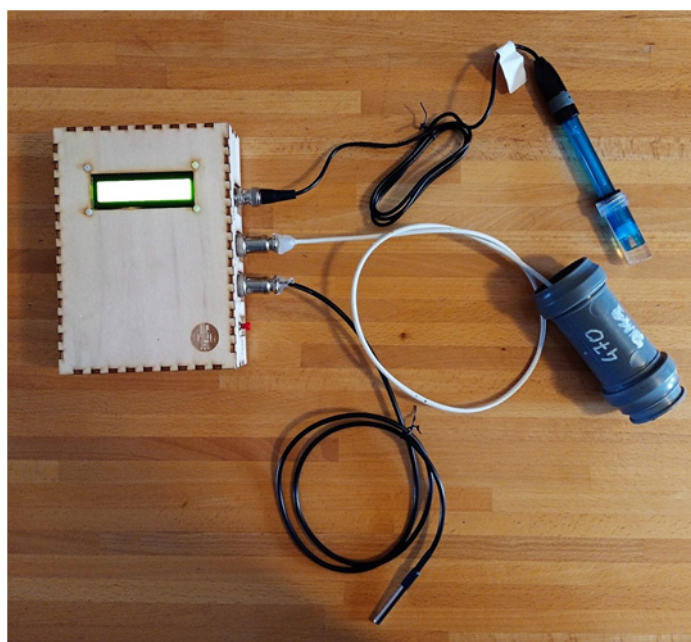




Strumentazione autocostruita per la misura di pH e Conducibilità



Prove di inter-calibrazione

Strumentazione autocostruita per la misura di pH e Conducibilità Prove di inter-calibrazione

*Paolo Bonelli, Carlo Carrettini, Gianni Pampurini, Gianni Tartari (Osservatorio Lambro)
Yuri Lazzarini, Francesca Pizza (MM SpA)
Morena Buga, Marina Colavitto (Istituto Molinari)*

Premessa

L'Osservatorio Lambro si è dotato di due strumenti per la misura di alcuni parametri significativi dell'ambiente acquatico, come pH, temperatura e conducibilità elettrica.

Gli strumenti sono stati sviluppati da WeMake nell'ambito del progetto "Metti in Circolo il Cambiamento", <https://wemake.cc/2019/09/19/metti-in-circolo-il-cambiamento/>. Questi strumenti sono costruibili acquistando parti elettroniche separatamente e utilizzando software open-source. Gli strumenti sono portatili, adatti a condurre campagne di misure *in situ* e vengono calibrati per confronto con strumenti certificati avvalendosi di soluzioni standard.

Gli strumenti in oggetto sono già stati utilizzati nelle prime esperienze in campo e in prove di inter-calibrazione già descritte al **punto 6.1.1 del Rapporto N.1 "Monitoraggio civico: studi preliminari e primi risultati"** prodotto nell'ambito del Patto di Collaborazione tra Comune di Milano e Osservatorio Lambro.

I risultati, pur non essendo ancora sufficienti per un giudizio definitivo sull'affidabilità degli strumenti utilizzati, incoraggiano ad andare avanti nell'uso di strumentazione autocostruita adottando, di tanto in tanto, le opportune verifiche per testarne la validità.

Una prima verifica è stata realizzata il 29/10/2021 presso l'Istituto Ettore Molinari, dove un gruppo di studenti della classe 5° A ad indirizzo biologico, guidati dalle loro insegnanti, *Morena Buga e Marina Colavitto*, ha condotto un test di estrazione chimica delle sostanze mobili presenti in campioni di terreni raccolti nelle vicinanze del Lambro, su cui eseguire misure di pH e conducibilità.

La seconda verifica è stata invece effettuata con i tecnici del Laboratorio chimico del depuratore di Nosedo, di MM SpA, anche per definire le misure comparative da eseguire in futuro con la strumentazione autocostruita.

Le due esperienze sono di seguito riportate in dettaglio.

