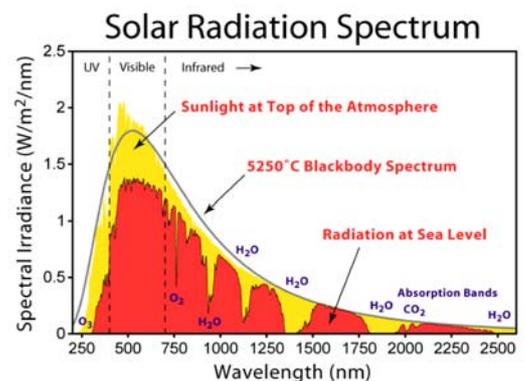
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$c: \text{velocità della luce nel mezzo di propagazione}; c = \frac{1}{\sqrt{\mu \cdot \epsilon}}; c_{\text{vuoto}} = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$$

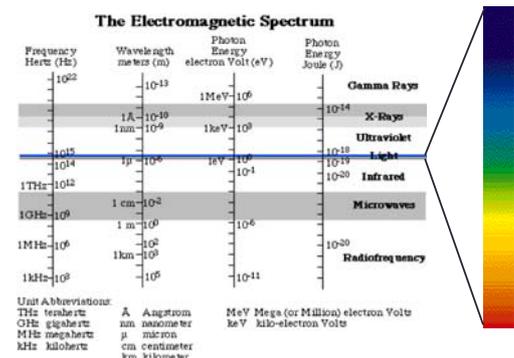
$$h: \text{costante di Planck}; h = 6.26 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

## Spettro elettromagnetico

- La radiazione elettromagnetica è formata da una miscela di fotoni di diversa frequenza.
- La distribuzione in frequenza (spettro) è tipica sia del fenomeno che genera la radiazione che del mezzo che la radiazione attraversa.
- La intensità della radiazione è misurata in potenza per unità di area irradiata e per unità di lunghezza d'onda (o frequenza): [Watt/m<sup>2</sup>nm].
- La potenza totale è l'integrale dello spettro.
- Gli intervalli di frequenze e lunghezze d'onda sono virtualmente infiniti.
- In funzione della energia, i fenomeni che regolano la generazione della radiazione e l'interazione con la materia sono variabili. In particolare, cambia la scala della materia coinvolta nell'interazione con la radiazione.
- **Ad un piccolo intervallo spettrale (con  $\lambda$  tra 400 e 700 nm) corrisponde la radiazione alla quale sono sensibili i recettori della vista. Questo intervallo spettrale è la luce visibile.**

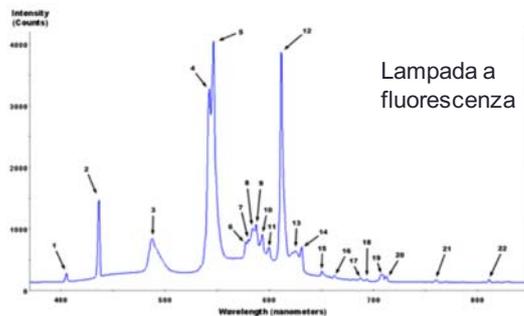
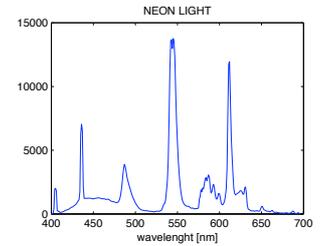
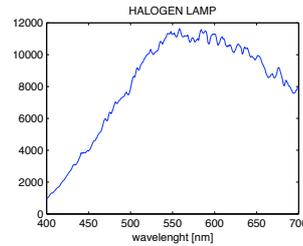
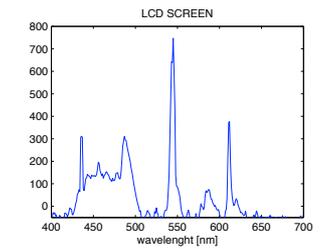
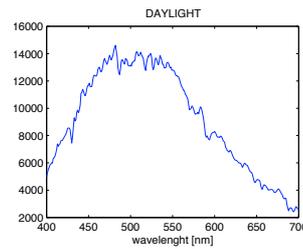


$$\text{Potenza totale: } P = A \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} W_{\lambda} \cdot d\lambda \quad [W]$$



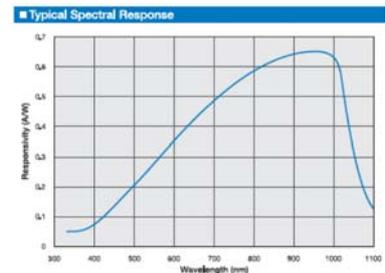
## Sorgenti luminose

- Sorgenti Continue: Spettro di Corpo Nero
  - Luce solare
  - Lampada ad incandescenza
  - Lampada alogena
- Sorgenti Discrete: Righe spettrali, transizioni atomiche o molecolari
  - Lampade a fluorescenza
  - tubi al Neon
  - LED
  - LASER (sorgenti monocromatiche e coerenti)
  - Cromofori molecolari, schermo LCD o fosfori

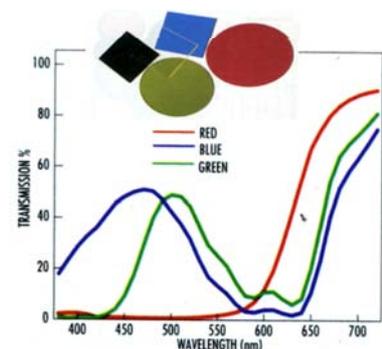


## La misura della radiazione: rivelatori e mezzi di separazione spettrale

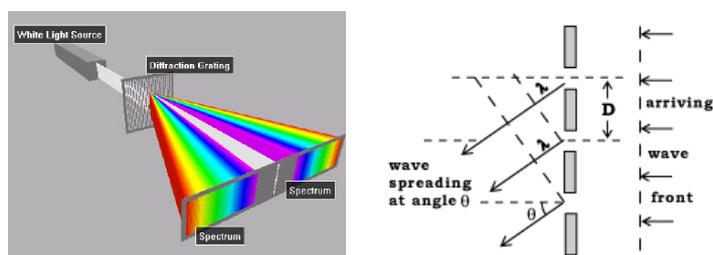
- Rivelatori
  - Fotoconduttori e fotodiodi (UV, visibile, NIR), bolometri (FIR)
- Mezzi di separazione
  - Selezione spettrale
    - Filtri Molecolari: assorbimenti di bande di lunghezze d'onda
    - Filtri Interferometrici: es. Fabry-Perot, cavità risonanti
  - Separazione spettrale
    - Rifrazione: Prisma
    - Diffrazione: reticolo



### Selezione di colore

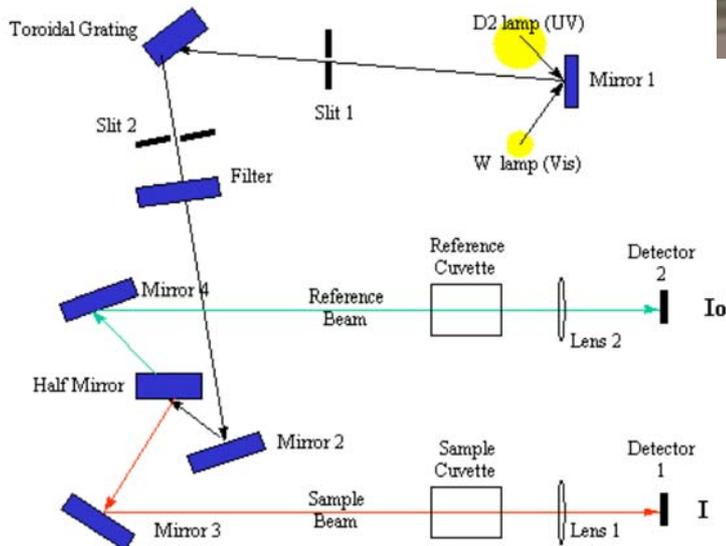
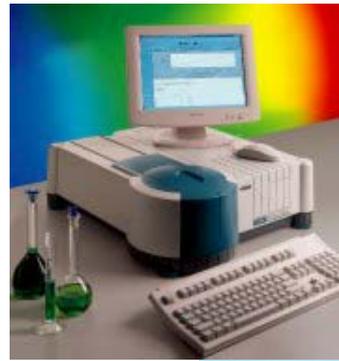


### Reticolo di diffrazione



## Spettrofotometro

- Strumento fondamentale per la misura dello spettro della radiazione e in particolare della risposta spettrale della materia.



## Esempio: spettrofotometro a fibra ottica

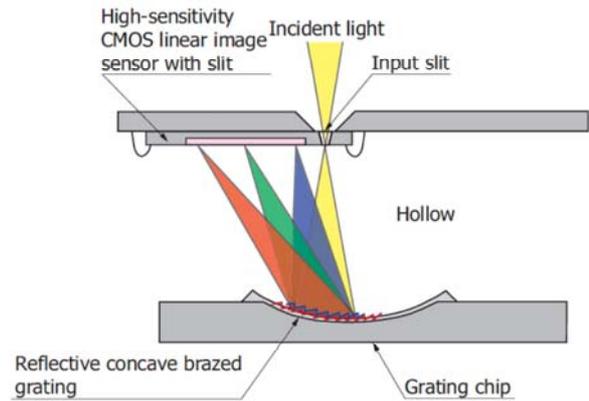
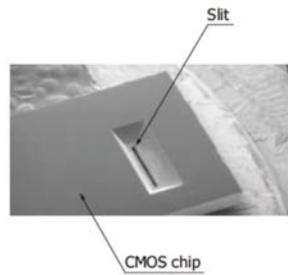
### Ocean Optics HR4000



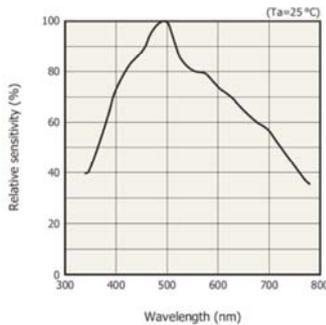
- 1: connettore fibra input
- 2: fenditura ingresso
- 3: filtro UV
- 4: specchio di collimazione
- 5: grating
- 6: specchio di focalizzazione
- 7: lente cilindrica di raccolta
- 8: CCD lineare



## Mini-spettrofotometro Hamamatsu C12666MA



### Spectral response (typical example)



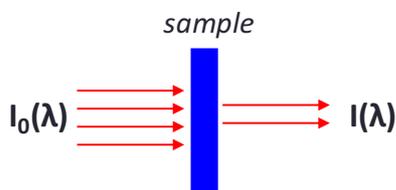
Parameter	Value	Unit
Spectral response range	340 to 780	nm
Spectral resolution (FWHM)	15 max.	nm
Wavelength reproducibility*2	-0.5 to +0.5	nm
Wavelength temperature dependence	-0.1 to +0.1	nm/°C

## Trasmittanza e assorbanza

- La quantità di radiazione assorbita da un mezzo si esprime come trasmittanza

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

$T=0$  opaco  
 $T=1$  trasparente



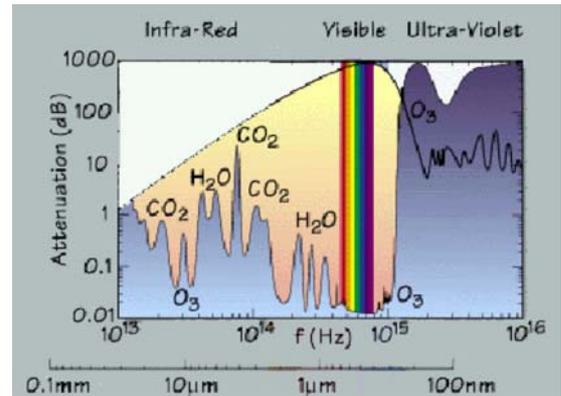
- o come Assorbanza

$$A(\lambda) = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

$A=0$  trasparente  
 $A=\infty$  opaco

## Assorbimento molecolare

- L'assorbimento corrisponde alla cessione di energia del fotone incidente ad un elettrone della molecola
- L'energia viene assorbita solo in corrispondenza di un preciso salto tra due stati di energia
  - Orbitali atomici (raggi X, ultravioletto lontano)
  - Orbitali molecolari (ultravioletto vicino, visibile, vicino infrarosso)
    - Non tutti i salti di livello sono permessi
  - Livelli vibrazionali e rotazionali (medio e lontano infrarosso)



