

Universidad Politécnica de Cataluña.

Programa de Doctorado
Recursos Naturales y Contaminación.

TESIS DOCTORAL

Título

“Desarrollo de un sistema integrado para la monitorización “in situ” de metales pesados.

Presentado por:

Juan Arturo Díaz Rengifo.

Ingeniero Químico.

Para optar el grado de Doctor Ingeniero Químico.

Dirigido por:

Dr. Antonio Florido Pérez.

Dra. Adriana Farran Marsa.

Barcelona, Marzo 2001

Abstract

In this work, an Integrated System for in situ monitoring of heavy metals was developed. The study include three disciplinary areas, the electronics, the information technology and the electrochemistry. The first step was the development of new cation selective chemical sensors, using the thick film technology. The second task was the development of one virtual instrument (VI), which was the essential part of the system, using the graphical programming language LabVIEW which is capable of performing measurement functions, including data acquisition, display, analysis in the time and frequency domains, data archiving and read to file. Finally, it was built a signal processor, for the new plane and miniaturised electrodes. The installation of all these elements in a portable computer formed the Integrated System.

Keywords: thick film, chemical sensors, integrated systems, virtual instrumentation, signals processor, in situ measurements, monitoring, heavy metals.

Dedicatoria

*Con todo el amor, respeto y eterno agradecimiento, a mis irrepetibles padres: **Juana y Alberto.***

*A **Victoria**, quien siempre esta a mi lado aunque no está presente.*

*A mi primer maestro de Electrónica, **Wilson Rojas.***

*A mi familia, **María, Heidi, Mario** y al más peque de todos **Bryan.***

AGRADECIMIENTOS

A los Directores del presente trabajo, Dr. Antonio Florido y Dra. Adriana Farran, por todo el apoyo brindado y la aceptación de los riesgos que presentó el desarrollo de esta aventura intelectual.

Al Dr. Manuel Aguilar, por su oportuno y sabio consejo de maestro.

Al Dr. Ramón Pallàs, experto en instrumentación electrónica, por su generosa y valiosa colaboración en el desarrollo de Sistema SPPAE. Al Dr. José Luis Cortina por todas las colaboraciones prestadas y muestras de interés en el desarrollo de esta tesis. Al Ing°. Josep Chatris, por el apoyo material bibliográfico de LabVIEW en los inicios y aquel detalle que solía decirme ...“es sencillo, ya veras que cuando funciona, alucinarás...”.

A la National Instruments Corporation, por el soporte técnico que me brindaron y la simpatía de cada uno de los Ingenieros técnicos para resolver cada una de las dudas en la construcción del Sistema VIPCCHES.

Al Ing°. Mecánico, Rafael Bermúdez por los momentos profesionales de discusión que compartimos en los diseños de las partes del SIMA y al Ing°. Electrónico, José Manuel Guerrero por el apoyo técnico brindado.

Al Dr. Josep Mata, Josep M^a. Casas, Dr, Xavier de las Heras, Dra. Concepción Lao y Lluçia Rexach, como a cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales y sobre todo del Programa de Doctorado Recursos Naturales y Contaminación.

A cada uno de Docentes e Investigadores del Departamento de Ingeniería Química - Unidad de Química Inorgánica y Analítica, Dra. Ana Sastre, Dr. Joan de Pablo, Dr. Ignasi Casas, Dra. Muria Miralles, Dra. María Martínez, Dr. Miquel Rovira, por el apoyo y las muestras de simpatía que hicieron más acogedor el lugar de trabajo.

A los compañeros de “faena”, Elianna Castillo, Isabela Lagreca, Graciela Benzal, Victor Garrido, Giulana Coscera, Abdel Chentouf, Abdel Hatimi, Reda Haddad, Oriol Gilabert, Frederic Clarens, Erni Meinhard, Conchi González y Sergio Sanllorente, por todo el apoyo brindado y la tolerancia que tuvieron al no poder asistir a los “cafés de las once”.

A los doctorandos Ing. Henry Flores y Blgo. Carlos Parrado por todos los momentos académicos que hemos compartido y el apoyo informático.

A la familia Carmona y González por darme sus apoyo familiar y afectivo, en especial a Silvia y a cada uno de los amigos de esta poderosa Región de Cataluña, que hicieron muy grato cada momento que pasamos juntos.

A la Dra. Lastenia Mesía por el compromiso de ser mi “Manager” y vigilar constantemente mis asuntos académicos y administrativos en la Universidad Nacional de la Amazonía Peruana (UNAP).

A mis colegas de la UNAP que se encuentran realizando estudios de Doctorado en España, Lic. Daniel Arteaga (Barcelona) y Blgo. Jorge Marapara (Canarias).

A la Decana de la Facultad Ingeniería Química Magister Rosalinda Pastor y al Jefe del Departamento Ing° César Saenz, por prestarme todo el apoyo académico y administrativo durante estos años. A todos y cada uno de mis compañeros de trabajo, Docentes y Administrativos de la UNAP que de una u otra manera facilitaron la realización de mis estudios.

A mi Compadre y Amigo Ing° Aldo Reategui, con quien compartí la mejor época de la vida universitaria y soñábamos con proezas tecnológicas que podríamos hacer si teníamos la oportunidad.

A la Agencia Española de Cooperación IberoAmericana, (sección MUTIS) por la financiación de mis estudios de Doctorado y haberme dado la oportunidad de hacer realidad uno de mis grandes anhelos como profesional y persona.

Índice

	Págs.
Introducción.	
PARTE I. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y LOS OBJETIVOS GENERALES.	
1.1.0.0. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.	22
1.1.0.0. Análisis de los metales ecotóxicos relevantes.	28
1.1.1.0. Breves antecedentes de estudios.	29
1.1.2.0. Delimitación del problema de investigación.	32
1.2.0.0. OBJETIVOS GENERALES.	33
PARTE II. FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍA.	
2.1.0.0. EL SISTEMA DE INSTRUMENTACIÓN.	36
2.1.1.0. El sistema de medida.	36
2.1.2.0. El proceso de medida.	36
2.1.3.0. Clases y componentes de un sistema de instrumentación.	36
2.1.4.0. Sistema de instrumentación basado en computadoras.	36
2.1.4.1. Arquitectura de un sistema de instrumentación, basado en computadora.	38
2.1.4.2. Características de un programa de control por ordenador.	39
2.1.4.3. Parámetros instrumentales básicos.	40
2.1.5.0. Errores en la medida.	42
2.1.5.1. Minimización de los errores de medida.	42
2.2.0.0. SENSORES QUÍMICOS	43
2.2.0.0. Electroodos.	45
2.2.0.1. Electrodo de referencia.	45
2.2.0.2. Electrodo indicador o de trabajo.	46
2.2.1.0. Parámetros de evaluación.	47
2.2.1.1. Curva de calibración.	47
2.2.1.2. Reproducibilidad de la respuesta.	48
2.2.1.3. Dinámica de respuesta.	48
2.2.1.4. Límite de respuesta lineal y límite práctico de detección.	48
2.2.1.5. Tiempo de vida.	49
2.2.1.6. Efecto del pH sobre el potencial. Diagrama de Reilley.	49
2.2.1.7. Variables que afectan la medición.	49
2.2.1.8. Resumen de los valores deseados en los parámetros de electrodos selectivos.	50

2.3.0.0.	PROGRAMACIÓN GRÁFICA ENTORNO LabVIEW.	51
2.3.1.0.	Presentación de LabVIEW.	51
2.3.2.0.	La instrumentación virtual.	51
2.3.3.0.	Componentes de un VI.	52
2.3.3.1.	Ventanas frontal y panel diagrama.	53
	A) Panel frontal.	53
	B) El panel diagrama.	54
2.3.4.0.	Paleta de herramientas.	54
2.3.5.0.	Funciones de las herramientas.	55
2.3.6.0.	Iconos y conectores.	56
2.3.7.0.	Clases de datos.	56
2.3.8.0.	Programación estructurada y modular.	56
2.3.8.1.	Programación estructurada.	56
2.3.8.2.	Programación modular.	57
2.3.9.0.	Definición de funciones y VIs más importantes.	57
2.3.9.1.	Funciones operativas.	57
2.3.9.2.	Funciones Formula Node.	59
2.3.9.3.	Funciones numéricas.	59
2.3.9.4.	Funciones booleanas.	59
2.3.9.5.	Funciones comparativas.	60
2.3.9.6.	Funciones strings.	60
2.3.9.7.	Funciones array y clusters.	60
2.3.9.8.	Función diálogo y tiempo.	60
2.3.9.9.	Función de archivo y error.	60
2.3.9.10.	Funciones de VIs para el análisis.	61
2.3.9.11.	Funciones de VIs para la adquisición de datos.	61
2.4.0.0.	EL PROCESADOR DE SEÑAL.	62
2.4.1.0.	Tipos de señales.	62
2.4.2.0.	Operaciones con señales analógicas.	63
2.4.3.0.	El amplificador instrumental.	63
2.4.4.0.	El filtrado.	66
2.4.5.0.	Interferencias o ruidos.	68
2.4.6.0.	Fuente de ruidos.	69
2.4.7.0.	Errores en el acondicionamiento de la señal.	71
2.4.8.0.	Los errores de ganancia y errores de cero.	72
2.4.9.0.	La adquisición de datos.	72
2.4.10.0.	Calibración en la adquisición de señales.	73
2.4.11.0.	Corrección de los errores de Ganancia y de Cero.	75
2.4.12.0.	Muestreo de señales.	76
2.4.13.0.	Consideraciones de muestreo.	77

PARTE III. DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS.

CAPÍTULO I. ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES DE CONFIGURACIÓN CONVENCIONAL.