Prove comparative eseguite presso l'Istituto Molinari

L'Osservatorio Lambro collabora da tempo con l'Istituto Molinari su temi ambientali e lo stesso Istituto ha partecipato al Monitoraggio civico, contemplato dal Patto di Collaborazione con il Comune di Milano, eseguendo le analisi di un campione d'acqua di Lambro prelevato presso il ponte di via Licata. L'esperienza è descritta in dettaglio nei punti **6.3** e **6.3.1 del Rapporto N.1 "Monitoraggio civico: studi preliminari e primi risultati"**.

Come sopra riportato, il 29/10/2021, sono state eseguite misure di pH e conducibilità su campioni provenienti da estrazioni con acqua, effettuate su due terreni diversi raccolti nelle vicinanze del Lambro. I due campioni, denominati A e B, sono stati suddivisi rispettivamente in 6 e 5 sotto-campioni e affidati a due gruppi di studenti per le misure di pH e conducibilità.

La Tabella 1 mostra i risultati delle misure effettuate dagli studenti con strumenti della scuola (pHmetro E516 della Metrohm e conduttimetro Radiometer Copenhagen CDM3) assieme alle misure eseguite con uno strumento dell'Osservatorio (OSS6).

Tabella 1 - Risultati delle misure effettuate presso l'Istituto Molinari

Campioni e sotto-campioni	pH OSS6	pH Molinari	Conducibilità OSS6 μS/cm a 20 °C	Conducibilità Molinari μS/cm a 20 °C
A1	7,66	7,60		
A2	7,82	7,80		
A3	7,77	7,65		
A4	7,88	7,70		
A5	7,79	7,75		
A6	7,73	7,75		
MEDIA camp. A	7,77	7,68		
B1	7,44	7,00		
B2	7,28	7,00		
B3	7,40	7,10		
B4	7,33	7,20		
B5	7,34	7,20		
MEDIA camp.B	7,35	7,10		
A			384	144
B			347	264

Considerazioni sulle misure di pH

Le misure di pH effettuate con gli strumenti dell'Istituto Molinari e dell'Osservatorio Lambro sui 6 sotto-campioni del campione A e sui 5 del campione B, sono state mediate e le rispettive medie confrontate tra loro (Tabella 1).

Tra il campione A e lo strumento OSS6 risulta una differenza di 0,09 del tutto compresa nella tolleranza degli strumenti, mentre sul campione B la differenza risulta di 0,25, che è oltre la tolleranza della sonda usata da OSS6, ma vicino ad essa.

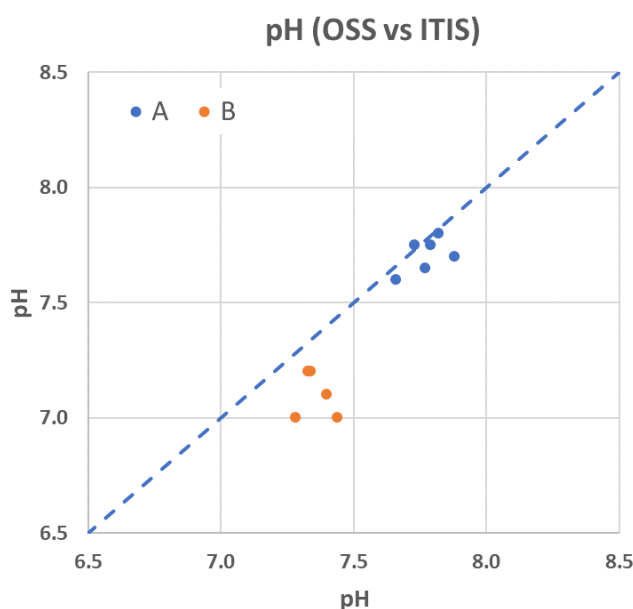


Fig. 1 - Confronto tra le misure di pH dei campioni A e B indicati in Tabella 1

Considerazioni sulle misure di conducibilità

Le misure di conducibilità sono state effettuate alla temperatura di 20°C sui campioni A e B ottenuti riunendo i sotto-campioni per avere una quantità di liquido di misura sufficiente per immergervi l'elettrodo dello strumento autocostruito OSS6.