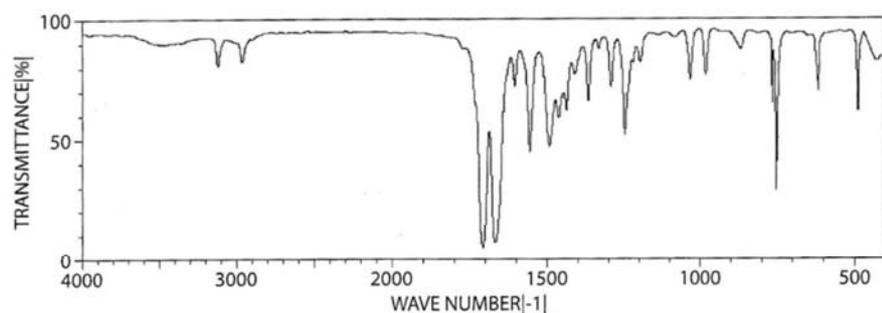
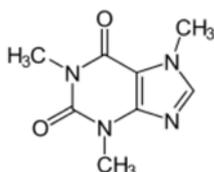
## Spettro infrarosso

- Tutte le molecole sono caratterizzate da uno spettro di assorbimento nel medio e lontano IR.
- L'assorbimento coinvolge i livelli vibrazionali e rotazionali e discende dal fatto che ogni legame è rappresentabile come una forza elastica.
- In pratica ciascuna struttura elementare è caratterizzata da una specifica lunghezza d'onda di assorbimento. Poiché le molecole sono formate da un insieme di tali strutture, ogni molecola possiede uno spettro di assorbimento che è l'insieme degli spettri dei suoi costituenti.
- Gli spettri nel medio e lontano infrarosso sono riportati in funzione del numero d'onda (wavenumber) che si misura in  $cm^{-1}$ .

$$\text{wavenumber} = 1000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda = \frac{1}{1000} \text{ cm} = 10 \text{ } \mu\text{m}$$

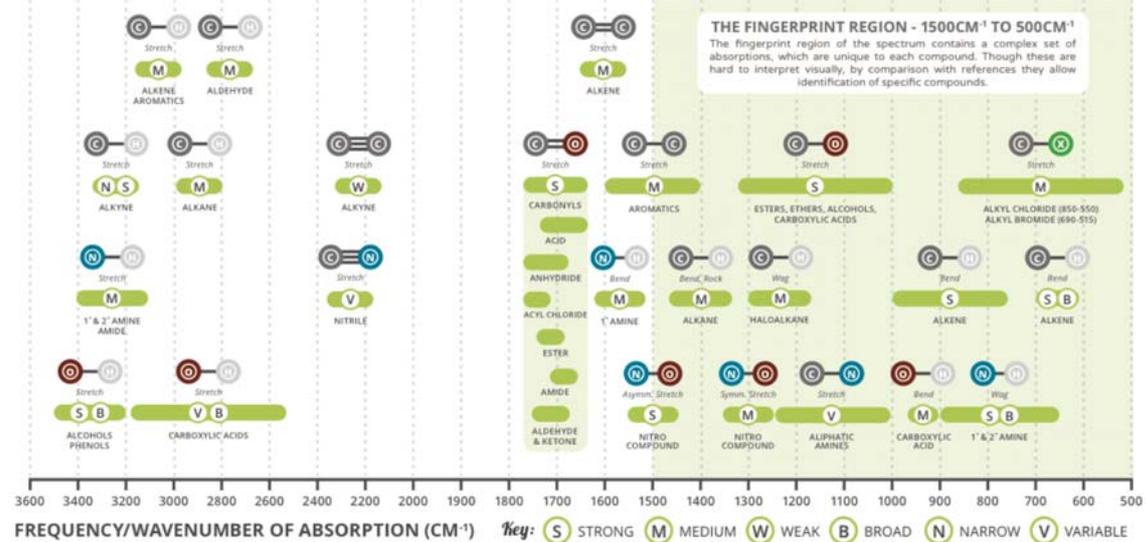
$$\text{wavenumber} = 4000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda = \frac{1}{4000} \text{ cm} = 2.5 \text{ } \mu\text{m}$$

Esempio:  
caffeina



# ANALYTICAL CHEMISTRY - INFRARED SPECTROSCOPY

Commonly referred to as IR spectroscopy, this technique allows chemists to identify characteristic groups of atoms (functional groups) present in molecules.



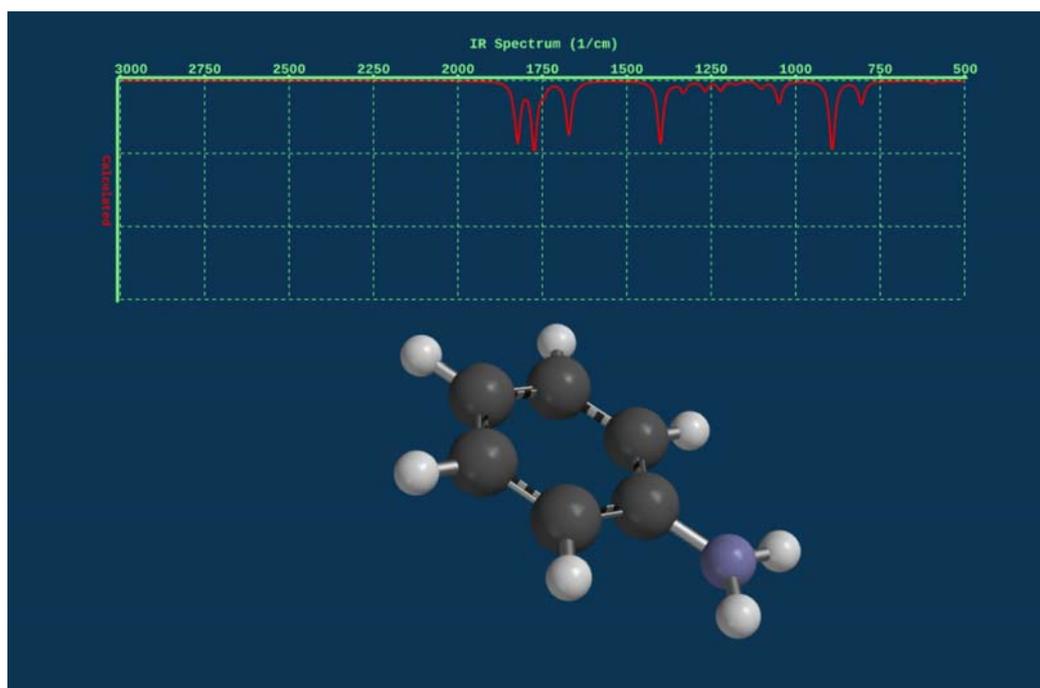
Infrared frequencies make up a portion of the electromagnetic spectrum. If a range of infrared frequencies are shone through an organic compound, some of the frequencies are absorbed by the chemical bonds within the compound. Different chemical bonds absorb different frequencies of infrared radiation. There are a number of characteristic absorptions which allow functional groups (the parts of a compound which give it its particular reactivity) to be identified. This graphic shows a number of these absorptions.



© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem  
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



## Spettro di assorbimento e modi di vibrazione esempio anilina

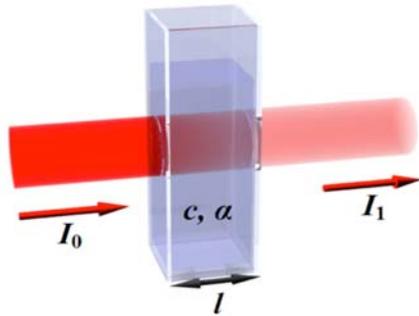


## Legge di Beer-Lambert

### relazione tra assorbimento e concentrazione

- Consideriamo un mezzo trasparente nel quale è disperso un composto alla concentrazione  $c$ . Ogni molecola del composto è caratterizzata da un coefficiente di assorbimento  $\alpha(\lambda)$ .
- $\alpha(\lambda)$  misura la probabilità di assorbimento di un fotone di lunghezza d'onda  $\lambda$  che incide sulla molecola.

$$[\alpha] = [L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$



### radiazione monocromatica

$$dI = -c \cdot \alpha \cdot I(z) \cdot dz$$

$$\frac{dI}{I} = -c \cdot \alpha \cdot dz \rightarrow \int_{I_0}^{I_l} \frac{dI}{I} = - \int_0^l c \cdot \alpha \cdot dz$$

$$\ln \frac{I_l}{I_0} = -c \cdot \alpha \cdot l$$

$$T = \frac{I_l}{I_0} = \exp(-c \cdot \alpha \cdot l)$$

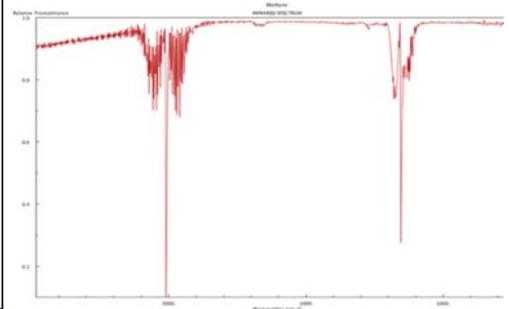
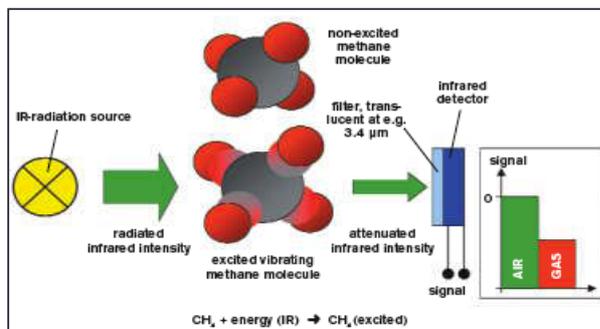
$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \frac{c \cdot \alpha \cdot l}{2.303} = c \cdot \alpha' \cdot l$$

$$\alpha' = \frac{\alpha}{2.303}$$

## Applicazione della Legge di Beer-Lambert

### Misura della concentrazione di metano

- La legge di Beer-Lambert consente la misura della concentrazione di un gas. Sfruttando lo spettro caratteristico di assorbimento.
- Illuminando con radiazione di lunghezza d'onda corrispondente alle bande di assorbimento si può rivelare la presenza del gas



Picchi di assorbimento:

$$3000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 3.3 \text{ } \mu\text{m}$$

$$1250 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 8 \text{ } \mu\text{m}$$

# Metano: calcolo dei coefficienti di trasmissione e assorbimento

dati da: [webook.nist.gov](http://webbook.nist.gov)

- Per valutare le proprietà spettrali è necessario conoscere la concentrazione del gas e lo spessore del cammino ottico.

$$\lambda = 3000 \text{ cm}^{-1} = 3.3 \mu\text{m} \Rightarrow T = 0.1$$

$$p_{\text{metano}} = 150 \text{ mmHg} \quad 1 \text{ mmHg} = 133 \text{ Pa} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T} = \frac{150 \cdot 1.3 \cdot 10^{-3}}{0.082 \cdot 300} = 1.18 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$T = \exp(-c \cdot \alpha \cdot l) \Rightarrow \alpha = -\frac{\ln T}{c \cdot l} = -\frac{\ln 0.1}{1.18 \cdot 5} = 0.39 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$LEL_{\text{metano}} = 1\% \text{ in aria} \Rightarrow p_{LEL} = 0.01 \text{ atm}$$