1.1.0.0.	Objetivos específicos.	84
-----------------	-------------------------------	-----------

1.2.0.0.	Construcción de cuerpos de electrodos selectivos a iones de configuración convencional.	85
1.2.1.0.	Material	85
1.2.2.0.	Construcción del cabezal reemplazable y del cuerpo del electrodo.	86
1.3.0.0.	Elaboración de las mezclas sensoras.	87
1.3.1.0.	Aparatos, materiales y reactivos.	87
1.3.2.0.	Elaboración de la mezcla sensora para los sensores de cobre(II).	88
1.3.3.0.	Elaboración de la mezcla sensora para los sensores de cadmio(II).	91
1.3.4.0.	Elaboración de la mezcla sensora para los sensores de plomo(II).	91
1.4.0.0	Fabricación de electrodos convencionales selectivos a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II).	92
1.4.1.0.	Material y reactivos.	92
1.4.2.0.	Procedimiento experimental.	92
1.5.0.0.	Evaluación de los electrodos selectivos a los iones.	93
1.5.1.0.	Parámetros de la curva de calibración.	94
1.5.1.1.	Reproducibilidad del proceso de construcción y estabilidad de respuesta.	96
1.5.2.0.	Dinámica de respuesta.	96
1.5.3.0.	Tiempo de vida.	97
1.5.4.0.	Límite práctico de detección.	97
1.5.5.0.	Efecto del pH.	98
1.6.0.0.	Resultados y su discusión.	98
1.6.1.0.	Características de las curvas de calibración	99
1.6.1.1.	Reproducibilidad del proceso de construcción y estabilidad de respuesta.	99
	A) Electrodo sensible al catión cobre (II).	101
	B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).	102
	C) Electrodo sensible al catión plomo(II).	104
1.6.1.2.	Pendiente.	105
	A) Electrodo sensible al catión cobre (II).	105
	B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).	105
	C) Electrodo sensible al catión plomo(II).	105
1.6.1.3.	Potencial normal.	106
	A) Electrodo sensible al catión cobre (II).	106

	B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).	106
	C) Electrodo sensible al catión plomo(II).	107
1.6.2.0.	Dinámica de respuesta.	107
1.6.3.0.	Tiempo de vida.	109
1.6.4.0.	Límites prácticos de detección.	110
1.6.5.0.	Influencia del pH.	110
	A) Electrodo sensible al catión cobre (II).	111
	B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).	112
	C) Electrodo sensible al catión plomo(II).	113
1.6.6.0.	Interferencias.	114
1.7.0.0.	Conclusiones específicas.	116
 CAPÍTULO 2. NUEVOS ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES DE CONFIGURACIÓN PLANA POR TECNOLOGÍA “THICK FILM”.		
2.1.0.0.	Objetivos específicos.	120
2.2.0.0.	Diseño y construcción de los electrodos.	120
2.2.0.0.	Diseño de los transductores.	121
2.3.0.0.	Construcción y elaboración los electrodos selectivos planos.	124
2.4.0.0.	Diseño y construcción de un conmutador electro-mecánico para los electrodos de configuración plana.	127
2.4.1.0.	Descripción del sistema de conexión conmutable para los electrodos de configuración plana.	127
2.4.2.0.	Diseño de la placa de conexión de los electrodos.	129
2.5.0.0.	Resultados y discusión.	129
2.5.1.0.	Efecto de la geometría y el tamaño de los electrodos.	130
2.5.2.0.	Parámetros de calibración.	135
2.5.3.0.	Características dinámicas de respuesta.	136
2.5.4.0.	Tiempo de vida.	138
2.6.0.0.	Conclusiones específicas.	139

CAPÍTULO 3. ELECTRODOS DE REFERENCIA Ag/AgCl DE CONFIGURACIÓN PLANA POR TECNOLOGÍA “THICK FILM

3.1.0.0.	Objetivos específicos.	144
3.2.0.0.	Construcción de los electrodos.	144
3.2.1.0.	Materiales y reactivos.	145
3.2.2.0.	Formulación y deposición de la pasta sensora.	145
3.2.3.0.	Anodización de la pasta sensora.	146
3.3.0.0.	Evaluación de los electrodos de referencia.	147
3.3.1.0.	Parámetros de calibración.	147
3.3.2.0.	Estabilidad del potencial.	147
3.3.3.0.	Dinámica de respuesta.	148
3.3.4.0.	Tiempo de vida.	148
3.3.5.0.	Interferencias con los cationes de trabajo.	148
3.4.0.0.	Resultados y discusión.	148
3.4.1.0.	Parámetros de calibración.	149
3.4.2.0.	Estabilidad del potencial.	150
3.4.3.0.	Dinámica de respuesta.	152
3.4.4.0.	Tiempo de vida.	153
3.4.5.0.	Interferencia con los cationes de trabajo.	153
3.5.0.0.	Conclusiones específicas.	154

PARTE IV. DESARROLLO DEL INSTRUMENTO VIRTUAL EN ENTORNO LABVIEW

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DEL PROGRAMA “VIRTUAL INSTRUMENTS FOR POTENCIOMETRIC CONTROL OF CHEMICAL SENSORS (VIPCCHEs)”.

4.1.0.0.	Objetivos específicos.	160
4.2.0.0.	Implementación.	160
4.3.0.0.	Arquitectura principal del programa VIPCCHEs.	160
4.4.0.0.	Descripción del diseño y la construcción del programa de “VIPCCHEs”	162
4.4.0.0.	Función calibración.	165
4.4.1.0.	Función adquisición de datos.	176
4.4.2.0.	Función análisis de datos.	185
4.4.3.0.	Funciones auxiliares- Delete points, Save y Read to File.	189

4.5.0.0.	Jerarquía de los subVIs en VIPCCHEs.	196
-----------------	---	------------

4.6.0.0.	Conclusiones específicas.	197
-----------------	----------------------------------	------------

PARTE V. DESARROLLO DEL PROCESADOR DE SEÑAL

CAPÍTULO 5. EL PROCESADOR DE SEÑAL PARA UN ARRAY DE ELECTRODOS PLANOS.

5.1.0.0.	Objetivos específicos.	204
-----------------	-------------------------------	------------

5.2.0.0.	Implementación.	204
-----------------	------------------------	------------

5.3.0.0.	Diseño y construcción del procesador de señal.	204
-----------------	---	------------

5.3.1.0.	Diseño y construcción del módulo amplificador - filtro para un electrodo selectivo a un ión.	206
----------	--	-----

5.3.2.0.	Diseño y construcción del procesador de señal para un “array” de electrodos planos.	209
----------	---	-----

5.4.0.0.	Evaluación del procesador de señal.	212
-----------------	--	------------

5.4.1.0.	Evaluación de la unidad modular amplificador-filtro.	212
----------	--	-----

5.4.2.0.	Evaluación del SPPAE.	214
----------	-----------------------	-----

5.5.0.0.	Conclusiones específicas.	215
-----------------	----------------------------------	------------

CAPÍTULO 6. INSTALACIÓN Y EVALUACIÓN DEL SISTEMA INTEGRADO PARA MONITORIZACIÓN AMBIENTAL (SIMA).

6.1.0.0.	Objetivo específico.	218
-----------------	-----------------------------	------------

6.2.0.0.	Instalación de los componentes del SIMA.	218
-----------------	---	------------

6.2.1.0.	Descripción de la tarjeta DAQCard AI 16XE50.	218
----------	--	-----

6.2.2.0.	Descripciones de los componentes de conexión y su conexión.	221
----------	---	-----

6.2.3.0.	Instalación del sistema de adquisición de datos.	222
----------	--	-----

6.3.0.0.	Calibración del instrumento.	223
-----------------	-------------------------------------	------------

6.3.1.0.	Corrección del Error de Ganancia y del Error Cero.	224
----------	--	-----

6.3.2.0.	Procedimientos, resultados y análisis comparativo.	226
----------	--	-----

6.4.0.0.	Protocolo normalizado de trabajo (PNT).	229
-----------------	--	------------

6.5.0.0.	Evaluación del SIMA.	234
-----------------	-----------------------------	------------

6.5.1.0.	Calibración del electrodo.	234
----------	----------------------------	-----

6.5.1.1.	Calibración externa continua (modo “single”)	234
6.5.1.2.	Adquisición de datos (modo “single”)	236
6.5.1.3.	Análisis de catión (II) (modo “single”)	237

6.6.0.0. Conclusiones específicas. 240

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS. 241

7.1.0.0. Conclusiones. 244

7.1.1.0.	Desarrollo de sensores químicos.	244
7.1.2.0.	Desarrollo del programa “VIPCCHEs”	445
7.1.3.0.	Desarrollo del procesador de señal.	246
7.1.4.0.	Instalación y evaluación del SIMA.	247

7.2.0.0. Perspectivas. 248

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ANEXOS.

Anexo 01.	Diseño del sensor electrónico.
Anexo 02 y 03	Diseño del vaso muestral para el SPPAE.
Anexo 04 al 09	Diseño del agitador magnético portátil.
Anexo 10	Diseño del circuito electrónico del SPPAE
Anexo 11	Diseño del soporte del SPPAE.

Introducción

Observar y medir los hechos y fenómenos físicos y químicos en la naturaleza siempre ha sido parte del comportamiento y desarrollo humano, primero describiendo, luego explicando y más tarde siendo capaz de predecir y controlar los eventos. Las herramientas empleadas para este propósito cada vez son más sofisticadas debido a la continua evolución de la tecnología. El empleo, desde hace décadas de instrumentos de medida y control basado en computadora ha permitido incrementar enormemente la productividad y el conocimiento humano.

Quizás probablemente dentro de muy pocos años seamos capaces de dar instrucciones verbales a nuestros instrumentos y herramientas en lenguaje natural, y éstas serán trasladadas a un lenguaje binario para llevar a cabo diversas y complejas operaciones.

La historia en la evolución de los instrumentos va en paralelo, por un lado, con el cuasi-perfeccionamiento de los materiales y dispositivos electrónicos y, por otro, con el avance diario de la tecnología computacional.

El diseño de los instrumentos de medida y control ha progresado de forma discontinua. Desde hace unas décadas estos sistemas estaban basados en una arquitectura de tubos al vacío (diodos, triodos, etc.) con los que, dada su aparatosidad, era inimaginable medir en el campo. Luego, llegaron los circuitos de transistores, los circuitos integrados y ahora los chips, ligeros, potentes y funcionales y, junto a todo esto, el devenir de los sistemas basados en computadora, en los que el desarrollo de herramientas en software de programación, juega un papel importante en la medida.

El presente trabajo de investigación titulado “**Desarrollo de un Sistema Integrado para Monitorización “in situ” de metales pesados**”, trata de la puesta en marcha de un nuevo sistema de medida potenciométrico portátil para la determinación cuantitativa de metales pesados tóxicos al medio ambiente para medidas en el campo.

La investigación y desarrollo de esta tesis se ha realizado en el laboratorio de investigación de la Unidad de Química Inorgánica y Analítica, del Departamento de Ingeniería Química en la Escuela Técnica y Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Su estructura general comprende tres áreas disciplinarias: la electroquímica, en los sensores químicos; la informática, en los diseños de programación gráfica, y la instrumentación electrónica. En base a esto se desarrollaron sensores químicos selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) de configuración plana mediante tecnología “thick film” usando la técnica de moldeo; un paquete de herramientas basado en “software” de LabVIEW, con el nombre de Instrumentación Virtual para el Control Potenciométrico de Sensores Químicos, (en inglés “VIPCCHEs”) y finalmente, se construyó un procesador de señal para electrodos array planos, de nombre “SPPAE”.

La presente tesis se ha dividido en cinco partes:

La **Parte I** enfoca **el problema de investigación y el objetivo general**. En esta parte se esboza de forma breve, el problema ambiental que genera la acumulación de metales pesados en el entorno y específicamente en el suelo. La contaminación por dispersión de estos materiales debido a las distintas actividades productivas de la industria, ha creado la necesidad urgente de disponer de instrumentación capaz de detectar niveles de contaminación de metales tóxicos relevantes “in situ” y que además posibilite la intercomunicación documentada. En esta parte también se definen los objetivos generales.

En la **Parte II, fundamento y metodología**, se realiza un sumario de los términos, conceptos, fórmulas, reglas y procedimientos más importantes de las tres distintas disciplinas en las que se desarrolla el trabajo.

La Parte III comprende el **desarrollo de sensores químicos** que se divide en tres capítulos:

En el **capítulo 1**, se estudia la fabricación y evaluación de **electrodos selectivos a iones de configuración convencional**, específicamente a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II), una vez justificada su necesidad en la Parte II. Junto a estos electrodos se estudia un sistema de conexión conmutable con la finalidad de evaluar los electrodos en el modo “Array”.