I risultati presentati evidenziano una sovrastima di OSS6 rispetto allo strumento dell'Istituto Molinari. Va però precisato che le misure effettuate presso il laboratorio del depuratore di Nosedo (come descritto nel successivo paragrafo) con lo stesso strumento OSS6 non mostrano differenze così rilevanti e, quindi, si può pensare che le due prove condotte all'ITIS Molinari siano state inficiate da fattori sperimentali non sufficientemente controllati.

Alle prove comparative hanno partecipato per l'Osservatorio Lambro *Carlo Carrettini, Gianni Pampurini, Gianni Tartari* e per l'Istituto Molinari, oltre agli studenti, le loro insegnanti *Morena Buga e Marina Colavitto*.

Prove comparative eseguite presso il depuratore di Nosedo

Le prove comparative sono state eseguite il 22/12/2021 nel Laboratorio chimico del depuratore di Nosedo (<http://www.depuratorenosedo.eu/it/>) gestito da MM S.p.A.

Strumenti utilizzati

Osservatorio Lambro

- due analizzatori portatili di pH e conducibilità elettrica (EC) autocostruiti. La descrizione degli strumenti OSS1 e OSS6 è contenuta nel **Rapporto N.1 "Monitoraggio civico: studi preliminari e primi risultati – Allegato 4"**.
- un analizzatore di ossigeno disciolto composto da una sonda della Atlas Scientific (<https://atlas-scientific.com/kits/dissolved-oxygen-kit/>) con calibrazione interna e una scheda Arduino UNO.

Laboratorio chimico MM

- 4 soluzioni tampone di taratura del pH, preparate secondo la norma ISO 17034 per tarare strumenti che rispettano la norma ISO 17025 (pH: 4, 7, 9, 11)
- Strumento di misura Mettler Toledo mod. Seven Compact duo per pH e EC.
- Soluzione standard per EC da 0,978 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20 °C.

Confronto delle misure di pH

Le misure di pH sono state effettuate usando due strumenti dell'Osservatorio Lambro (OSS1 e OSS6), lo strumento di MM Mettler Toledo e le quattro soluzioni tampone (pH: 4, 7, 9, 11).

I risultati sono riportati nel grafico di Figura 2. Nella Tabella 2 sono riportati i dati delle misure, mentre la Tabella 3 riporta gli scarti assoluti e relativi in percentuale. Come si può notare gli errori assoluti per i due strumenti OSS1 e OSS6, rispetto alle soluzioni tampone, non superano i 2 decimi di pH, che rispecchia l'accuratezza delle sonde usate ($\pm 0,1$), un valore coerente con la comparazione effettuata presso l'ITIS Molinari, mentre lo strumento di MM mostra uno scarto massimo intorno ad un decimo.

E' interessante notare che i due strumenti dell'Osservatorio Lambro sono stati calibrati circa due mesi prima con soluzioni tampone a pH 4,00, 6,86 e 9,18, prodotte da apposite bustine di sali sciolti in 250 cc di acqua distillata, non secondo la norma ISO 17025, e che il risultato ottenuto fornisce una importante indicazione riguardo alla stabilità della strumentazione autocostruita.