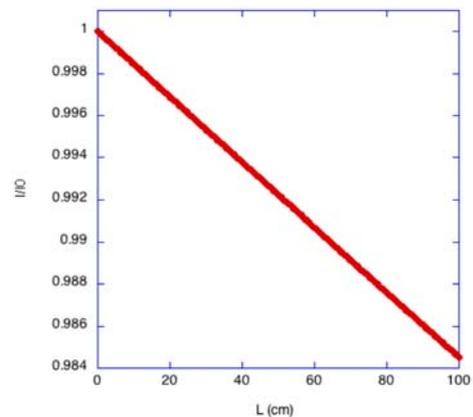
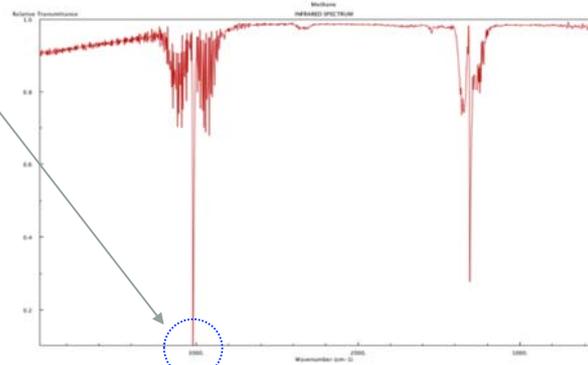
$$c_{LEL} = \frac{n}{V} = \frac{p_{LEL}}{R \cdot T} = \frac{0.01}{0.082 \cdot 300} = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

variazione percentuale di intensità di radiazione

$$\frac{I_1}{I_0} = T = \exp(-c \cdot \alpha \cdot l)$$

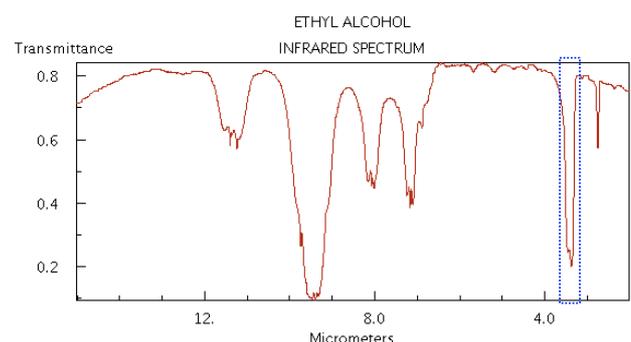
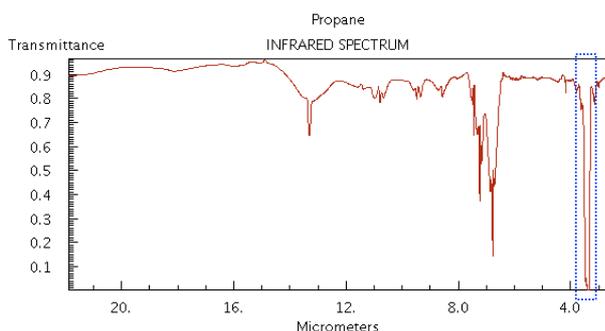
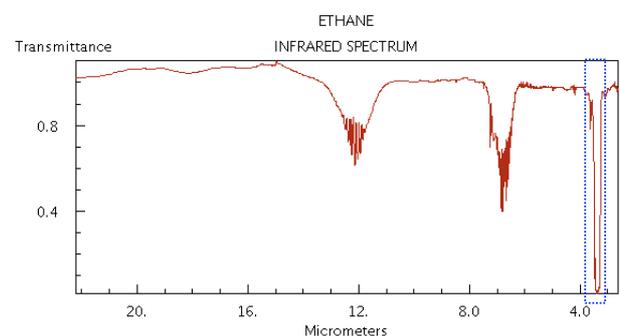
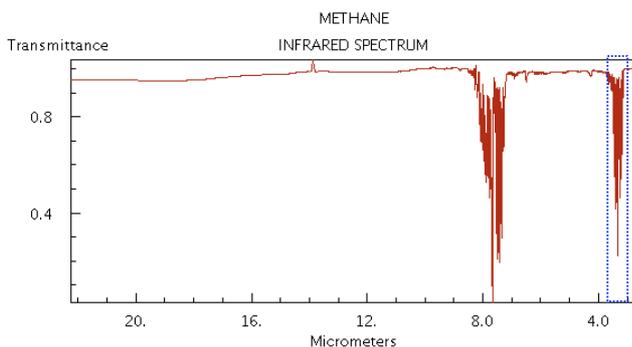
$$\frac{I_1}{I_{0,LEL}} = \exp(-4 \cdot 10^{-4} \cdot 0.39 \cdot l)$$

State GAS (150 mmHg DILUTED TO A TOTAL PRESSURE OF 600 mmHg WITH N2)  
 Data processing DIGITIZED BY NIST FROM HARD COPY (FROM TWO SEGMENTS)  
 Instrument DOW KBr FOREPRISM  
 Instrument parameters GRATING CHANGED AT 5.0, 7.5, 15.0 MICRON  
 Path length 5 CM



## Selettività spettrale

- Gli stessi elementi funzionali sono presenti in più molecole. Ad esempio la riga a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  è presente negli idrocarburi e anche negli alcoli
- Per superare l'ambiguità è necessario considerare più lunghezze d'onda spettro completo e l'analisi multivariata.



## Near infrared integrated detectors

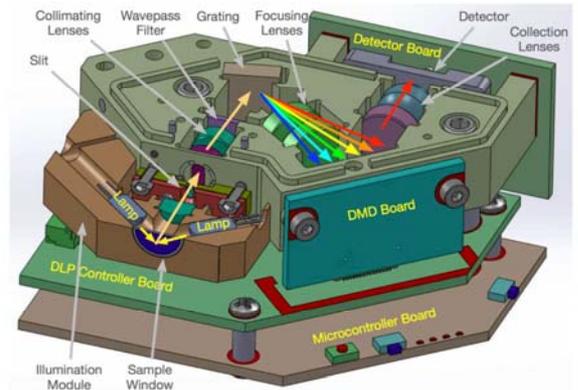
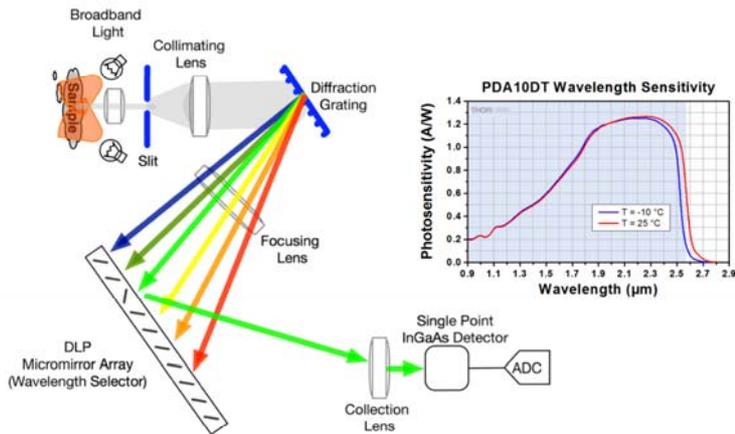
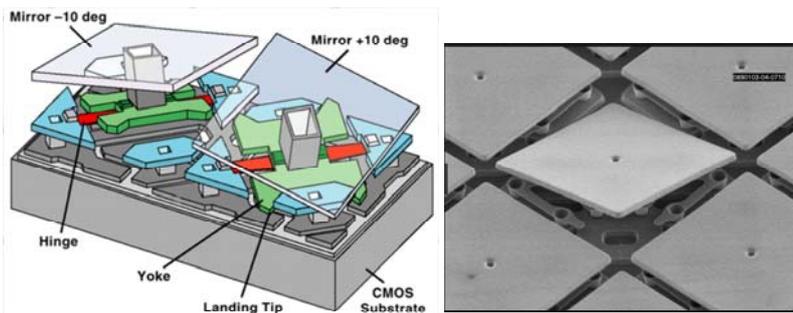


Figure 1-3. DLP NIRscan Nano Optical Engine



**DLP NIRscan**



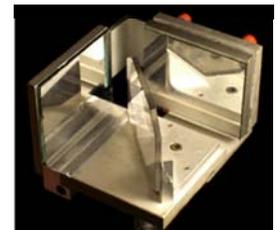
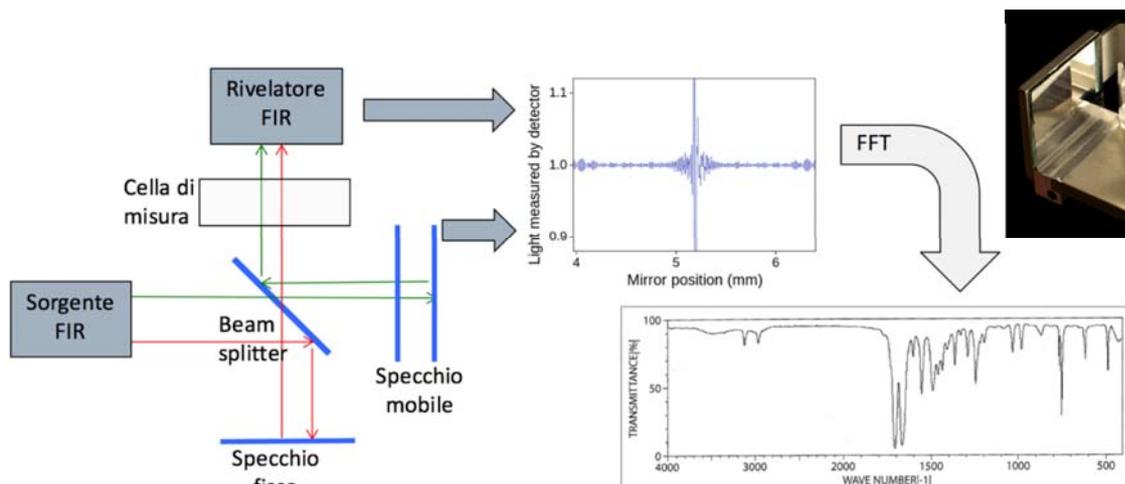
The DLP NIRscan is a complete evaluation module (EVM) to design a high performance, affordable near-infrared spectrometer. The EVM features the DLP4500NIR DMD and is optimized for material sensing in the 1350 – 2450nm wavelength range.

## Spettroscopi per il lontano infrarosso (FTIR)

- La misura dello spettro nel lontano infrarosso richiede una metodologia particolare per separare le differenti lunghezze d'onda (gratings e prismi non funzionano a lunghezze d'onda superiori a qualche  $\mu\text{m}$ ).
- Principio interferometrico:
  - Lo spettro in frequenza è la trasformata di Fourier della intensità della somma di due fasci con differente cammino ottico: Fourier-Transform InfraRed spectroscopy (FTIR)
    - Interferometro di Michelson
    - Lamellar grating

### Interferometro di Michelson

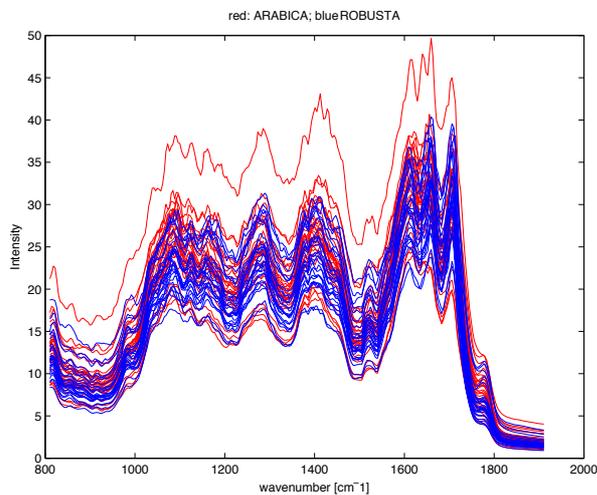
La radiazione viene raccolta in funzione della posizione dello specchio mobile. Lo spettro in frequenza è la trasformata di Fourier dell'interferogramma