El **capítulo 2**, trata del estudio de **nuevos electrodos selectivos a iones de configuración plana por tecnología “thick film”** para la determinación de los mismos cationes mencionados. Estos sensores han sido fabricados mediante la técnica “thick film” por moldeo (“casting”) que permite disponer de unidades miniaturizadas y adaptables al nuevo sistema de medida. Este trabajo se ha complementando con el desarrollo de un soporte para conexión conmutable de estos nuevos electrodos.

El **capítulo 3** trata del estudio de **electrodos de referencia de Ag/AgCl de configuración plana por tecnología “thick film”**, siguiendo la misma metodología que para los electrodos planos selectivos a iones.

La siguiente etapa, **Parte IV, capítulo 4**, trata sobre el **Desarrollo del programa en entorno LabVIEW**. En este ítem, se estudia el diseño del instrumento virtual para el control potenciométrico de sensores químicos, elaborado en “software” de programación gráfica de LabVIEW, capacitándolo para adquirir las señales procedentes de los electrodos selectivos a iones, analizarlos y presentarlos de manera interactiva.

Finalmente, la **Parte V**, que comprende dos capítulos, trata sobre el **desarrollo del procesador de señal**. En el **capítulo 5** se trata sobre el diseño, construcción y puesta en marcha del sistema de Procesamiento de Señal para Electrodos Array Planos (SPPAE), el cual, se compone de un conjunto de módulos de amplificación–filtrado insertados en un Bus de alimentación.

En el **capítulo 6**, se estudia la **instalación y evaluación del sistema de integración para la monitorización ambiental** en el que se trata sobre la integración de todas las partes estudiadas (electrodos selectivos de configuración plana, el programa VIPCCHES y el procesador de señal SPPAE); se describen algunos componentes adicionales al sistema y su instalación; el protocolo de funcionamiento del programa VIPCCHES; la calibración de instrumento, la validez del sistema de medición mediante un ejemplo de un análisis de una muestra sintética comparado con los valores obtenidos por un instrumento comercial.

Por último, se dan a conocer las conclusiones generales a las que se ha llegado en el presente trabajo y algunas perspectivas de estudios en el futuro.

Parte I

El Problema de

Investigación y los Objetivos

1.1.0.0. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

La política medioambiental respecto a los suelos en España tiene como uno de sus principales objetivos, en el que centra importantes esfuerzos, la implementación de las reglamentaciones de su uso y mantenimiento, facilitando los recursos de materiales y equipos para mejorar las condiciones de control y prevención ambiental.

En el aspecto tecnológico estos trabajos van dirigidos a las formulaciones de nuevos diseños de instrumentos y material de elevadas sensibilidad y versatilidad, que permitan análisis rápidos, en el lugar de los hechos y a bajo coste.

La detección analítica *in situ*, ofrece avances en la monitorización para distinguir distintas especies químicas y determinarlas cuantitativamente debido a los exitosos avances en nuestro tiempo de la informática y la electrónica, y el desarrollo continuado de sensores químicos.

Los problemas ambientales más puntuales se generan en torno al recurso suelo, porque en él se sustenta el equilibrio biótico natural y es, al mismo tiempo, uno de los factores de producción más importante de las actividades humanas que posee un alto potencial modificador de los recursos y los sistemas ambientales, como la agricultura, la ganadería, la silvicultura y la piscicultura.

Los suelos poseen un umbral específico de estabilidad, es decir, una capacidad para asimilar las intervenciones humanas sin entrar en procesos de deterioro, que varía en función del tipo de suelo y de su entorno. Por lo tanto, una misma acción puede inducir efectos de diferente magnitud en función inversa de sus umbrales de estabilidad. Al referirnos a la acción humana, no sólo se alude al manejo silvoagropecuario de los suelos, sino también a acciones de vertidos urbanos e industriales, con participación directa o indirecta del hombre, como es la contaminación exógena.

Las acciones antrópicas, a menudo conducen a cambios en las propiedades del entorno (conductividad eléctrica, temperatura, pH, radiactividad) y también

introducen en el medio natural compuestos como iones, metales pesados, hidrocarburos, disolventes organohalogenados, sustancias orgánicas y componentes biológicos (bacterias, virus, gérmenes diversos), que degradan y alteran las características naturales, produciendo contaminación en las aguas subterráneas que más adelante desembocaran en los pozos, lagos, ríos, mares y océanos.

El movimiento de los contaminantes por el terreno, está sujeto a diversos procesos que tienden a diluirlos o eliminarlos. Algunos de estos procesos son: la filtración mecánica en la superficie del suelo y en las cavidades (que afecta a la materia en suspensión), hidrólisis en función del pH, precipitación-dilución, reacciones redox, lixiviación, fenómenos de adsorción en las superficies de los minerales y coloides, intercambio iónico, ultra-filtración y otros.

Una de las actividades con mayor riesgo ambiental en el suelo se debe a la descarga de metales generados en la degradación de los diferentes vertidos de materiales en la superficie, procedentes de la expulsión de gases y partículas en los procesos de combustión y deposición de residuos urbanos e industriales. Así, la contaminación por metales pesados puede ser el resultado de la oxidación de sulfuros o de la disolución de ciertos carbonatos, o bien pueden ser aportados directamente por actividades industriales y/o mineras [1]. En medio oxidante y de pH elevado pueden pasar a ser inmovilizados y quedar fijados como óxidos precipitados o co-precipitados. También en medios fuertemente reductores (materia orgánica abundante con suministro de sulfatos y pH elevado) pueden ser fijados como sulfuros.

Si estos aportes se realizan a un ritmo superior a la velocidad de asimilación del suelo, conducen a la acumulación y a la alteración del equilibrio natural.

El suelo es el medio receptor de una gran cantidad de residuos metálicos. Se estimó en los años 80 por parte de Nriagu y Pacyma [2], que la cantidad anual de vertidos de metales en el suelo ascendía a unos 5 mil billones de Kg. La mayor parte de estos residuos metálicos provenía de las cenizas de la combustión de carburantes, principalmente del carbón, las otras procedían de otras fuentes (Tabla.1.0.1.)

Como resultado de las diversas actividades que se señalan en la tabla siguiente, se vierten una variada gama de metales, siendo los principales el As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, y Zn.

Fuente	Contribución (%)
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos de metalurgia	6
Residuos de materia orgánica	3
Fertilizantes	<2
Otros (Residuos alimenticios, agrícolas, industriales, madera, etc.)	<1

Tabla 1.1.0. Principales vertidos exógenos que contienen metales.

La cantidad de vertidos que se realizan de cada uno de estos metales depende de la actividad concreta que se considere. Así por ejemplo, el Mn es el que se encuentra en mayor cantidad incorporado en las cenizas de combustión, seguido del Cr, Zn y Ni, mientras que en los desechos urbanos se tiene básicamente Cu, Pb y Zn.

De la industria metalúrgica provienen principalmente Zn, Pb, Mn y Cu, y de la turba, la agricultura y los combustibles, Mn, Zn, Cu, Ni y Pb. [3].

De manera global los metales vertidos en orden de mayor a menor cantidad se pueden observar en la siguiente tabla:

Metales	Composición (%)
Mn	27
Zn	21
Cu	14
Cr	14
Pb	11
Ni	6
V	2
Mo	1
As	1
Otros metales < 1	3

Tabla 1.2.0. Composición de metales vertidos de origen antropogénico.

Los metales más peligrosos procedentes de los vertidos industriales son los metales pesados como el Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, y Zn, con toxicidades a niveles de ppm y hasta de ppb [4].

Generalmente la toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos. Un metal disuelto de manera iónica puede absorberse más fácilmente que en estado elemental. Los efectos tóxicos dependen también del grado de oxidación en que se encuentre el metal, de su capacidad de enlace con otros compuestos en forma de compuestos organometálicos o de su interacción con otros compuestos como los ácidos nucleicos, proteínas y enzimas, que a su vez responden a funciones celulares, produciendo alteraciones en los tejidos y órganos de los seres vivos.

La Ley 20/1986, del 14 de mayo define los residuos tóxicos y peligrosos en su Art. 2: “Residuos tóxicos y peligrosos: son todos los materiales sólidos, pastosos, líquidos así como los gases contenidos en recipientes, que, siendo el resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su producto destinado al

abandono contenga en su composición algunas de las sustancias y materias que figuran en el anexo de la presente Ley en cantidades o concentraciones tales que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente” [5]. Estas sustancias y materiales tóxicos y peligrosos considerados en el anexo de la presente Ley 20/1986 del 14 de mayo, son: el Hg, Cd, Ta, Be, Cr, Pb, Sb, Se, Te, Ti, y Cu.

El suelo nace y evoluciona bajo la acción de los factores activos del medio, el clima y la vegetación, sobre la matriz mineral originaria. El suelo pues, atraviesa sucesivas etapas de juventud y madurez hasta alcanzar una situación de equilibrio estable con la vegetación climática.

Entre los múltiples elementos y compuestos que conforman un suelo natural se encuentran sustancias que por sus características pudieran considerarse contaminantes, pero por encontrarse como trazas, su presencia no supone un riesgo, sino por el contrario, muchos de ellos, son nutrientes esenciales para la vegetación.

Podríamos decir, que un suelo contaminado, es una porción delimitada de terreno superficial o subterráneo, cuyas propiedades originales han sido modificadas por las actividades del hombre, al introducir factores físicos, biológicos o químicos que rebasen el umbral máximo de concentración. El criterio para poder establecer el umbral máximo de concentración, es la capacidad para alterar o degradar la calidad del mismo al perder éste algunas de sus propiedades que perturben el desarrollo de sus funciones dentro de los ecosistemas, que implica un riesgo o daño al medio ambiente.

En la tabla 1.3.0. se exponen los estándares holandeses de concentración de contaminantes del suelo como referencia, debido a que hasta la fecha en España y en la mayoría de los países de la comunidad Europea, no existen normativas al respecto [4].

En esta tabla, se definen tres escalas de referencia de valores crecientes de contaminación A, B y C.

<u>Metales</u>	Suelo (mg/Kg materia seca)		
	A	B	C
Zn	200	500	3000
Ba	200	400	2000
Cr	100	250	800
Pb	50	150	600
Cu	50	100	500
Ni	50	100	500
Sn	20	50	300
Co	20	50	300
As	20	30	50
Mo	10	40	200
Cd	1	5	20
Hg	0,5	2	10

Tabla 1.3.0. Estándares de concentraciones de contaminantes metálicos en el suelo.

El nivel A es un valor indicativo, de referencia, considerándose que solamente por encima de él hay una contaminación demostrable.

El nivel B es un valor de evaluación, de forma que los contaminantes que se presenten con cifras superiores a él deben ser investigados cuidadosamente para determinar las posibilidades de utilización del suelo.

El nivel C contempla valores por encima de los cuales el suelo debe ser saneado.