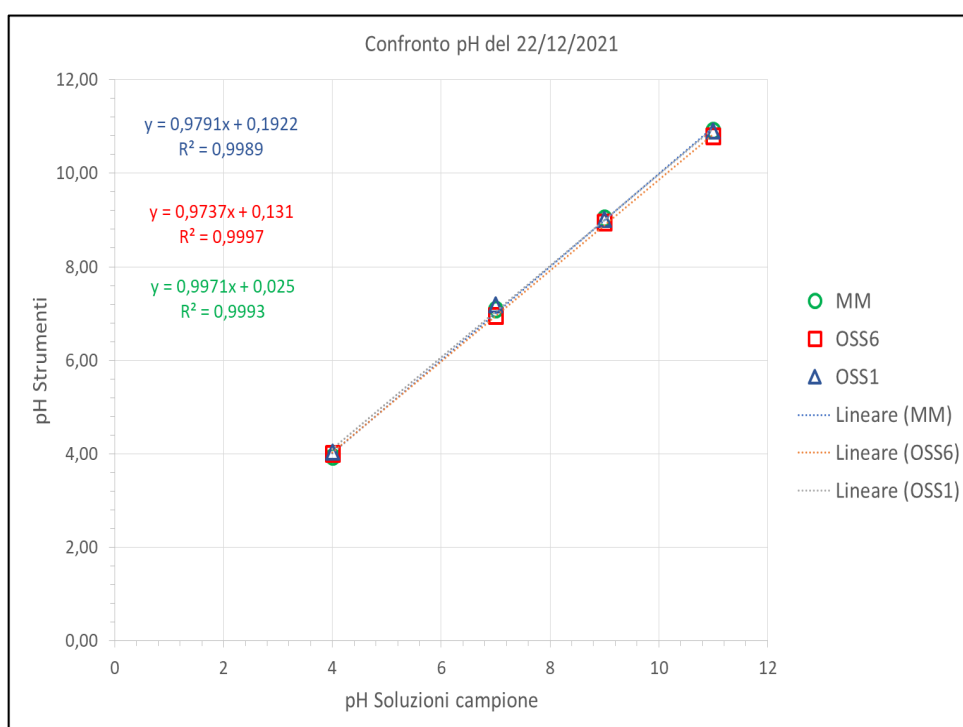
Tabella 2 - Risultati delle misure effettuate presso il laboratorio MM di Nosedo.

Soluzioni tampone	pH OSS1	pH OSS6	pH MM
pH 4	4,03	4,00	3,95
pH 7	7,18	6,96	7,09
pH 9	9,01	8,96	9,05
pH 11	10,90	10,79	10,92

Tabella 3 - Analisi degli errori sulle misure di pH

Soluzione Campione	OSS1 errore %	OSS6 errore %	MM errore %	OSS1 errore assoluto	OSS6 errore assoluto	MM errore assoluto
4	0,75	0,00	-1,25	0,03	0,00	-0,05
7	2,58	-0,57	1,29	0,18	-0,04	0,09
9	0,11	-0,44	0,56	0,01	-0,04	0,05
11	-0,91	-1,91	-0,73	-0,10	-0,21	-0,08

Figura 2 - Confronto tra il pH misurato dai vari strumenti e le soluzioni standard.



Confronto su Conducibilità (EC)

La soluzione campione da 0,978 $\mu\text{S}/\text{cm}$ è risultata di valore troppo basso per i due strumenti dell'Osservatorio Lambro che hanno determinato una risposta *fuori range*.

Sono state quindi misurate le EC, riportate a 20°C, di 5 campioni: tre acque minerali in commercio e due campioni naturali, uno proveniente dall'uscita dal depuratore e uno del Lambro, prelevato al ponte di via Fantoli.

Nel grafico di Figura 3 sono riportati i risultati. Oltre ai punti relativi ai due strumenti OSS1 e OSS6, sono stati riportati i punti dei valori dichiarati in etichetta delle acque in bottiglia (asse ordinate) contro i valori misurati dallo strumento MM (asse ascisse). La Tabella 4 riporta tutti i valori numerici rappresentati sul grafico.

Sullo stesso grafico sono riportate due curve interpolatrici dei valori OSS1 e OSS6 che possono essere usate per correggere le misure dei due strumenti, una volta inserite nel firmware caricato sul

microcontrollore. I valori misurati nelle acque in bottiglia sono abbastanza vicini a quelli di etichetta. La linea nera rappresenta la retta ideale 1 a 1.