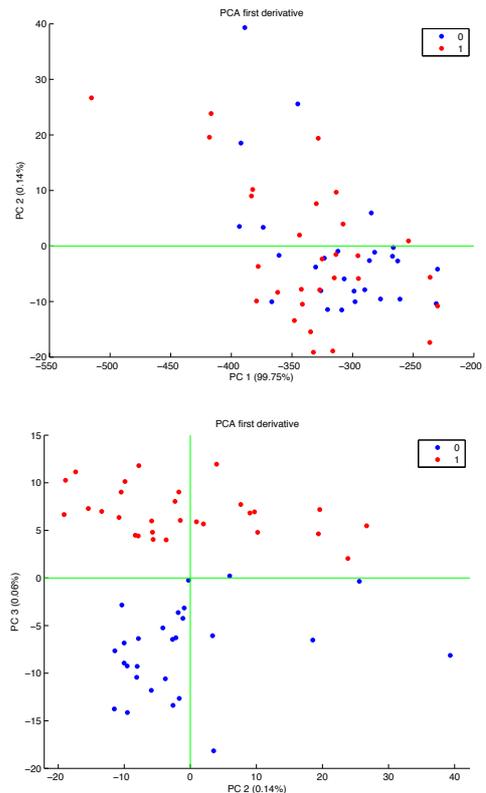
## Esempio: classificazione caffè con spettroscopia FTIR

- Discriminazione caffè: Arabica vs. Robusta
- Metodo: DRIFT: Diffused Reflection Infrared Fourier Transform

$$\lambda = 5 - 12 \mu m \rightarrow 800 - 1910 \text{ cm}^{-1}$$



*PCA: no autoscaling!*



## Spettroscopia Raman

- La spettroscopia Raman consente di misurare, nella banda del visibile, gli spettri di rotazione e di vibrazione, che identificano le varie molecole.
  - Assorbimenti che cadono nel lontano infrarosso
- Consiste nella osservazione della radiazione diffusa.
- La intensità della radiazione diffusa segue la legge di Rayleigh.

$$I = I_0 \frac{8\pi N \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \vartheta)$$

$\lambda$ : lunghezza d'onda;  
 $\alpha$ : polarizzabilità  
 $R$ : distanza  
 $\vartheta$ : angolo di incidenza  
 $N$ : concentrazione

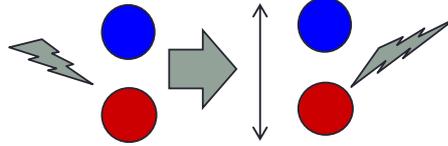
- Lo scattering può essere elastico (scattering Rayleigh: la molecola torna nello stato di partenza) o inelastico (la molecola torna in uno stato quantico diverso)

- La formula di Rayleigh è valida per lo scattering molecolare e le dimensioni della molecola sono più piccole della lunghezza d'onda. La legge di Rayleigh è il motivo del colore blu del cielo.
- Nel caso in cui le particelle che disperdono la luce hanno dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda, la dispersione dipende poco dalla lunghezza d'onda (legge di Mie). Questo è il caso delle gocce d'acqua nelle nubi che appaiono bianche.

## Teoria classica dell'emissione Raman

Campo elettromagnetico incidente su una molecola diatomica

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$



Il campo elettrico polarizza la molecola. La vibrazione della molecola fa oscillare il dipolo elettrico e la molecola riemette un campo elettromagnetico

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

La molecola è tenuta in vibrazione dall'equilibrio termico alla frequenza di risonanza.

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_t t)$$

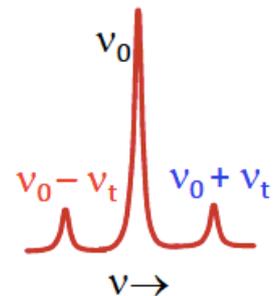
La polarizzabilità è funzione della distanza tra gli atomi:  $\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial q} q_0$

Quindi il vettore di polarizzazione è:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial\alpha}{\partial q} q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_t t);$$

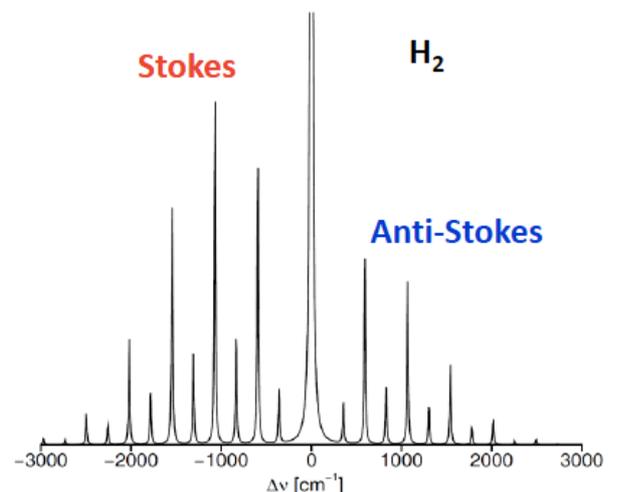
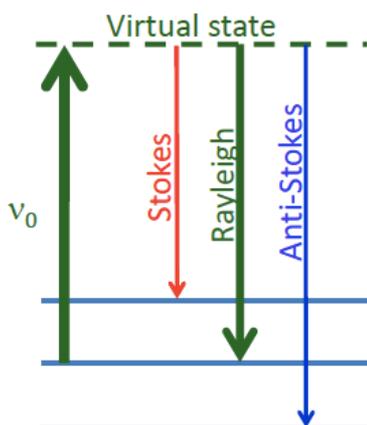
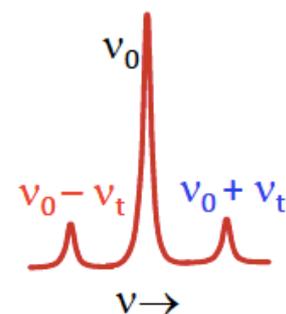
$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{\partial\alpha}{\partial q} q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_t)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_t)t)]$$

*Scattering Rayleigh* *Raman shift*

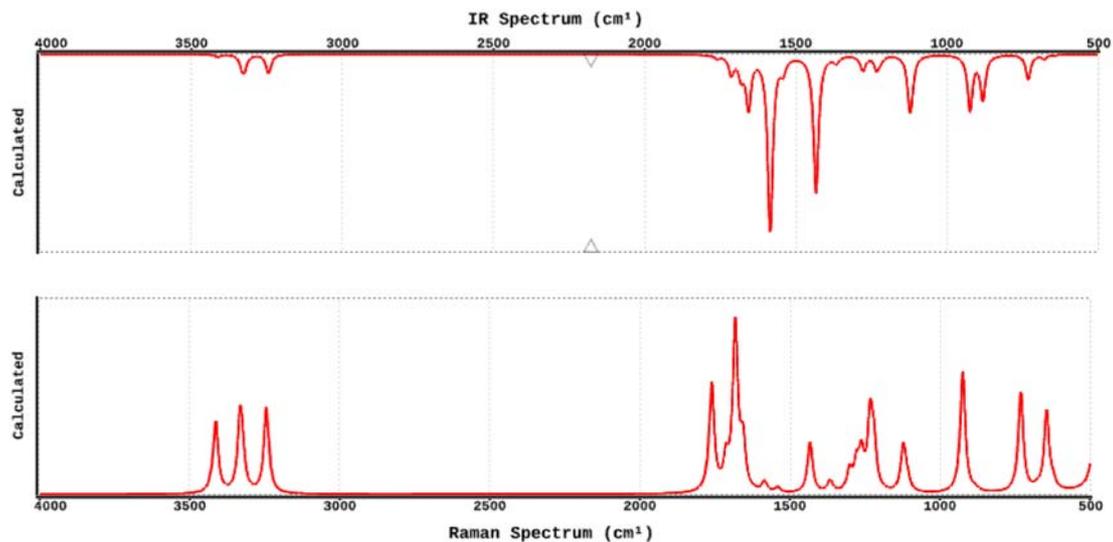
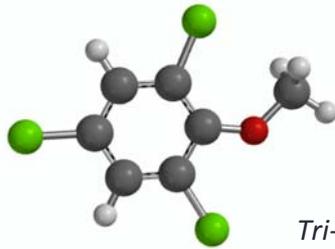


## Spettroscopia Raman

Lo scattering Raman è provocato da un dipolo elettrico indotto in un legame tra due atomi. La posizione di equilibrio degli atomi legati oscilla alla sua frequenza di risonanza naturale (dipende dalla natura degli atomi e dalla molecola)

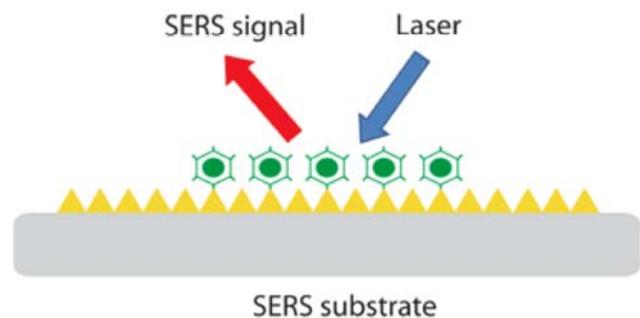
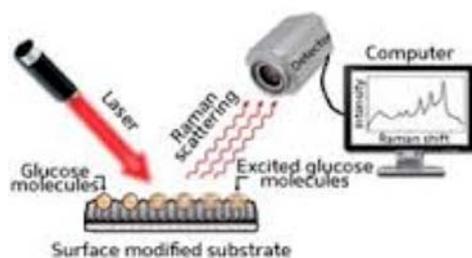


## Spettro Raman e spettro di assorbimento



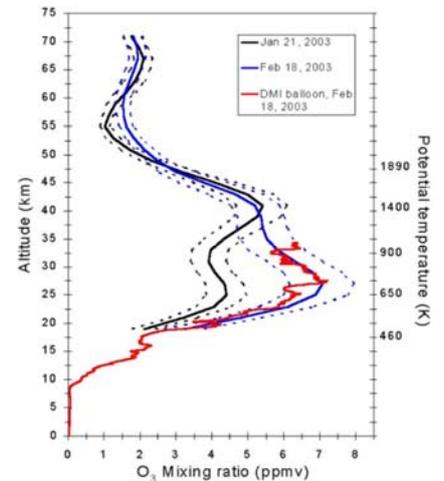
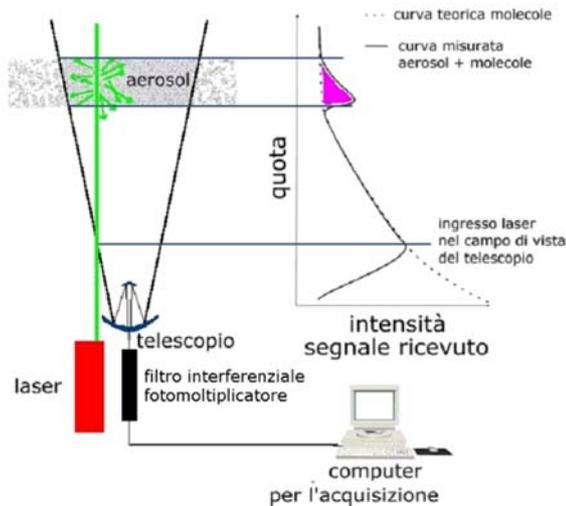
## Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

- Il segnale Raman è fortemente amplificato sulla superficie irregolare di metalli come argento e oro.
- Il meccanismo non è chiaro ma coinvolge i plasmoni superficiale.
- In queste condizioni si può operare la spettroscopia Raman in un monolayer di molecole adsorbite sul metallo.
- Tecnica alternativa alla SPR per biosensori.



## LIDAR: Light Detection And RANGing

- Spettro di riflessione di un campione disperso
- Si invia un impulso Laser alla frequenza di assorbimento della specie da analizzare e si riceve la luce riflessa, l'analisi del ritardo della emissione e della intensità consente di calcolare il profilo nello spazio della specie di interesse



**Figure 2:** O<sub>3</sub> profiles obtained from the analysis of the two days of spectral data showed in Figure 1. Black and blue solid lines indicate the GBMS retrievals, with dashed lines showing the  $\pm 1\sigma$  uncertainty ( $\sim \pm 1.5\%$ ). The red solid line represents the balloon measurement of O<sub>3</sub> carried out by the DMI on Feb 18, 2003. Each GBMS O<sub>3</sub> vertical profile from 19 km to 71 km is obtained merging together the two profiles resulting from the deconvolution of the wide-band and the narrow-band spectra. The two merged profiles always agree very well at the altitude range where they overlap ( $\sim 37$ -47 km).