1.1.1.0. ANÁLISIS DE LOS METALES ECOTÓXICOS MÁS RELEVANTES

Para determinar la importancia de cada metal pesado considerado tóxico al medio ambiente, especialmente en suelos expuestos a vertidos exógenos depositados directa o indirectamente, realizamos un análisis de las diversas sustancias residuales, según su procedencia y composición, la referencia de los estándares de concentración de contaminantes señalados en las tablas 1.1.0., 1.2.0., 1.3.0. y las consideraciones sobre los metales que contempla de la Ley 20/1986 en su artículo 2. En la siguiente figura se muestra un análisis gráfico:

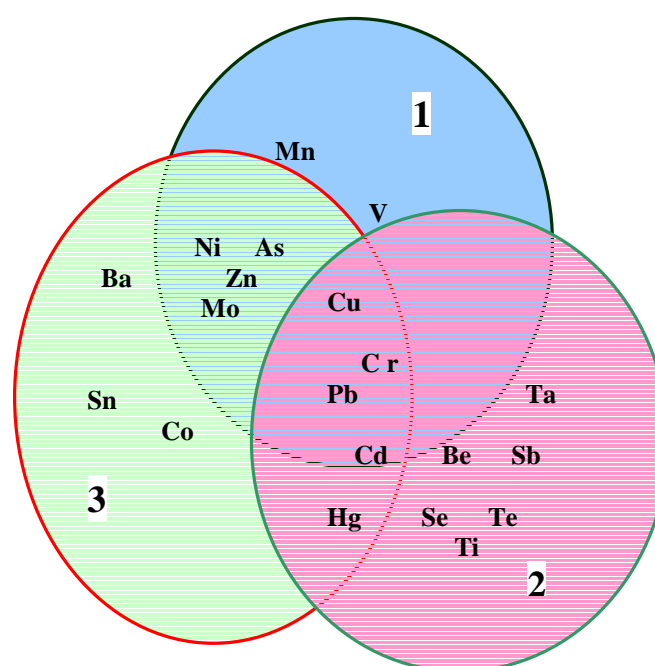


Fig. 1.4.0. Síntesis del análisis de los metales eco-tóxicos

Donde:

- Elipse 1 : contiene a los metales de vertidos exógenos.
- Elipse 2 : contiene a los metales tóxicos y peligrosos.
- Elipse 3 : contiene a los metales en el suelo.

Según este análisis gráfico, en la tri-intersección de las elipses 1, 2 y 3, se muestran como metales más relevantes, con un elevado valor de toxicidad y peligrosidad, el Cd, Cr, Cu y Pb.

Además de éstos metales, en la bi-intersección de las elipses 2 y 3 se encuentra el Hg y por último, en la bi-intersección de las elipses 1 y 3, se encuentran el As, Ni, Mo y Zn.

1.1.2.0. BREVE ANTECEDENTE DE ESTUDIOS

La popularización de ordenadores de altas prestaciones trajo consigo un fuerte desarrollo de potentes paquetes de Software que simplificaron la creación de aplicaciones en diversos trabajos de investigación apoyados en programas gráficos para el control de instrumentos en una serie de eventos de interés científico y tecnológico. Un claro ejemplo es el desarrollo de un instrumento para monitorización individual inteligente para el control ambiental de trazas de gases tóxicos bajo el concepto de array de electrodos multi-especies patrocinado por el Centro de Tecnología Espacial Europea (ESTEC) y que se puso a prueba en la misión espacial EuroMir95. El sistema consta básicamente de una caja de aluminio que contiene sensores array operando en paralelo, conectados a un ordenador portátil vía RS232, el cual contiene un programa para el tratamiento de datos [7].

En la actualidad, se está incrementado vertiginosamente el desarrollo y la investigación de sensores químicos de estado sólido, que obedece a la simplicidad de su funcionamiento, su fácil miniaturización, elevada reproducibilidad y robustez. Estos sensores permiten intervalos de medida dentro de un amplio intervalo de concentraciones sin la necesidad de modificar procedimientos analíticos y son aplicables al análisis de diferentes tipos de muestras. En general, se obtienen para el análisis, muestras líquidas en presencia de material coloidal y viscosas; con tiempos de respuesta menores a 2 minutos y con una durabilidad mayor de 1 año. Son totalmente adaptables a equipos de laboratorio o portátiles para medidas “in situ”, y las posibles interferencias pueden eliminarse fácilmente mediante la adición de agentes enmascarantes o mediante sistemas auxiliares de procesos de separación. Su elaboración, operación y mantenimiento son sencillas y de bajo coste económico, lo que en general los hace muy atractivos para su empleo [8,12].

Existen tres metodologías para fabricar los sensores químicos de estado sólido: manual, “thin film” y “thick film”.

La tecnología *manual* es la más versátil y de modesta infraestructura para su desarrollo. Los prototipos obtenidos con esta tecnología son los más económicos, pero tienen inconvenientes técnicos como su baja reproducibilidad y que en términos de ingeniería son de difícil adaptación para la producción masiva. Esta tecnología es recomendable únicamente en las primeras etapas del desarrollo de sensores químicos de estado sólido.

La tecnología *thin film* se basa en la aplicación de un conjunto de técnicas de deposición y grabado que, junto con la realización de procesos microlitográficos, permiten la deposición secuencial de capas con espesores del orden de 1 a 10 micrometros, aproximadamente.

El material es depositado sobre un sustrato mediante procesos tecnológicos microelectrónicos, tales como el *sputtering*, la deposición química en fase vapor (CVD), etc.

Indudablemente, esta tecnología está recomendada para el desarrollo de dispositivos miniaturizados de sensores químicos de estado sólido, con la ventaja de tener una alta reproducibilidad. La desventaja crucial para el uso de esta tecnología como alternativa, es su alto coste económico ya que para el desarrollo de sensores químicos potenciométricos como los ISFET (ion selective field effect transistor), se necesitan condiciones muy “limpias” cuya infraestructura es millonaria [30].

La tecnología *thick film* viene a ser una tecnología intermedia entre la tecnología *manual* y la tecnología *thin film*.

Esta tecnología permite construir sensores químicos de estado sólido en forma masiva, con una infraestructura mínima y buena reproducibilidad [8, 9, 30].

La tecnología *thick film* o de capas gruesas, consiste en la utilización de una serie de técnicas que permiten construir sensores planos de estado sólido, aplicando pastas o tintas sobre soportes o sustratos.

Por otro lado, se sabe de los grandes avances de la informática, sobre todo en el desarrollo de herramientas informáticas que hacen innecesario el aprendizaje de lenguajes de programación y que permiten concentrarse en la resolución de los problemas técnicos, reduciendo el tiempo en la programación.

Desde el año de 1992, se ha introducido en el mercado español la programación LabVIEW sobre el entorno de Windows, software empleado para el control de instrumentación, con el cual se consigue desarrollar equipos de medida, apoyándose en elementos Hardware accesible por ordenador (tarjetas de adquisición, tarjetas DSP, instrumentos accesibles vía GPIB, VXI, RS-232) realizando una serie de medidas en tiempo real [11].

El programa gráfico LabVIEW contiene librerías que permiten construir cualquier tipo de instrumento virtual (IV). El usuario ve en la pantalla de su ordenador un panel cuya función es idéntica a la de un instrumento físico, facilitando la visualización y el control del aparato. A partir de los datos reflejados en el panel frontal el IV actúa recogiendo o generando señales como lo haría su homólogo físico.

Desde la década de los noventa, numerosas instituciones y personas han aumentado el interés en la aplicación del control por instrumentación debido a la incorporación de los 16 y 32 bits a equipos asequibles, consiguiendo altas velocidades y gran capacidad de memoria.

Las ventajas del control por instrumentación virtual son muchas, ya que permite recoger y visualizar datos en tiempo real, puede actuar “in situ”, posibilita el control del sistema a través de redes locales Internet o Intranet, integra el sistema en actuación en sistemas de mayor jerarquía, trata de manera inmediata los datos adquiridos en hojas Excel, es fácilmente adaptable a instrumentos comerciales y experimentales, y condensa toneladas de papel impreso en unas pocas y claras imágenes fácilmente comprensibles que permiten tomar decisiones inmediatas.

Finalmente, el desarrollo de materiales semiconductores en la electrónica hace posible la fabricación de circuitos integrados (CI) altamente mejorados que permiten construir sistemas electrónicos con un mínimo número de componentes.

1.1.3.0. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Ante el problema de la contaminación de los suelos por vertidos exógenos de metales pesados, la importancia de los mismos considerados tóxicos al medio ambiente y los recursos tecnológicos que están a nuestro alcance para afrontar el problema, surge la iniciativa de contar con un instrumento de medida portátil para la determinación de las especies químicas y su magnitud en el entorno con comunicación autónoma. Esta necesidad nos conduce a plantear el desarrollo de un instrumento para electroanálisis potenciométrico, capaz de analizar el nivel de concentración de los metales presentes en el suelo acumulados por la inmisión y otras formas de deposición en medio acuoso.

Una solución hipotética, es en principio el desarrollo de sensores químicos selectivos a cationes, pequeños, robustos, manipulables, prácticos, de bajo coste, y totalmente adaptables a un nuevo sistema de medida basado en computadora, que contenga un programa de fácil manejo para el proceso de adquisición, análisis y presentación de los datos de entrada y salida, y un procesador de señal pequeño y liviano.

Por tanto el problema de investigación queda definido como: “Desarrollar un sistema de instrumentación integrado para la realización de medidas potenciométricas, basado en software de instrumentación virtual, para la determinación de metales pesados “in situ” y comprende tres áreas:

- 1) El desarrollo de nuevas configuraciones de sensores químicos de estado sólido selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II).
- 2) El desarrollo de un paquete de programación en entorno LabVIEW, que permita el procesamiento de los datos en su forma de adquisición, análisis y representación gráfica y numérica para uno o más sensores químicos.
- 3) El desarrollo de un módulo de interfase para la adecuación de las señales analíticas procedentes de los sensores químicos a la computadora.

1.2.0.0. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema de instrumentación integrado, basado en software de instrumentación virtual, para la determinación de metales pesados “in situ”, capaz de procesar la información adquirida, analizarla y presentarla de manera gráfica y numérica, de modo individual o colectivo, conformado por los objetivos específicos siguientes:

1. Desarrollar sensores químicos, fabricados con tecnología “thick film”, selectivos a cationes metálicos tóxicos para la determinación de Cobre(II), Cadmio(II) y Plomo(II).
2. Desarrollar un paquete virtual usando software en LabVIEW para la adquisición de datos, su análisis y representación gráfica y numérica.
3. Desarrollar un procesador de señal que acondicione electrónicamente la señal analítica, procedente de los nuevos sensores químicos “thick film”.

Parte II

Fundamentos y Metodología

En este capítulo se compilan, con carácter orientativo, cada uno de los términos, conceptos, teorías, leyes y fórmulas básicas más importantes de las tres áreas disciplinarias en el estudio de investigación, de la manera más breve y puntual posible.

2.1.0.0. EL SISTEMA DE INSTRUMENTACIÓN

2.1.1.0. EL SISTEMA DE MEDIDA

Un sistema es dos o más elementos o conjuntos de elementos que de manera organizada están relacionados entre sí para realizar una o varias funciones. En los sistemas de medida, esta función es la asignación empírica y objetiva de una propiedad o cualidad de un objeto o evento a un número. Es decir, el resultado de la medida debe ser independiente del observador (objetivo) y basado en la experimentación (empírico), de tal forma que exista una correspondencia entre las relaciones numéricas y las relaciones de propiedades [34].