Tabella 4 - Valori misurati di conducibilità dai vari strumenti

Campioni	EC OSS1 μS/cm a 20 °C	EC OSS6 μS/cm a 20 °C	EC MM μS/cm a 20 °C
Acqua minerale Levissima (118 μS/cm a 20 °C)	110	113	123
Acqua minerale San Benedetto (428 μS/cm a 20 °C)	380	308	423
Acqua minerale Essenziale (2300 μS/cm a 20 °C)	2358	3130	2368
Acqua impianto Nosedo	841	828	840
Acqua del Lambro, ponte Fantoli	472	413	483

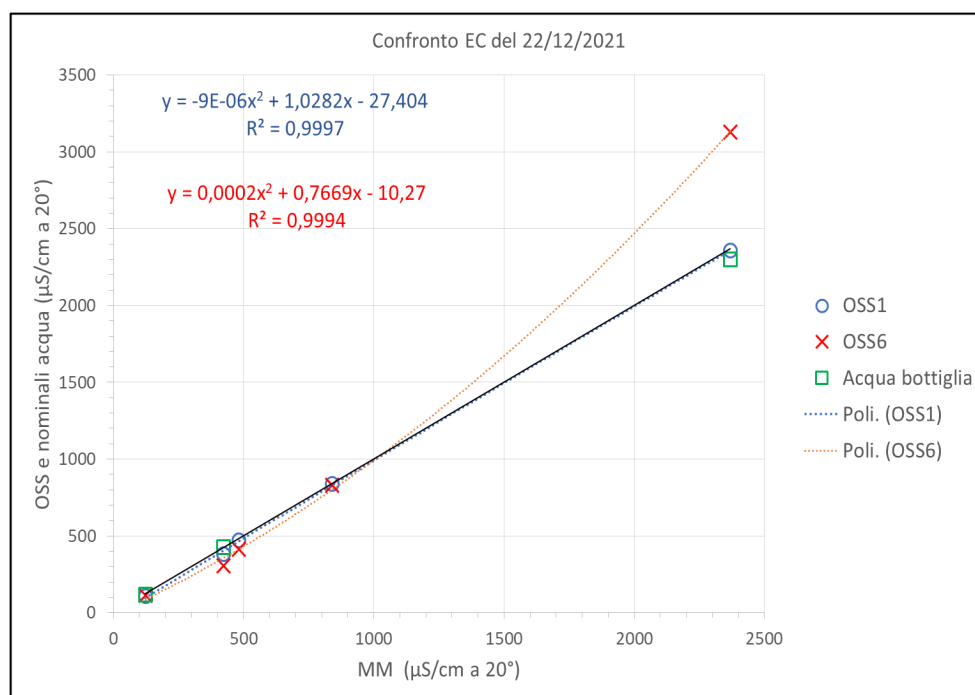


Figura 3 - Confronto sui valori di EC tra i due strumenti Lambro Lucente e quello MM.

Dalla figura 3 si nota che la risposta degli strumenti OSS1 e OSS6 è abbastanza allineata con quella dello strumento MM fino a circa 1000 μS/cm. Per il valore più alto (2300) OSS6 si discosta di molto da MM e OSS1. Questo fatto è dovuto probabilmente ad un difetto dello strumento, che, nell'ipotesi di una sua stabilità nel tempo, potrebbe essere corretto tramite il polinomio calcolato e riportato sul grafico.

Ossigeno disciolto (DO)

Indipendentemente dalle misure precedenti, è stato provato lo strumento per la misura dell'ossigeno disciolto (Figura 4). Lo strumento, in configurazione provvisoria in attesa di un suo utilizzo in

campagne di misura, è composto da una sonda Atlas Scientific, con output digitale e una scheda Arduino programmata per acquisire e decodificare il dato, che viene espresso in mg/L e visualizzato su PC. La sonda può essere calibrata posizionandola in aria e in una soluzione campione fornita dalla stessa ditta con una concentrazione di DO pari a 0. Nei due casi la calibrazione viene fatta inviando alla scheda Arduino un apposito comando.

Nel nostro caso si sono avuti i valori estremi di 0 e 9 mg/L. Su un campione di acqua del rubinetto il valore è risultato essere 7,04 mg/L. Contiamo in un prossimo futuro di realizzare con la stessa sonda uno strumento da campo analogo a quelli già sperimentati e di fare inter-comparazioni con strumenti standard del laboratorio MM di Nosedo.