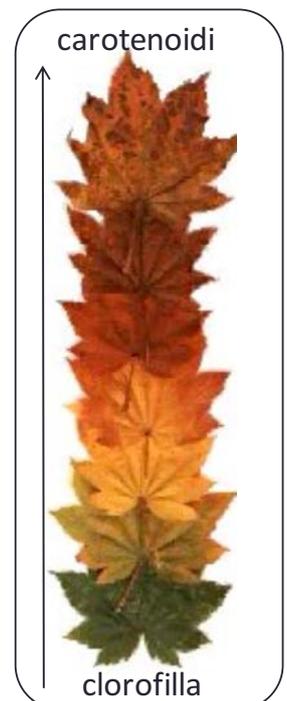
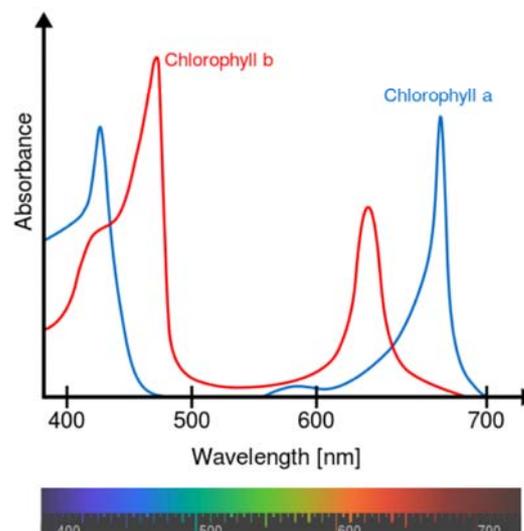
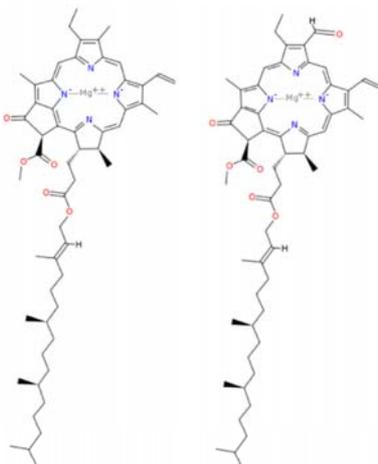
## Misura diretta di dye colorati es. clorofilla



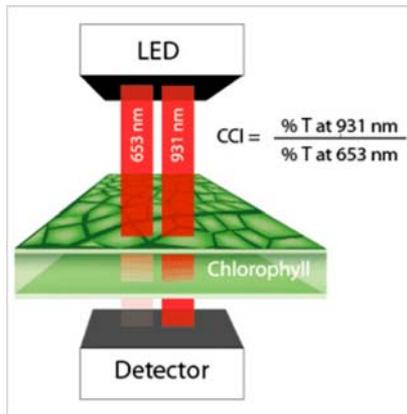
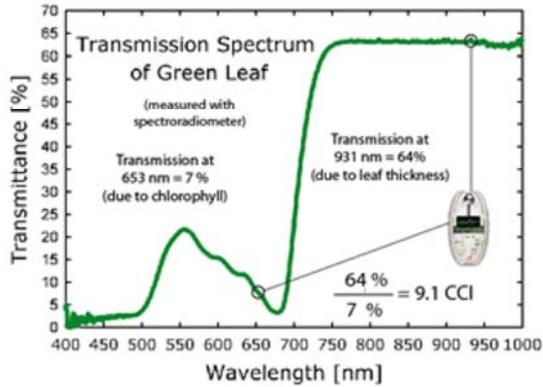
fotosintesi



Clorina:  
Magnesio porfirina



## Sensore di clorofilla



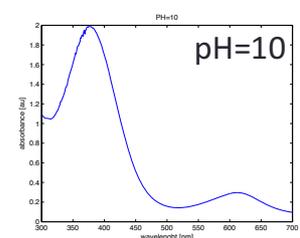
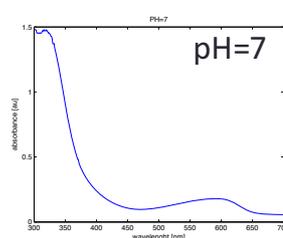
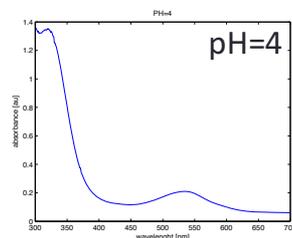
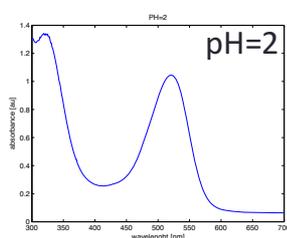
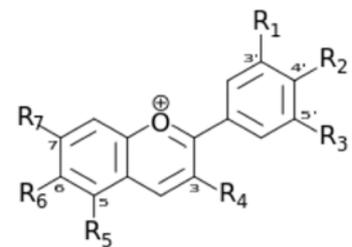
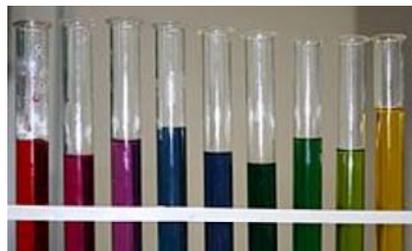
<http://www.apogeeinstruments.co.uk/>



## Sensori a mediatore ottico

- Mediatore ottico: Molecola che cambia lo spettro di assorbimento in conseguenza del legame con un analita.
- Le tecniche di misura ottiche si applicano quindi al mediatore e non all'analita. In questo modo diventa possibile rivelare nella banda del visibile molecole "trasparenti".

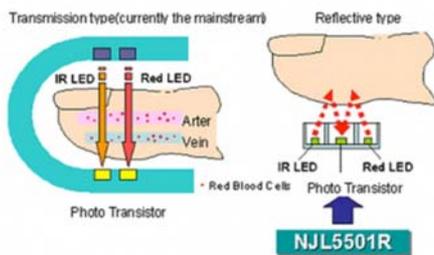
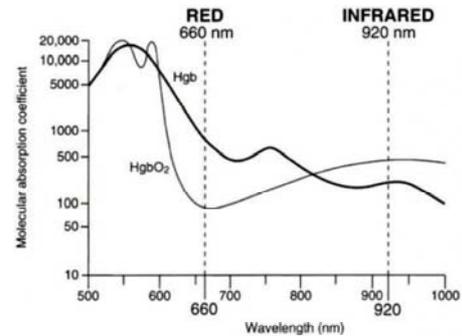
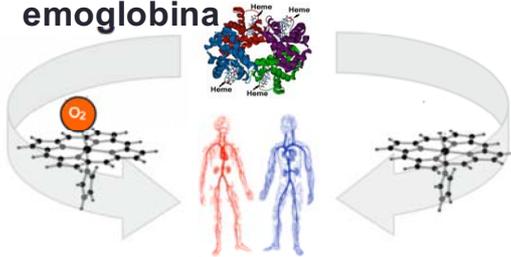
- Esempio:
- Antocianine: pigmenti vegetali sensibili al pH



## Emoglobina come sensore di ossigeno

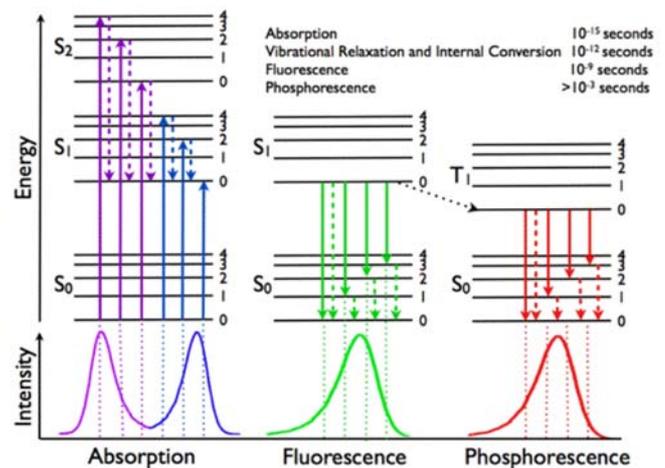
- Lo spettro di assorbimento della emoglobina cambia in conseguenza del legame con l'ossigeno molecolare.
- Il rapporto tra l'intensità dello spettro della emoglobina (Hgb) e della ossi-emoglobina (HgbO<sub>2</sub>) misura la efficienza del trasporto di ossigeno nel sangue (**ossimetro**).
- La misura viene fatta misurando il rapporto del segnale nel NIR (920 nm) e nel visibile (660 nm).

### Esempio: emoglobina



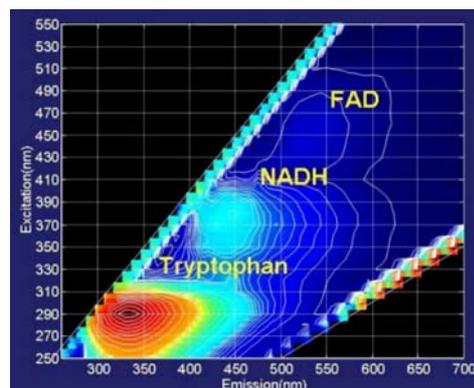
## Fotoluminescenza

- L'energia trasferita dal fotone all'elettrone incrementa lo stato vibrazionale dei legami.
- In genere l'energia assorbita viene ceduta attraverso un aumento di temperatura
- In alcuni casi, il rilascio di energia termica conduce gli elettroni a stati dai quali è possibile il decadimento radiativo attraverso l'emissione di fotoni.
- A seconda dei tempi di vita degli stati metastabili si parla di fluorescenza (decadimento veloce) o di fosforescenza (decadimento lento)
- La fluorescenza dipende dalla struttura molecolare e può essere attivata o spenta dall'interazione tra molecole.



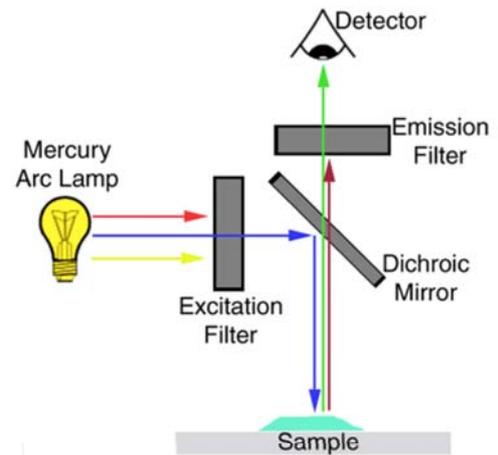
### Matrice di eccitazione-emissione

La corrispondenza tra frequenza di assorbimento e frequenza di emissione è tipica di ciascuna molecola.