La realización de una medida implica, además de la adquisición de la información realizada por un sensor, el procesamiento de la información y la representación de resultados de forma que puedan ser percibidos por los sentidos.

2.1.2.0. EL PROCESO DE MEDIDA

Medir una variable consiste en comparar esta variable con otra que ya se conoce, y que puede ser una unidad estándar o una unidad de patrón de medida. Esta comparación puede realizarse de manera directa, cuando se compara físicamente, o indirecta, cuando se usa algún principio o mecanismo físico o químico que permita relacionar la magnitud de la variable a medir con otra.

2.1.3.0. CLASES Y COMPONENTES DE UN SISTEMA DE INSTRUMENTACIÓN

Un sistema de instrumentación básicamente es un dispositivo integrado de elementos que permite la conversión de una señal que es imposible detectar directamente por los sentidos humanos en otra, que sea fácilmente leída.

Estos sistemas pueden ser divididos, de forma general, en sistemas de medida, de control y de análisis. En un **sistema de medida** una magnitud o propiedad es medida y su valor es conveniente visualizado. En los **sistemas de control** la información acerca de la magnitud o propiedad que está siendo medida; es usada para controlar la magnitud o propiedad, de manera que su valor medido iguale un valor deseado. Los **sistemas de análisis** son sistemas de medida cuyo propósito es visualizar la naturaleza y proporción de los constituyentes de una sustancia o magnitud [83].

Todo instrumento contiene cuatro componentes: el generador de señal o analito, un sensor químico, un procesador de señal y un transductor de salida o de lectura.

El **generador de señal** es el componente del sistema que produce la señal analítica a través de los componentes de la muestra. En el caso del presente trabajo es la actividad de los iones de una solución sintética o real.

El **sensor químico**, básicamente es un dispositivo que responde a un determinado analito de forma selectiva mediante una reacción química y puede utilizarse para la determinación cualitativa o cuantitativa del analito [28].

El **procesador de señal** es un dispositivo electrónico que modifica la señal transducida en una señal fácilmente controlada y regulada. Generalmente las señales son amplificadas y depuradas de señales interferentes o parasitarias que se asocian a las señales analíticas.

El **transductor de salida** es el dispositivo del sistema que permite la lectura. Puede ser de tipo indicador, el cual dispone de un índice y de una escala graduada en la que se puede leer el valor de la variable, o de tipo registro, con trazos continuos o de puntos sobre un papel. Actualmente la lectura de medida en los instrumentos modernos se realiza en software diseñado exclusivamente para instrumentación.

2.1.4.0. SISTEMAS DE INSTRUMENTACIÓN BASADOS EN COMPUTADORA

Los instrumentos basados en computadora (instrumentación moderna) únicamente están definidos para la actuación de eventos, de uno o varios experimentos o un proceso bajo control, permitiendo el manejo de datos (adquisición, procesamiento, análisis y registro de datos), el control de periféricos (impresora, interfaces, teléfonos), el desarrollo de experimentos, el control del curso de los experimentos y los procesos como el número de eventos mediante un programa de control.

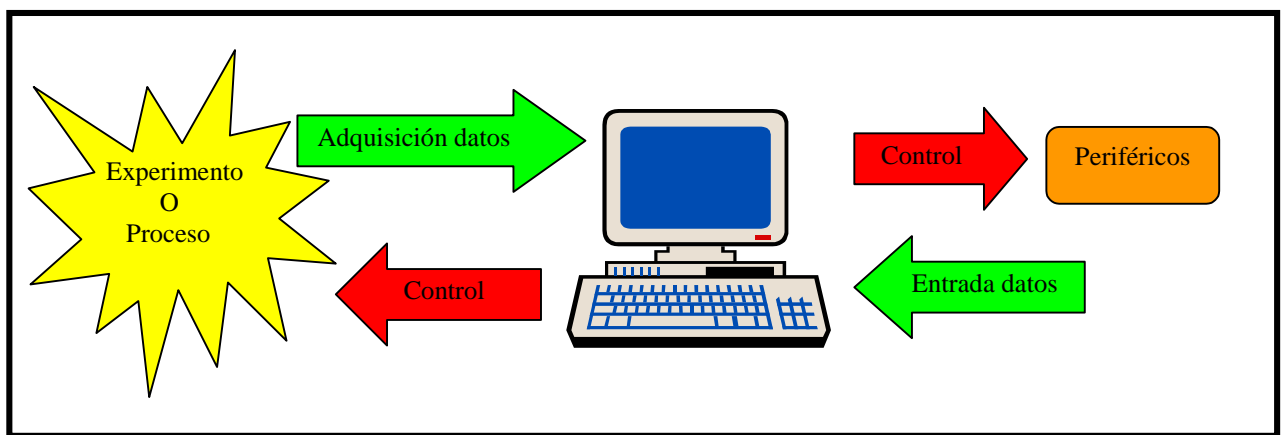


Fig. 2.1.0. Sistema de instrumentación, basado en computadora.

2.1.4.1. Arquitectura de un sistema de instrumentación basado en computadora.

La organización funcional de los elementos que componen un instrumento se denomina **arquitectura**. En la arquitectura de un instrumento se puede identificar las operaciones, sus relaciones, el orden o tiempo entre las operaciones. Tales descripciones pueden ser aplicadas a otros componentes físicos del sistema (hardware) o al programa de operaciones que contiene él mismo (software) en el modo de bloques [88].

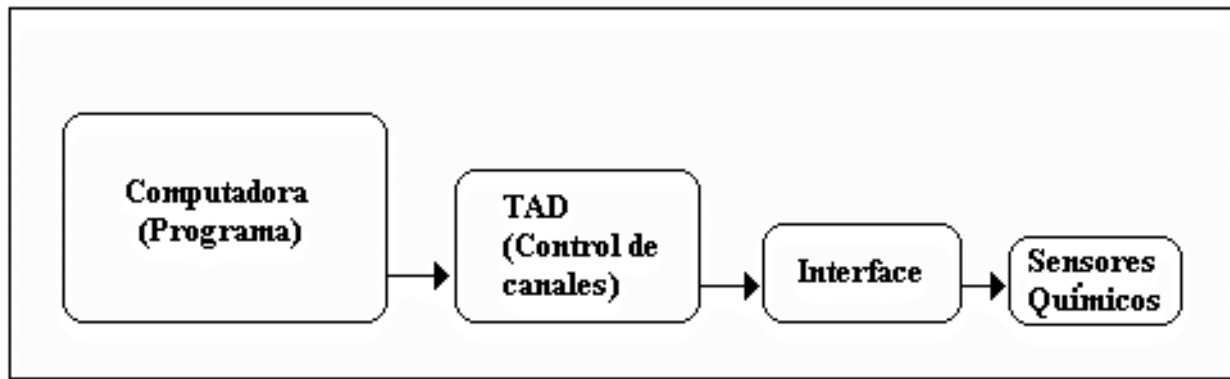


Fig. 2.2.0. Arquitectura de un instrumento para la adquisición de señales analíticas (TAD: tarjeta de adquisición de datos).

2.1.4.2. Características de un programa de control por ordenador.

Un programa de control de un proceso debe tomar medidas de la señal que está controlando, realizar los cálculos pertinentes y mostrar al operador lo que está pasando. Estas funciones pueden ser:

- Adquisición de señales correspondientes a las variables del proceso.
- Acondicionamiento de la señal (amplificación y filtrado).
- Comprobación de límites.
- Conversión a los valores de ingeniería.
- Control lógico o analógico.
- Verificación de la evolución del programa.
- Organización de la información.
- Presentación de la información al operador.
- Diálogo con el operador.
- Cálculos auxiliares.
- Almacenamiento de la información.

La realización de todas estas tareas requiere de sistemas operativos que se conocen como **sistemas operativos de tiempo real**. Sus características fundamentales son:

- Multiprogramación con sistema de prioridades. En el tiempo real se ejecutan simultáneamente varios programas o sub-programas a la vez.
- Multi-usuarios. Distintos usuarios pueden acceder al sistema operativo, desde diversos terminales.
- Acceso al reloj del sistema.
- Comunicación de datos entre programas.
- Ejecución de tareas en diversos momentos
- Ejecución de tareas disparadas por interrupciones.
- Posibilidad de sincronizar las tareas.
- Control de las salidas y entrada del proceso.

2.1.4.3. Parámetros instrumentales básicos

Algunas características importantes de los instrumentos de medida definidos según Ollero y Fernández [22] son los siguientes:

Rango. Conjunto de valores de la variable que puede ser medido por el instrumento.

Alcance. Diferencia entre los valores superior e inferior del rango.

Exactitud. Grado en que la variable que se mide se aproxima al valor del patrón de medida o valor ideal.

Precisión. Similitud entre diversos resultados de medidas hechas de la misma manera.

Error de medida. Diferencia entre la medida producida por el instrumento y la medida ideal.

Precisión de referencia o tolerancia. Límite máximo del error de medida cuando el instrumento se utiliza en condiciones nominales. Se puede expresar:

De forma absoluta, en términos de ingeniería ± 0.001 V

De forma relativa como porcentaje del alcance.

De forma relativa como porcentaje del valor medido.

Repetibilidad. Grado de consistencia del instrumento, es decir grado en el que el dispositivo proporciona lecturas iguales cuando las variables medidas toman el mismo valor a condiciones iguales. Cuando no se exige que las condiciones de medida sean idénticas esta característica se conoce como **reproducibilidad**.

Sensibilidad. Relación que existe entre el incremento de la señal de la salida del instrumento y el incremento correspondiente de la variable de medida.

Resolución. Incremento más pequeño de la variable de medida que produce un cambio observable en la salida o lectura del instrumento. Se expresa en términos absolutos o en términos porcentuales sobre el alcance.

Histéresis. Valor máximo de la diferencia entre las medidas en sentido creciente y decreciente de la variable. Se expresa en forma porcentual sobre el alcance del instrumento.

Linealidad. Este término se aplica a funciones o curvas y mide en qué grado éstas se pueden aproximar a una línea recta. Se suele expresar como error máximo que se cometería al aproximar la función por una línea recta. La linealidad es una cualidad deseable en la mayoría de los instrumentos de medida ya que implica una sensibilidad similar en todo el rango de medida.

Sesgo. Es un error constante que afecta a la medida en todo su rango. Es un error que no tiene un carácter aleatorio y que puede ser corregido mediante la calibración del instrumento.

Deriva. Es la variación experimentada por alguna de sus características en un período de tiempo determinado. Se debe a cambios que sufren algunos componentes o materiales de los instrumentos al variar la temperatura, la humedad y la luz.

Umbral. Es el valor mínimo que tiene que alcanzar la variable para que el instrumento proporcione una señal de medida.

2.1.5.0. ERRORES EN LA MEDIDA

Toda medida esta sujeta a errores, debido a una variedad de razones que pueden ser: **errores humanos**, de lectura, de escritura, de procedimiento, como también por usar un instrumento en una aplicación para la cual no ha sido diseñado. Los **errores sistemáticos**, generalmente son fallos en las medidas debido al instrumento por corte eléctrico o problemas mecánicos (descalibrado). Los **errores ambientales** se deben a los cambios de temperatura, humedad, presión, inducción eléctrica o magnética. Los **errores de límites** son causados por la precisión de los componentes en los instrumentos, lo que es también una forma de error sistemático. Por último, los **errores aleatorios**, que son poco predecibles, usualmente están causados por ruidos y factores ambientales que pueden ser minimizados tomando muchas lecturas y encontrando el valor promedio y su desviación [87].