Figura 4 - Sonda per la misura dell'ossigeno disciolto collegata ad una scheda microcontrollore Arduino.



Figura 5 - Laboratorio chimico Depuratore di Nosedo, MM S.p.A.: Inter-comparazione strumenti dell'Osservatorio Lambro

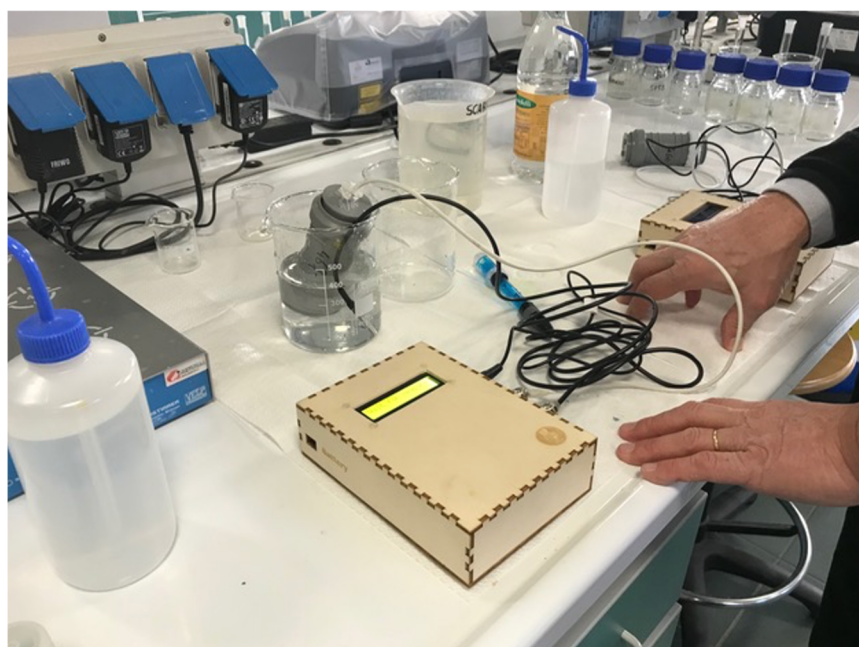


Figura 6 - Laboratorio chimico Depuratore di Nosedo, MM S.p.A.: Inter-comparazione strumenti dell'Osservatorio Lambro - misure di conducibilità elettrica (EC).

Conclusioni

Le prove effettuate presso l'Istituto Molinari e presso il Laboratorio chimico del depuratore di Nosedo hanno evidenziato una buona affidabilità degli strumenti auto-costruiti e già impiegati nella prima campagna di misura.

Le misure di pH hanno mostrato un'ottima risposta rispetto agli standard usati, preparati secondo le norme ISO 17034, e una buona confrontabilità con gli altri strumenti utilizzati da MM e dall'Istituto Molinari.

Le misure di conducibilità hanno invece evidenziato una buona confrontabilità con lo strumento di misura utilizzato da MM per valori di conducibilità non elevata e differenze nella risposta tra gli strumenti stessi.

Rispetto alle misure eseguite presso l'Istituto Molinari si evidenzia invece una sovrastima non trascurabile, ma va detto che le diverse matrici dei campioni indagati potrebbero avere avuto qualche effetto negativo sulle misure. In tutti i casi la limitazione a due sole prove rende poco attendibile ogni confronto statistico. Si è comunque già pensato di sostituire la sonda di conducibilità autocostruita con una commerciale di dimensioni ridotte.

Per quanto riguarda la sonda per l'ossigeno i pochi risultati sono congruenti con i dati di letteratura e con alcune misure fatte in precedenza. La sonda verrà comunque impiegata nelle prossime campagne, conducendo misure in parallelo con la sonda in dotazione a MM.

Complessivamente si può affermare che le strumentazioni auto-costruite attualmente in uso rispondono alle necessità per cui sono state realizzate e che il loro impiego nel tempo consentirà di compiere valutazioni più approfondite, nel caso fosse necessario apportare eventuali modifiche.