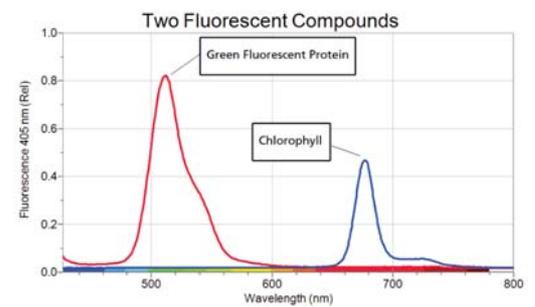
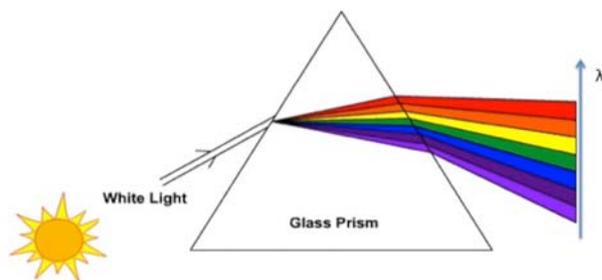


## Misura della fluorescenza

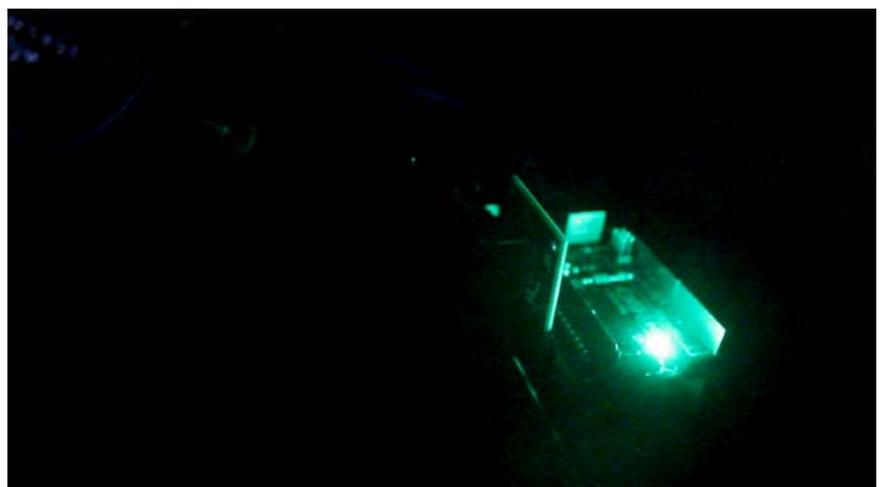
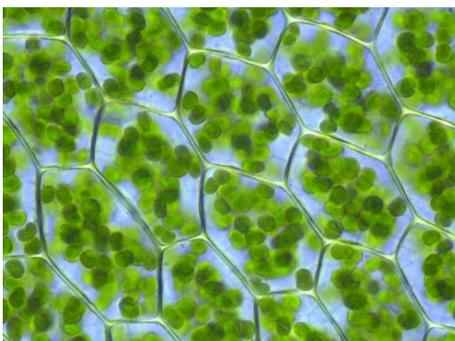
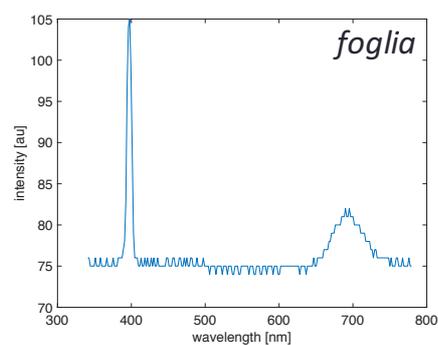
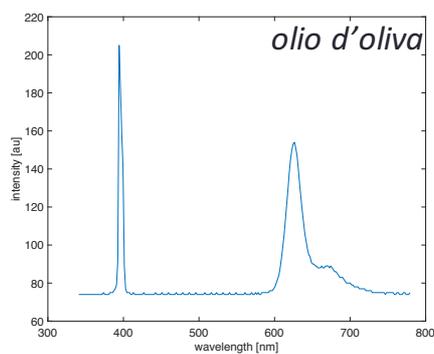
- Il filtro passa-basso (in lunghezza d'onda) seleziona la luce di eccitazione
- Il beam splitter dicroico riflette la luce di eccitazione (piccola lunghezza d'onda) e trasmette la luce emessa (grande lunghezza d'onda)
- Il filtro in emissione seleziona la lunghezza d'onda della luce emessa (utile se ci sono più fluorofori nel campione)



### Filtro dicroico

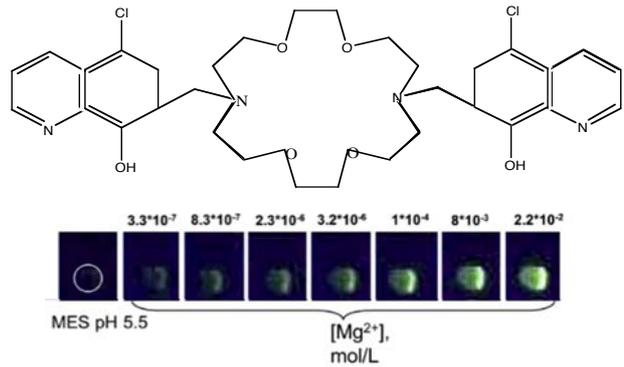


## Esempio: clorofilla

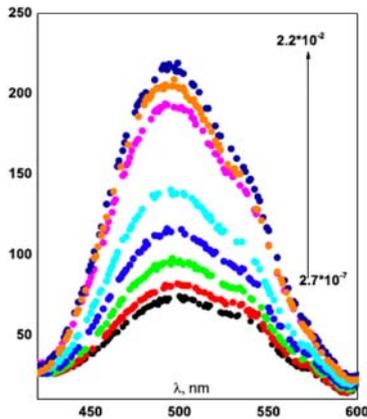


## Esempio: sensore di ioni magnesio

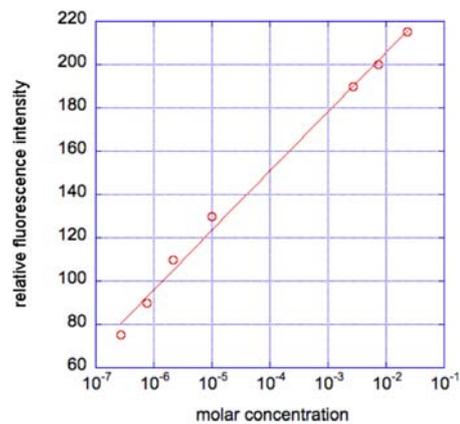
- Supramolecola: i due sistemi laterali sono fluorofori, Il sistema etere-corona è in grado di incorporare uno ione metallico.
- Quando uno ione  $Mg^{2+}$  è incorporato il sistema spegne la fluorescenza.
- L'effetto non avviene in presenza di  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  nonostante che questi ioni vengano comunque incorporati dal sistema etere-corona.



Eccitazione: 367 nm  
Emissione in funzione della concentrazione di  $Mg^{2+}$



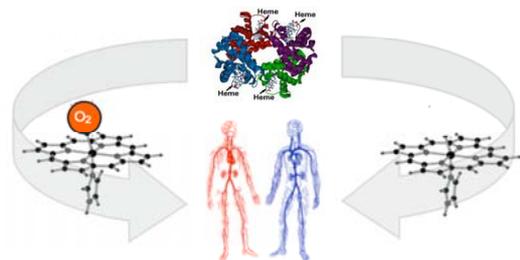
Intensità del picco vs. concentrazione



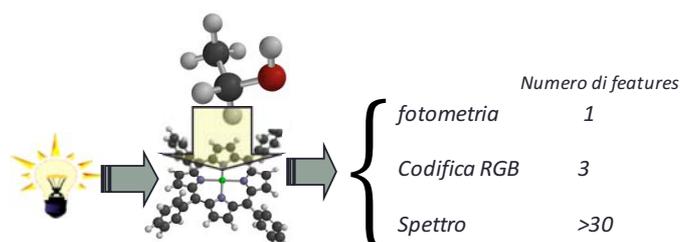
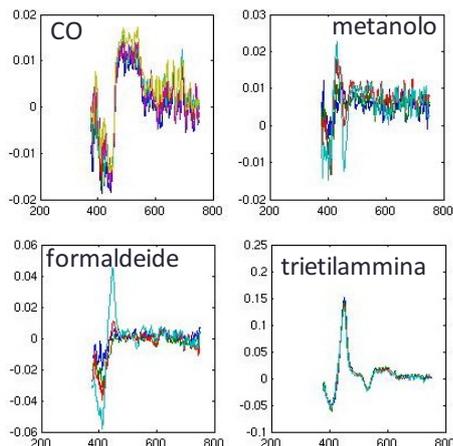
Lvova et al. *Analytica Chimica Acta*, 988 (2017) 96

## Sensori chimici a variazione ottica es. porfirina

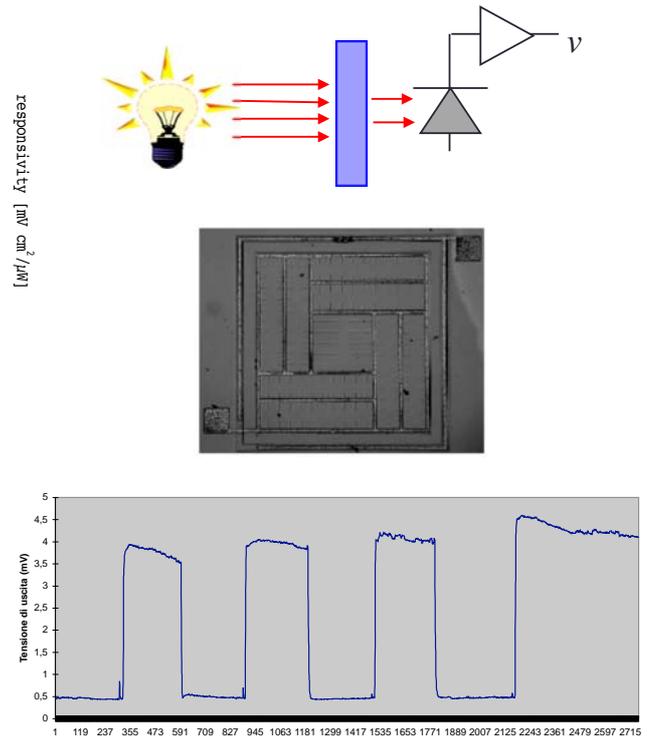
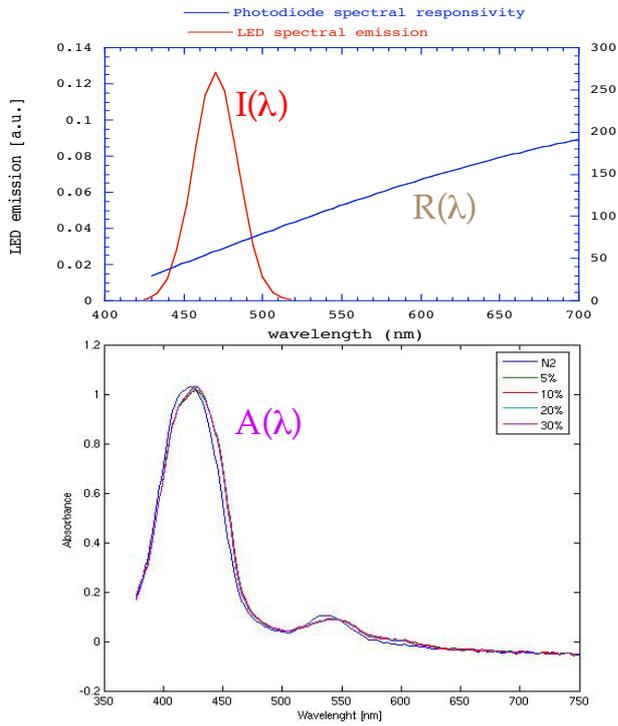
- Le porfirine sono tra le molecole con maggiore estinzione molare.
- Lo spettro di assorbimento è sensibile all'interazione molecolare
  - Vedi differenza di colore tra sangue arterioso e venoso.
- Si possono arrangiare differenti configurazioni di misura



### Spettri differenziali



# Sistema di misura fotometrico

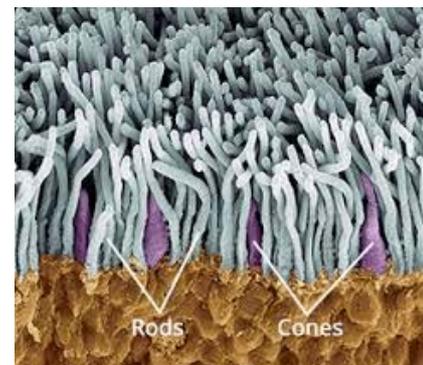
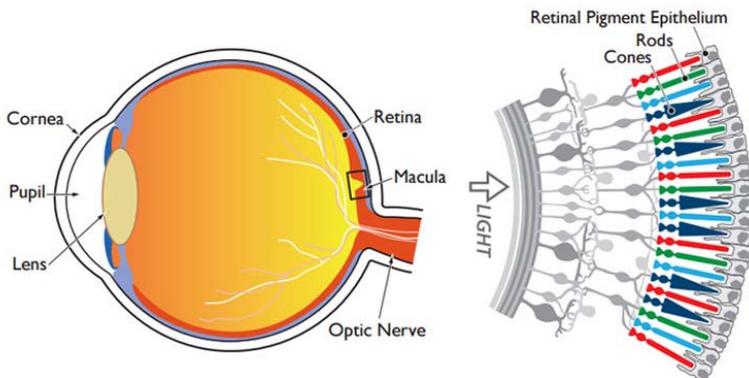
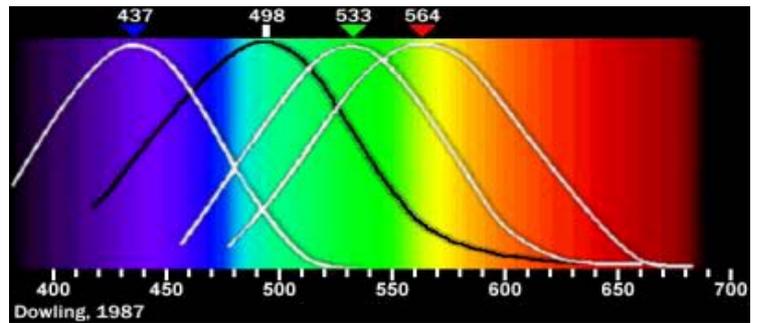