2.1.5.1. Minimización de los errores de medida.

La mayoría de los errores que puedan surgir en casi todos los instrumentos pueden ser identificados y minimizados mediante una serie de procedimientos matemáticos. A continuación se describen los de uso más frecuente.

En el análisis estadístico, son comúnmente aplicados el promedio aritmético, la dispersión del promedio, la distribución de la probabilidad de errores y el muestreo, de los cuales sólo se describen los utilizados en el presente trabajo.

Promedio aritmético. Una técnica muy usada, que consiste en sumar todos los valores obtenidos por un instrumento ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) y dividirlos por el número de lecturas (n). A través del promedio aritmético es fácil calcular pero es influenciado indebidamente por los valores extremos que podrían ser falsos. Se puede minimizar este efecto numérico haciendo más grande n .

$$\bar{X} = \frac{\sum_{r=1}^n X_r}{n} \dots\dots\dots (2.1)$$

Dispersión del promedio. Son el rango, la desviación promedio y la desviación estándar. Estas tres técnicas son las más frecuentemente usadas para medir la dispersión.

El **rango (R)**. Es también usado como un factor para medir la dispersión. Es la diferencia entre el valor más grande y el más pequeño.

La **desviación promedio (M)**. Se encuentra tomando el promedio de las diferencias entre cada número individual (X_r) y el promedio de la serie, ignorando los signos negativos.

$$M = \frac{\sum_{r=1}^n |X_r - \bar{X}|}{n} \dots\dots\dots (2.2)$$

La **desviación estándar (σ)**. Representa la tendencia que sigue un conjunto de valores. Se obtiene realizando el promedio del cuadrado de la diferencia entre cada uno de los valores de la serie (X_r) y el valor promedio de esta serie de valores, y calculando su raíz cuadrada.

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{r=1}^n (X_r - \bar{X})^2}{n} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (2.3)$$

2.2.0.0. SENSORES QUÍMICOS

Cuando se utiliza la potenciometría como método de medida, los sensores electroquímicos forman parte de un sistema que corresponde a la celda electroquímica, como la que se muestra en la Figura 2.3.0

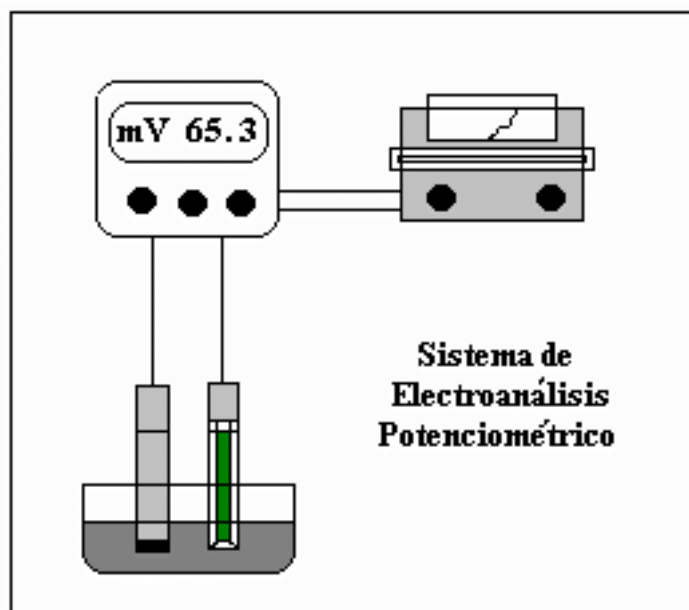


Fig. 2.3.0. Celda electroquímica.

En **Potenciometría** se mide, bajo condición de corriente cero, la diferencia de potencial entre dos electrodos, el indicador o de trabajo y el de referencia, de forma que no se perturba la muestra.

El potencial medido se relaciona con las actividades de los analitos mediante la ecuación de Nernst cuyos valores numéricos representan una significativa información que permite interpretar el desarrollo de la reacción [29, 31]:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln a_{\text{oxd}} / a_{\text{red}} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

Donde E° es constante para una reacción dada y corresponde al potencial estándar del sistema, n es el número de electrones implicados en la reacción electroquímica, R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T la temperatura absoluta en grados Kelvin, F la constante de Faraday (96487 Cmol^{-1}), y a_{oxd} y a_{red} son las actividades de las especies que toman parte en la reacción química.

2.2.1.0. ELECTRODOS

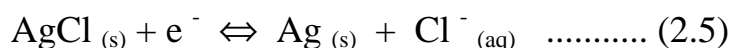
2.2.1.1. Electrodo de referencia.

Dentro de un sistema de medida potenciométrico, el electrodo de referencia proporciona un potencial constante e independiente de la concentración de los analitos.

Uno de los electrodos de uso más común es el electrodo Ag/AgCl de doble unión, que consta de un cilindro que por su interior lleva un hilo de plata cubierto con una capa muy fina de cloruro de plata e inmerso en una disolución saturada de KCl. Por su extremo inferior está cerrado por un tapón de placa porosa que permite el contacto con la disolución electrolítica que se encuentra en el exterior dentro de otro tubo de mayor diámetro y que en su parte inferior hay un contacto anular que establece la unión eléctrica con la solución a analizar.

Este electrodo Ag/AgCl es, en esencia, un electrodo ión selectivo que exhibe una fuerte sensibilidad a la concentración del ion cloruro, más estrictamente a la actividad del ion cloruro [32].

La reacción electroquímica que tiene lugar en este electrodo es como sigue:



El potencial de equilibrio (E) asociado con esta reacción está relacionado con las actividades de los reactivos y de los productos, como se expresa en la siguiente expresión:

$$E = E_0 - 2.303 (RT/nF) \log a_{\text{Cl}^{-}} \dots\dots\dots (2.6)$$

donde $a_{\text{Cl}^{-}}$ representa la actividad de cloruros libres y que se puede relacionar con la concentración (C) mediante el coeficiente de actividad (γ) de la forma siguiente:

$$a = \gamma C \dots\dots\dots(2.7)$$

A concentraciones de iones cloruro muy bajas se asume un comportamiento ideal, donde $\gamma = 1$ y por tanto la concentración es igual a la actividad. A partir de este punto, como se ha trabajado siempre con disoluciones diluidas o en condiciones de fuerza iónica constante, se utilizarán exclusivamente concentraciones. Para una temperatura de 25 °C, el factor del electrodo [$2.303 (RT/nF)$] se reduce al valor de 59.2 mV/década (si E va expresado en mV) que, juntamente con el valor de n , en este caso – 1, sería la pendiente nernstiana para este electrodo, quedando la ecuación anterior de la manera siguiente [29,32,41]:

$$E = E_0 - 59.16 \log [Cl^-] \dots\dots\dots(2.8)$$

2.2.1.2. Electrodo indicador o de trabajo.

El electrodo indicador responde a las variaciones de concentración del analito. Dentro de los distintos tipos de electrodos indicadores y de las diferentes configuraciones existentes, sólo se comentan aspectos relacionados con los tipos de sensores desarrollados en la presente tesis. Así, se comentan ciertos detalles de electrodos selectivos de iones de membrana sólida, basados en tecnología “thick film o de capas gruesas.

Existen diversas técnicas para la fabricación de los sensores “thick film” como son: “Screen-printing” (serigráfica), “Casting” (moldeado), “Dipping” (inmersión), “Dropping” (goteo), “Spinning” (centrifugado), “Spray-coating” (atomizado), “Brushing” (brochado) y “Roller-coating” (rodillo), cuyos procesos de deposición del material se describen de modo breve [27, 30]:

“**Screen-printing**”. En esta técnica se coloca una matriz o malla de dimensiones pre-establecidas sobre un substrato y sobre la parte descubierta se deposita el material, pasta o tinta sensora quedando el impreso para ser termo-curado. La temperatura del curado, que está sujeta al tipo de material termocurable, varía entre 60°C y 1200°C. Después de este procedimiento se recubre con un material encapsulante la parte conductiva dejando libre la parte sensible del material.

“**Casting**”. Es una técnica que consiste en depositar el material sensor sobre una matriz diseñada previamente, que corresponde al molde.

“**Dipping**”. En esta técnica se sumerge el sustrato en el material sensor, dando sucesivos baños y curados hasta encontrar el espesor de película que se desea.

“**Dropping**”. Para la fabricación de los sensores químicos de membrana, el uso más extensivo es el de goteo, pues permite depositar cantidades exactas del material sensor. Esta técnica combina el foto-curado (luz ultravioleta) y el termo-curado.

“**Spray-coating**”. El procedimiento para la deposición del material sensor se realiza mediante un fuerte chorro de partículas dispersadas sobre la superficie producidas por la presión del aire comprimido.

“**Spinning**”. El material sensor es depositado mediante la técnica de goteo en el sustrato y luego por fuerza centrífuga el material es dispersado hacia los extremos recubriendo todas las partes del sustrato según su geometría. El éxito de esta técnica se encuentra en los parámetros de la centrifugación, como velocidad y aceleración angular, tiempo y viscosidad del material sensor.

2.2.2.0. PARÁMETROS DE EVALUACIÓN.

La evaluación de la calidad de los sensores químicos pasa por la determinación de una serie de parámetros, que se describen a continuación.

2.2.2.1. Curva de calibración.

La curva de calibración es una gráfica semilogarítmica del potencial en función del logaritmo de la concentración de una disolución patrón. En efecto, cuando representamos los cambios del potencial eléctrico con respecto a los cambios de la concentración, para un electrodo “ideal” se obtiene una línea recta, con una pendiente de 59.2 mV/década para iones monovalentes o de 29.6 mV/década para iones divalentes. Esta pendiente adquiere valores positivos para los cationes y negativos para los aniones. Según Lorenzo [29] se produce una variación de potencial de 1 mV para un

cambio de un 4% en la concentración de iones monovalentes, o bien para un cambio de un 8% de la concentración de iones divalentes.

Para obtener las curvas de calibración se han seguido dos metodologías diferentes. En la primera, que llamaremos **Calibración Externa Discontinua**, los electrodos se sumergen uno a uno en una serie de patrones externos de distinta concentración. En la otra metodología, la de **Calibración Externa Continua**, los electrodos ya están sumergidos en una disolución de fondo o medio y se realizan distintas adiciones de un único patrón de concentración fija.

2.2.2.2. Reproducibilidad de la respuesta.

La evaluación de la reproducibilidad de la respuesta del electrodo, se realiza, mediante la comparación de los valores de potencial estándar, del potencial inicial (potencial que presenta el electrodo sumergido en la disolución de fondo o medio antes de la primera adición, es decir, en ausencia de analito) o de la pendiente, obtenidas en cada una de las calibraciones efectuadas a lo largo del tiempo.

2.2.2.3. Dinámica de respuesta.

Es el período de tiempo necesario para obtener un potencial estable del electrodo al cambiar de una concentración a otra. El tiempo de respuesta es una función de muchos factores. En la mayoría de los casos, un electrodo alcanza un 95 % del valor final dentro de la escala de tiempo de 1 minuto o menos. El tiempo restante, es decir el 5 % que falta, dependerá de la temperatura, magnitud y dirección del cambio de concentración desde la anterior disolución, velocidad de agitación y proximidad al límite de detección. El tiempo de respuesta es siempre más rápido cuando va desde una disolución de concentración más diluida a una más concentrada [29].

2.2.2.4. Límite de respuesta lineal y límite práctico de detección.

El rango de trabajo de los electrodos selectivos de iones está relacionado con los límites de respuesta lineal.

El límite práctico de detección es la actividad o concentración en el eje de la abscisa que corresponde al punto de intersección entre la prolongación de la recta de calibración y el valor extrapolado del potencial inicial [76]. Existen algunos factores que influyen en los límites de detección, primordialmente la solubilidad del material sensible y, desde luego, ciertas consideraciones prácticas como la adición rigurosa de microvolúmenes de disoluciones muy diluidas, la adición de menor a mayor concentración y de la variación de la temperatura, así como el medio electrolítico.

2.2.2.5. **Tiempo de vida.**

El tiempo de vida de un electrodo por lo general es de 1 año o más para el caso de electrodos de membranas sólidas, pero depende básicamente de la manera como se manipula y el uso que se haga del dispositivo. A medida que se usa un electrodo en condiciones normales va perdiendo el valor de su pendiente, al tiempo que se incrementa su deriva y disminuye su velocidad de respuesta.

2.2.2.6. **Efecto del pH sobre el potencial. Diagrama de Reilley.**

Para determinar el comportamiento del potencial de los electrodos con respecto al pH del medio, se varía el pH a un volumen grande de la disolución principal, a una concentración fija de analito a fuerza iónica constante, mediante la adición de pequeños volúmenes de una disolución de hidróxido de sodio concentrada, para mantener constante el volumen, registrando la lectura del potencial del electrodo y el valor del pH. Con estos datos se construye el diagrama de Reilley en el cual se dispone en el eje de la Y los valores del potencial y en el eje de las X el valor del pH.

2.2.2.7. **Variables que afectan a la medición.**

Las variables que afectan la medición son: la **temperatura** (variable directamente proporcional en la ecuación de Nernst), la **contaminación** (proceso rápido debido a especies insolubles en la superficie de la membrana que reduce drásticamente la sensibilidad del electrodo), el **envejecimiento** (proceso gradual por agotamiento lento de los componentes activos en la superficie de una membrana, que aumenta la resistencia y la deriva, y como consecuencia de este efecto, disminuye la sensibilidad),

el **potencial del electrodo de referencia** (elección de electrolito de relleno), la **fuerza iónica**, el **pH de la muestra**, los **agentes complejantes** y las **interferencias** (sustancias en la disolución problema, que puedan alterar el potencial medido por un electrodo sensible).

2.2.3.9 2.2.2.8. Resumen de los valores deseados en los parámetros de electrodos selectivos.

Parámetros	Valores deseados.
Pendiente	Valor correspondiente a la pendiente nernstiana. Para cationes divalentes: $S=29,6$ Para cationes monovalentes: $S = 59,2$
Potencial estándar (E)	Que sea reproducible
Potencial Inicial (Ei)	Que sea reproducible
Límite práctico de detección (LPD)	$\leq 10^{-6}$ M
Tiempo de respuesta	≤ 1 minuto
Tiempo de vida	El máximo posible.
Acondicionamiento	Ninguno
Influencia de pH	El máximo intervalo.
Interferencias	Mínimas o con coeficientes de selectividad potenciométrica mínimos.

Tabla 2.1.0. Resumen de los valores deseados en los parámetros de electrodos selectivos a iones.

2.3.0.0. PROGRAMACIÓN GRÁFICA EN ENTORNO LabVIEW

2.3.1.0. PRESENTACIÓN DEL LabVIEW

LabVIEW es un “software” de programación como cualquier otro lenguaje de programación (C, C++, Visual C, etc.) basado exclusivamente en elementos gráficos y no en texto, que simplifican notablemente el desarrollo de aplicaciones, minimizándose el tiempo de programación.

LabVIEW parte del concepto de **programación orientada a objeto (OOP)** donde datos y procedimientos se hallan representados en una estructura llamada objeto, accediendo a los datos únicamente a través de los procedimientos contenidos en el objeto.

Muchos de los lenguajes OOP son secuenciales, mecanismo que coincide con el procedimiento usual de la llamada sub-rutina y retorno. Siendo la concurrencia característica intrínseca de los sistemas de medida en tiempo real, se deberá elegir un lenguaje concurrente, donde los objetos en tiempo real se comuniquen con otros mediante mensajes asíncronos. Así los objetos son modelados como máquinas de estados finitos que evolucionan a través de un conjunto de fases, donde en cada momento habrá una función operativa [12].

LabVIEW, conocido también como programación G, contiene una extensa librería de funciones para algunas tareas de programación entre las que se incluyen la adquisición de datos, el control de instrumentos GPIB y serial, el análisis, la presentación y el almacenamiento de datos. También incluye una serie de herramientas con las cuales permite construir los paneles frontales y operar el sistema.

2.3.2.0. LA INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL

Cada uno de nosotros tiene sus propias experiencias para operar un instrumento o equipo de medida y, siempre nos hemos encontrado con un panel frontal, en el cual se encuentran interruptores y botones para el encendido y apagado del

sistema, selector de funciones, “leds” que nos señalan la puesta en marcha del sistema o, en otros casos, la iniciación en la captura de datos, todo tipo de controles de rotación y visualizadores como pantallas gráficas o indicadores de aguja. Detrás de este panel, en el interior del chasis, se encuentra la circuitería, construida sobre una base-placa de fibra de vidrio (circuito impreso), las pistas y los componentes electrónicos, como circuitos integrados, transistores, diodos, condensadores, resistencias y otros que procesan las señales adquiridas y las acondicionan para presentarlas de un modo legible y de fácil interpretación para el usuario.

Un instrumento virtual, según la definición dada por Lázaro [11], es un módulo “software” que simula el panel frontal que hemos descrito, apoyándose en elementos “hardware” accesibles por el ordenador a través de una tarjeta de adquisición de datos (TAD) e instrumentos accesibles vía GPIB, VXI ó RS-232, que realizan una serie de medidas como si se tratase de un instrumento real.

De este modo, cuando se ejecuta un programa que funciona como instrumento virtual o VI (Virtual Instrument), el usuario ve en la pantalla de su ordenador un panel cuya función es idéntica a la de un instrumento físico, facilitando la visualización y el control del aparato. A partir de los datos reflejados en el panel frontal, el VI deber actuar recogiendo o generando señales como lo haría su homólogo físico.

2.3.3.0. COMPONENTES DE UN VI

Básicamente, la estructura de un VI es como sigue:

La “interactive user interface” es llamada **panel frontal**, porque simula el panel de un instrumento físico. El panel frontal contiene las variables independientes y dependientes del sistema, es decir, los controles e indicadores.

Los VI reciben instrucciones desde un **diagrama de bloques** en el cual se encuentran enlazados todos los componentes del sistema (elementos y sub-rutinas) de manera gráfica.

Los VIs son jerárquicos y modulares, es decir pueden operar como programas de nivel superior o de nivel inferior de manera independiente. A los subprogramas contenidos dentro de una estructura jerárquica se los conoce como subrutina ó subVI. El icono y el conector de un VI realizan las tareas de pasar el flujo de datos de un subVI a otro subVI y cada sub VI corresponde a un módulo.

El concepto de programación modular consiste en dividir una aplicación en una serie de tareas hasta complicar el sistema. Cada una de los subVI puede ser separado del resto de los VIs y ejecutado de manera autónoma.

2.3.3.1. Ventanas panel frontal y diagrama.

Todos y cada uno de los VIs, tienen dos ventanas separadas conectadas entre sí. La **ventana panel** contiene todos los controles e indicadores del sistema de manera virtual. La **ventana diagrama** es aquella donde se construye el diagrama de bloques. En las barras de herramientas del menú Windows se tienen funciones para la presentación de las ventanas:

“**tile up and down**”: permite ver por parcelas ambas ventanas de modo separado uno sobre el otro.

“**tile left and right**”: permite ver las dos ventanas a ambos lados.

“**show panel**”: función exclusiva para ver sólo la parcela del panel frontal.

“**show diagram**”: función exclusiva para el diagrama de bloques.

A) El panel frontal.

Esencialmente el panel frontal es una combinación de controles e indicadores. Los controles simulan a los dispositivos que se pueden encontrar en un instrumento convencional; son dispositivos virtuales que permiten ingresar los datos de entrada o los parámetros de un sistema. Los indicadores visualizan la información de los datos adquiridos o generados en el sistema, procesados a través de la circuitería virtual.

Para añadir los controles e indicadores en el panel frontal se dispone de una paleta de “**controls**” que se activa haciendo un “clic” en el botón derecho del ratón.

B) El panel diagrama.

Esta ventana, conformada por cables conectados a objetos ejecuta tareas y grupos de tareas específicas de manera gráfica. Es una circuitería virtual, en la cual se encuentran los nodos u objetos, los terminales y los alambres de conexión.

Los **nodos** son análogos a las sentencias, operadores, funciones y subrutinas en un lenguaje de programación normal, como la suma, la resta, las estructuras repetitivas y condicionales.

Cuando se selecciona un control o indicador del panel frontal aparece un **terminal** que son puertos de entrada y salida de datos que fluyen por medio de **cableado**. Cada cableado tiene un diferente estilo o color, dependiendo del tipo de dato que fluye a través del alambre que puede ser naranja para un dato numérico, verde para un booleano, púrpura para un “String” y éstos a su vez pueden ser escalares, “arrays” de una dimensión o bidimensionales.

Para construir el panel del diagrama de bloques se activa la paleta “**functions**” con el botón derecho del ratón haciendo uso previo de la paleta de herramientas.

2.3.4.0. PALETA DE HERRAMIENTAS

El “**tools palette**”, es un conjunto de herramientas que son cursores especiales del ratón para operar. Para usar las diferentes herramientas se coloca el cursor del ratón en el lugar y se hace un “clic” con el botón izquierdo. En la siguiente ilustración se muestra el “**tools palette**” con sus diferentes herramientas [13].



Fig. 2.4.0. Paleta de herramientas.

2.3.5.0. FUNCIONES DE LAS HERRAMIENTAS

Se describen las herramientas de izquierda a derecha y hacia abajo en la figura anterior:

“**Operating tool**”. Cambia el valor de un control o selecciona el texto. Es la única herramienta disponible en el modo “**Run**”.

“**Positioning tool**”. Posiciona, redimensiona y selecciona objetos.

“**Labeling tool**”. Edita textos y crea etiquetas libres.

“**Wiring tool**”. Conecta objetos a través de sus terminales en el diagrama de bloques

“**Object Pup-up Menu tool**”. Despliega el menú Pop-up asociado al objeto.

“**Scrool tool**”. Desplaza la pantalla en la dirección que deseamos visualizar zonas ocultas.

“**Breakpoint tool**”. Cursa puntos de ruptura en los VIs, funciones, loops, secuencias y casos.