# Il colore

- Il colore è la percezione umana dello spettro elettromagnetico misurato dai recettori ottici
  - Coni (visione a colori) e Bastoncini (scala di grigi)

## Cone cells in the human eye

Cone type	Name	Range	Peak sensitivity
S	$\beta$ (Blue)	400..500 nm	440 nm
M	$\gamma$ (Green)	450..630 nm	544 nm
L	$\rho$ (Red)	500..700 nm	580 nm

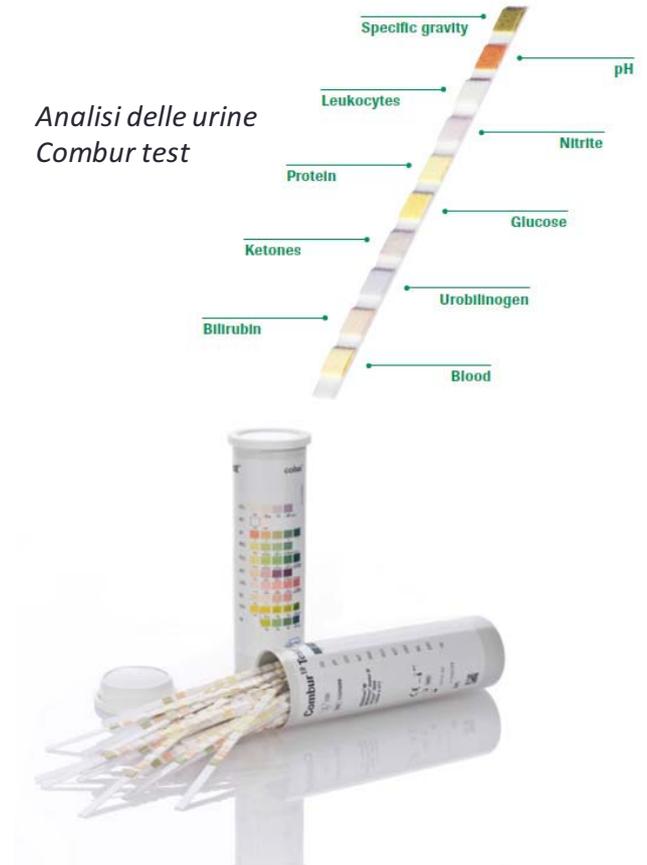


# Sensori chimici colorimetrici

pH  
Cartina tornasole

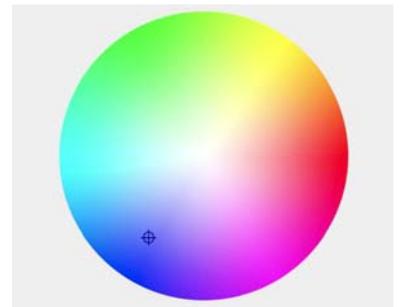


Analisi delle urine  
Combur test

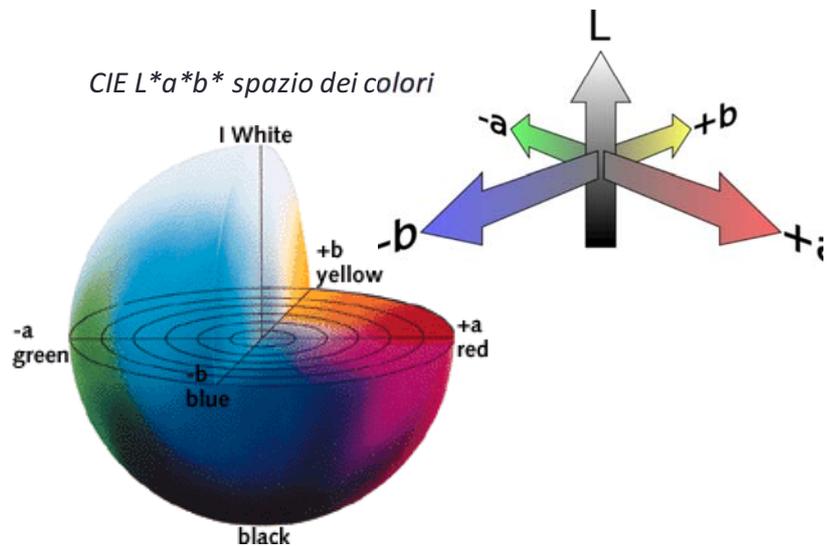


# Misura del colore

- Il colore inteso come tripletta RGB può essere calcolato applicando i filtri RGB standard allo spettro di assorbimento o di riflessione.

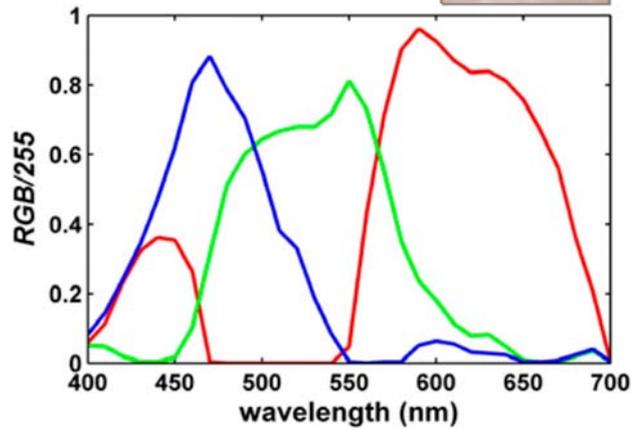
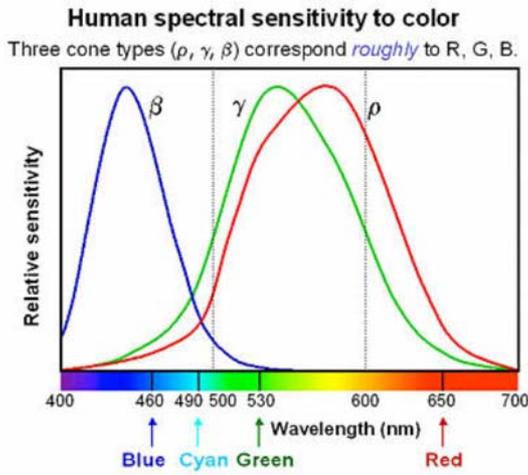


CIE L\*a\*b\* spazio dei colori

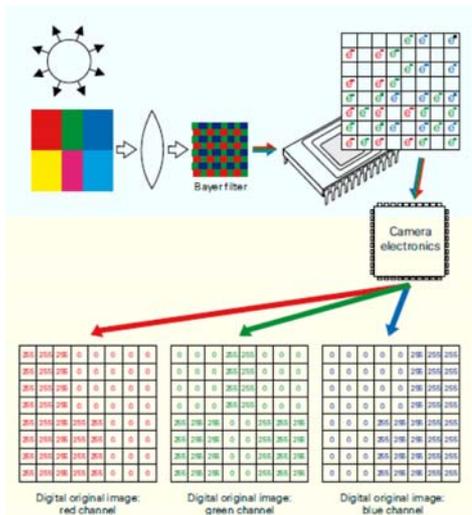
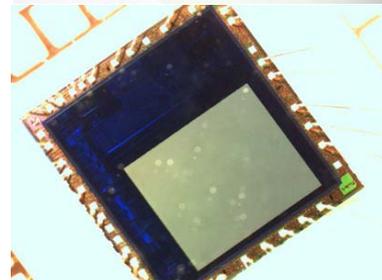
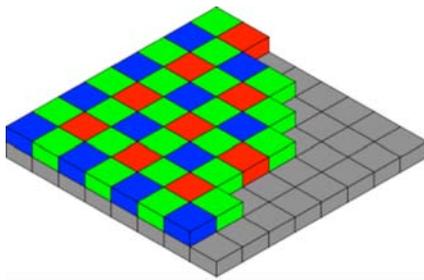


# Colore digitale: codice RGB

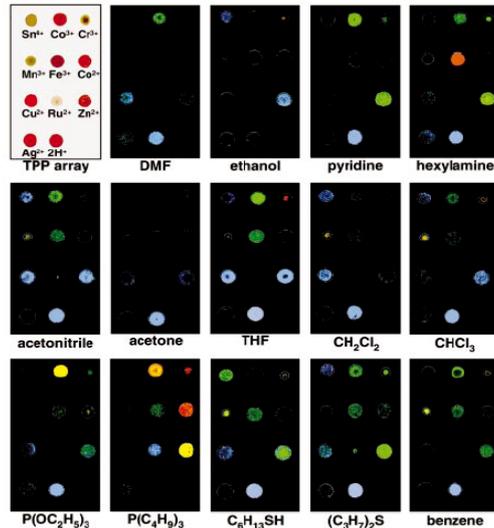
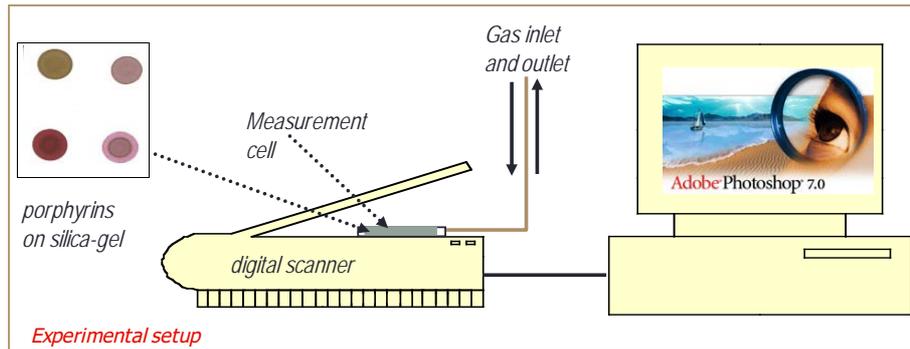
- La codifica RGB consente di digitalizzare il colore secondo dei filtri standard "simili" ai coni dell'occhio umano.



# Digital camera: matrici di rivelatori e Filtro di Bayer



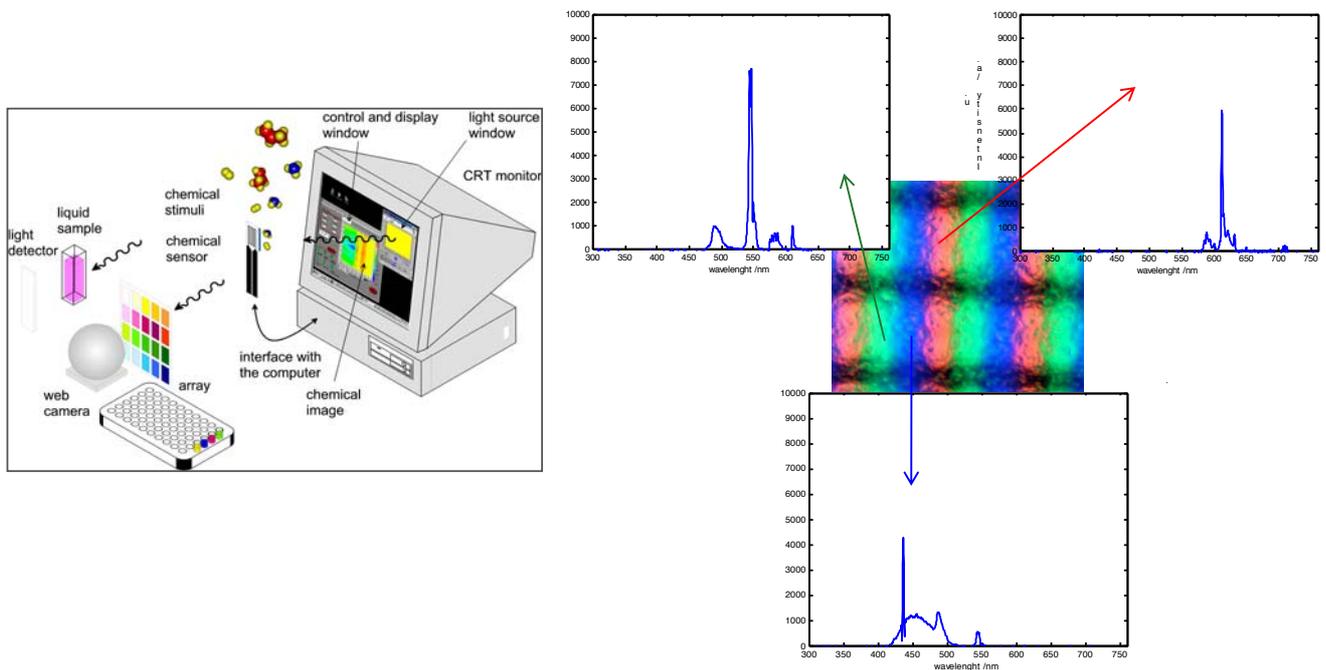
## Sensori chimici con ottica di consumo scanner digitali



Suslick et al. Nature, 2000

## Sensori chimici con ottica di consumo computer screen photo-assisted technology

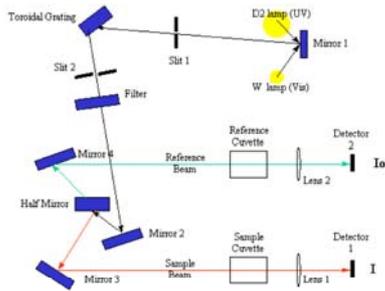
- Lo schermo di un computer è una sorgente luminosa programmabile in intensità e colore
- La camera digitale periferica del pc è usata come rivelatore



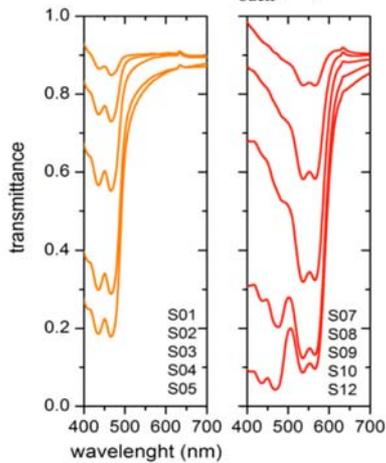
Filippini et al. Chem. Comm., 2002

# Spettroscopia di colore vs. spettroscopia di lunghezza d'onda

## Spettro di trasmissione visibile



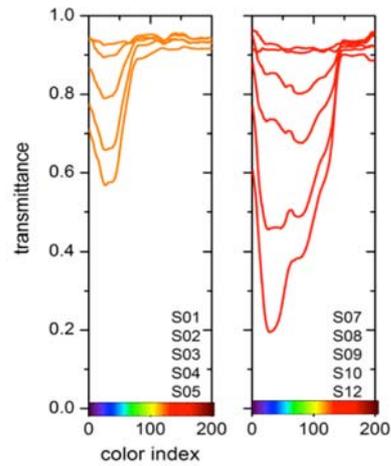
$$T_{sample}(\lambda) = \frac{I_{sample}(\lambda)}{I_{back}(\lambda)}$$



## CSPT fingerprint



$$T_{sample}(color) = \frac{R_{sample}(color) + G_{sample}(color) + B_{sample}(color)}{R_{back}(color) + G_{back}(color) + B_{back}(color)}$$

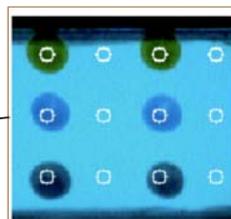


## Sensore di gas CSPT

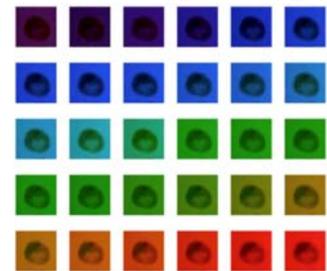
Fotocamera e schermo sono temporaneamente utilizzati come sensore

Un singolo software (es. Matlab) controlla il colore e l'intensità di una finestra sul video e acquisisce l'immagine della fotocamera.

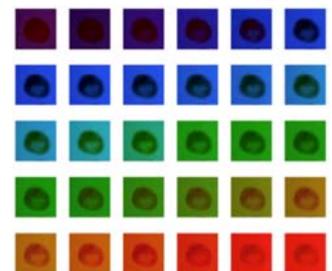
I materiali sensibili sono "spottati" su un substrato trasparente



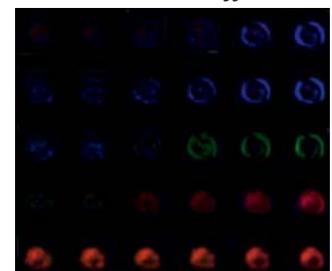
azoto + TEA



azoto

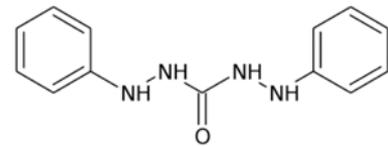
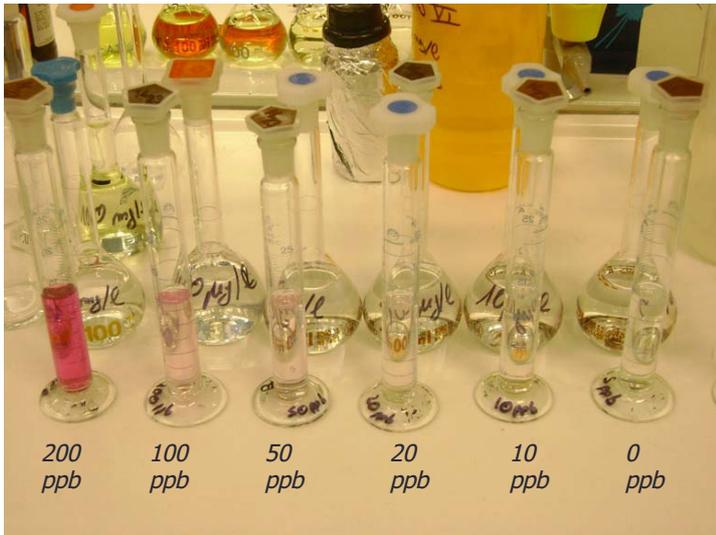


differenza

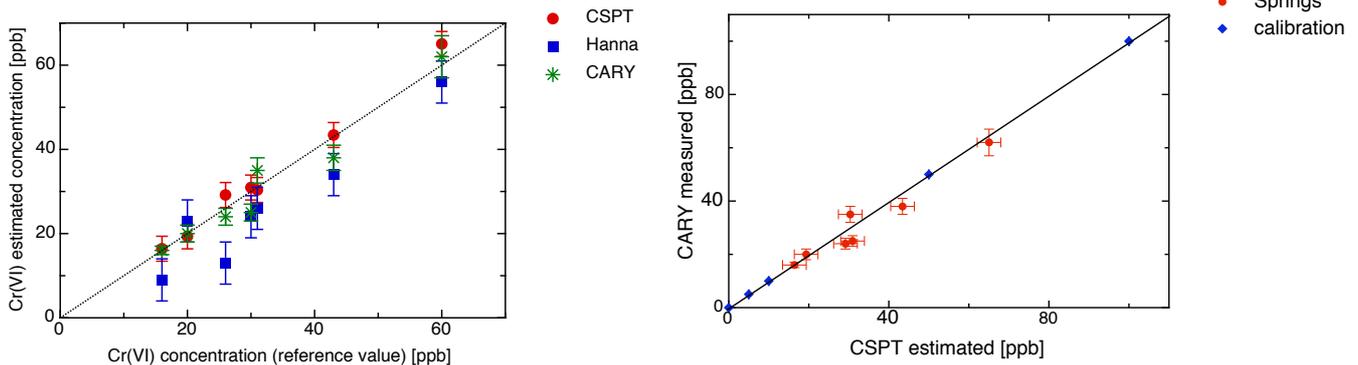


## Saggio colorimetrico per la misura del Cr(VI) in acqua

- Il cromo esavalente è un inquinante ambientale, cancerogeno e genotossico, prodotto di scarto di varie lavorazioni industriali.
- Si trova anche naturalmente in alcune rocce.
- Si determina attraverso un saggio colorimetrico attraverso la reazione con il difenilcarbazide
- La misura si effettua con uno spettrofotometro o con un sistema fotometrico centrato a 530 nm.

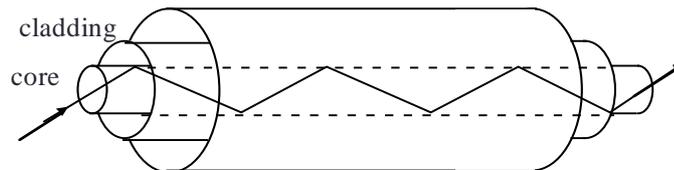


## Confronto tra spettrofotometro da banco, sistema fotometrico portatile e CSPT

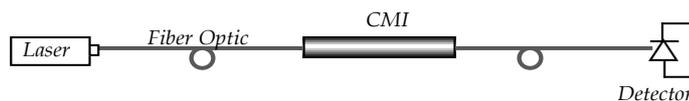


## Sensori a fibra ottica

- La condizione di intrappolamento di un'onda elettromagnetica in una guida ottica dipende dal rapporto tra gli indici di rifrazione del core e del cladding.
- Esiste un angolo limite oltre il quale la radiazione resta intrappolata nella guida
- Si può ottenere un sensore chimico rivestendo il cladding di una sostanza capace di cambiare l'indice di rifrazione in funzione del numero e del tipo di molecole adsorbite.
- Alla variazione di  $n_{\text{cladding}}$  consegue la variazione nella potenza del segnale che si propaga in fibra.



$$\sin i > \frac{n_{\text{cladding}}}{n_{\text{core}}}$$



## Sensore di CO<sub>2</sub> gastrica

- Il sensore è basato su un indicatore di pH disperso in una matrice di un polimero permeabile al gas.
- Le molecole di CO<sub>2</sub> diffondono nel polimero acidificando l'indicatore che risponde cambiando colore.
- Un sistema di due fibre ottiche viene usato per illuminare il film sensibile e raccogliere la luce riflessa.
- Il metodo attuale di misura (tonometria) consiste in un palloncino permeabile al gas che viene posizionato nello stomaco. Il gas raccolto viene aspirato dall'esterno e misurato con un sensore di CO<sub>2</sub>. Oltre ad essere più invasivo, lo strumento misura la CO<sub>2</sub> ogni 10 minuti.

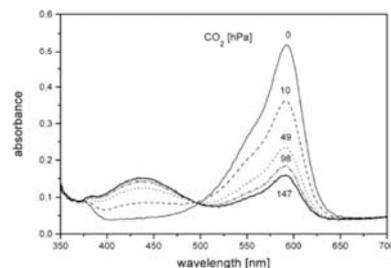
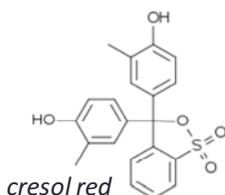
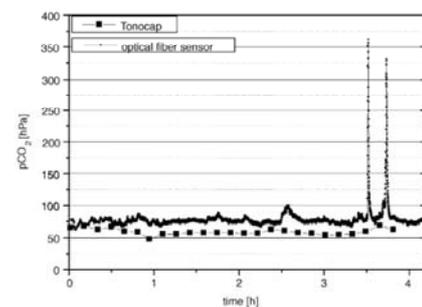


Fig. 2. Absorption spectra of the CO<sub>2</sub>-sensitive membrane for different pCO<sub>2</sub> values in gas phase.



Clinical test carried out on a volunteer. Values of gastric pCO<sub>2</sub> measured with the optical fiber sensor and with Tonocap are shown.