“**Probe tool**”. Sondea los datos en los alambres.

“**Color copy tool**”. Permite capturar el color de un objeto, texto u otros elementos.

“**Color tool**”. Colorea diversos objetos y los fondos de los mismos.

2.3.6.0. ICONOS Y CONECTORES

Cuando un VI se encuentra dentro del diagrama de un VI, entonces podemos decir que tenemos una sub-rutina o un subVI. Un VI o un subVI contiene un icono y un conector situado en la parte superior derecha de su respectivo panel frontal y de su diagrama.

El **icono** es la representación pictográfica de un VI o un subVI.

El **conector** contiene un “set” de terminales de controles e indicadores representados por rectángulos que corresponden al panel frontal de un VI o subVI y que a través de él enviamos o recibimos datos. Se activa, para conectar, desconectar los terminales y editar el icono situando el puntero del ratón sobre el icono y haciendo un “clic” con el botón derecho. Se pueden asignar hasta 28 terminales en un icono.

2.3.7.0. CLASES DE DATOS

Los datos pueden ser de dos tipos: discretos (no estructurados o escalares) o continuos (estructurados).

En LabVIEW, al escoger la variable control o indicador se define automáticamente el tipo de dato. Las principales reglas que se aplican a los tipos de datos son:

- *Cada variable sólo puede pertenecer a un tipo de dato.
- *El tipo de cada variable debe declararse antes de que la variable se use.
- *Cada tipo de datos sólo admite determinados operadores [11]

2.3.8.0. PROGRAMACIÓN ESTRUCTURADA Y MODULAR

2.3.8.1. Programación estructurada.

A) **Secuencial**. Un proceso será secuencial cuando conste de una serie de eventos elementales que se ejecutarán en el orden en el que se ha establecido.

B) **Condicional.** Tiene lugar cuando dos acciones alternativas y excluyentes dependen de una condición.

C) **Iterativa.** Es una estructura cuyas acciones implican la repetición sistemática de un proceso, existiendo dos casos en el programa G: el primer caso el “**While loop**” en el que repetimos la acción mientras la condición es cierta. Si es falsa de entrada no se ejecuta nunca. El segundo caso el de “**For loop**”, repetimos la acción o acciones tantas veces como nos indica un contador variable.

2.3.8.2. Programación modular.

La programación modular es un método de programación cuyo diseño tiende a dividir el problema total en partes que poseen una personalidad propia (diseño “top-down”). Frecuentemente debe repetirse una cierta secuencia en varios lugares dentro de un programa. Para ahorrar tiempo y esfuerzo se construyen pequeños paquetes de programas conocidos como sub-rutinas. Este conjunto de secuencias es una parte autónoma del programa que realiza una función específica y definida, y que es llamado por el sistema en su conjunto cuantas veces sea necesario para desarrollar la tarea.

La partición es esencial en la comprensión de un programa, particularmente si éste es complejo. Este tipo de estructura se hace indispensable tanto para la documentación como para la verificación del sistema.

2.3.9.0. DEFINICIÓN DE FUNCIONES Y VIS MÁS IMPORTANTES

2.3.9.1 Funciones operativas.

a) Estructuras iterativas.

“**For loop**”. Se usa esta función cuando queremos que una operación se repita un número de veces. Contiene dos terminales, el terminal contador, que contendrá el número de veces que ejecutará el sub-diagrama en el interior del “**For loop**” y el terminal de iteración, que indicará el número de veces que ejecutará la estructura. Su valor inicial es siempre cero.

“While loop”. Esta función se utiliza cuando deseamos que una determinada operación se repita mientras su condición sea cierta. Presenta dos terminales. El terminal condicional, al cual se conectará la condición y por cada vez que se ejecute, LabVIEW comprobará el estado de este terminal. Si su valor es verdadero continuará, por lo contrario si es falso detendrá la ejecución. El segundo terminal de interacción tiene la misma función del terminal de interacción del “For loop”.

Ambas estructuras disponen de registros de desplazamiento (**“shift register”**) que son variables locales que permiten transferir los valores del final de una iteración al principio. Por otro lado, estas estructuras disponen de modo automático la transferencia de datos desde el interior al exterior a través de túneles que atraviesan su estructura.

b) Estructura “Case”.

Se usará la estructura **“Case”** cuando se tenga la necesidad de ejecutar una determinada acción dos o más veces. Dependerá del valor n que tome el selector. Consta de un terminal conocido como selector booleano o numérico y un conjunto de sub-diagramas identificados. Si se conecta un booleano, el suceso tendrá dos casos: “False” o “True”. Si se conecta un control numérico se tendrán hasta 214 sucesos. La estructura “case”, también posibilita pasar datos desde el interior de su estructura o introducir datos desde el exterior.

c) Estructura Secuencial.

La estructura secuencial tiene como elementos de control una etiqueta que identifica el marco en ejecución o el total de marcos a ejecutar. En los laterales de la etiqueta contiene un elemento por lado para decrementar e incrementar los marcos. Posee la posibilidad de añadir una variable local (**“add sequence local”**) para permitir la transferencia de datos procesados de un marco a otro.

Como su nombre indica, esta estructura ejecuta las sentencias de un modo secuencial, uno tras el otro, y cuando tiene disponible todos los datos de entrada,

generalmente crea una dependencia de datos. Esta estructura permite forzar un flujo de datos en un orden pre-establecido. Los sub-diagramas que están contenidos en cada marco son ejecutados en el orden de su aparición. Los valores obtenidos sólo son transferidos al final del último marco o “frame”.

2.3.9.2. Función Fórmula “Mode”.

Esta estructura permite escribir formulas en su interior, usando un lenguaje de programación basado en texto para expresiones aritméticas delimitado por un punto y coma. Tanto a la entrada como a la salida de la estructura, es preciso declarar la variables respectivas.

2.3.9.3. Funciones numéricas.

Esta herramienta permite contar con expresiones aritméticas para las respectivas operaciones. “**Add**” es una función que realiza la suma de las variables de entradas, que podrían ser números escalares, “arrays”, “clusters” y “arrays de clusters”. “**Subtract**” realiza la substracción de los valores de entrada. “**Multiply**” computa el producto de las entradas. “**Divide**” computa el cociente de las entradas. “**Absolute value**” absolutiza el valor de entrada. “**Round to nearest**” redondea el valor de entrada al valor más cercano a partir de 0.5. “**Numeric constant**”. permite escribir valores numéricos constantes.

2.3.9.4. Funciones Booleanas.

“**And**” computa la lógica Y de los valores de entrada booleanos. Los valores de entrada pueden ser escalares booleanos, “arrays”, “clusters booleanos” o “arrays de clusters booleanos”. **Or** realiza la lógica operativa de O. “**Not**” computa la lógica operativa de la negación. **Booleano constante** Realiza la lógica operativo de falso o verdadero.

2.3.9.5. Funciones comparativas.

Se enumeran algunas como: **“Equal”** (=), **“Greater or equal”** (\geq), **“Less or equal”** (\leq), **“Not equal”** (\neq), **“Greater”** ($>$), **“Less”** ($<$).

2.3.9.6. Funciones “Strings”.

Dentro de este grupo tenemos: **“Concatenate strings”** (une caracteres string), **“Array to spreadsheet string”** (permite escribir datos de n dimensiones en una tabla) y **“String constant”** (permite escribir textos).

2.3.9.7. Funciones “arrays” y “clusters”.

“Array subset” separa datos específicos dentro de un conjunto de datos. **“Build array”** construye caracteres “array”, uniendo elementos o conjuntos de “arrays”. **“Index array”** permite separar conjuntos de datos, indicado por el índice. **“Replace array element”** reemplaza uno o más elementos con nuevos elementos según su índice. **“Transpose 2D array”** re-arregla el conjunto de datos (i,j) a (j,i) . **“Bundle”** globaliza el conjuntos de datos.

2.3.9.8. Funciones dialogo y tiempo.

“Wait” espera los milisegundos especificados y retorna. **“Get date/Time string”** permite configurar la hora y el día en forma de “string” en la computadora.

2.3.9.9. Funciones de archivo y error.

“Write to spreadsheet file” convierte números simples a texto “string”, abriendo y cerrando archivos creados o existentes. **“Read from spreadsheet file”** lee un número especificado de líneas o filas empezando por caracteres especificados en “offset”, convirtiendo los datos a 2D o individuales.

2.3.9.10. Funciones de VIs para el análisis.

“**Mean**” computa el promedio de una muestra de datos. “**Standard deviation**” computa la desviación estándar en una muestra de datos de entrada. “**Curve fit**” determina la pendiente y la intercepción de un conjunto de datos, representando la mejor línea de entrada de datos para un conjunto dado. “**General polinomial fit**” determina los números que representan la mejor curva polinomial de los datos.

2.3.9.11. Funciones de VIs para la adquisición de datos.

“**AI sample channel**” y “**AI sample channels**” realizan lecturas individuales de cada uno de los canales asignados. Si ocurre un error da la opción de parar el sistema o continuar.

2.4.0.0. EL PROCESADOR DE SEÑAL

En los sistemas de medida por lo general, siempre es necesaria una acción sobre la propiedad a medir antes de su utilización final. El dispositivo que permite acciones sobre la señal a medir se conoce como Procesador de señal o Interfase.

El procesador de señal es un módulo físico que acondiciona las señales procedentes de los sensores, realizando funciones como: amplificar, filtrar, linealizar, modular ó desmodular; haciendo compatibles las señales externas (analíticas) a la etapa de conversión analógica-digital (CAD).

2.4.1.0. TIPOS DE SEÑALES

Los sensores y en particular los sensores químicos, producen **señales analógicas** que corresponden una magnitud eléctrica cuyas variaciones llevan información sobre un proceso físico derivado de un proceso químico, y se caracterizan por la variación continua de la amplitud con el tiempo. En cambio, las **señales digitales** que toman valores de amplitud discretos (1,0) en instantes concretos. Las señales procedentes de los sensores químicos, son señales de muy baja impedancia (del orden de $1\ T\Omega$) y de muy baja frecuencia ($< 10\ Hz$) [34].

Según la disposición física de los terminales, las señales pueden ser **unipolares** o **diferenciales**.

Las señales **unipolares** se miden entre un terminal y otro de referencia. La referencia puede estar conectada a tierra (**unipolar puesta a tierra**) o ser independiente a tierra (unipolar **flotante**).

Las **señales bipolares** o **diferenciales**, aparecen entre dos terminales que son independientes del terminal de referencia, que a su vez puede o no estar conectado a tierra. La impedancia entre cada uno de los terminales de la señal y el de tierra es similar. La polaridad con que se tome la señal es irrelevante: sólo cambia el signo. Existen tres posibilidades: **señal puesta a tierra, flotante** o **con tensión en modo**

común, que es la más frecuente. Para las señales con tensión en modo común ninguno de los terminales se conecta a tierra, ni siquiera el de referencia. Generalmente va conectado a una tensión por medio de una resistencia de alta impedancia y a uno de los terminales diferenciales. Estas señales se diferencian de las señales unipolares, porque las diferencias de potencial respectivas entre cada terminal y el de referencia varían simultáneamente en la misma magnitud pero en sentido opuesto. Este tipo de señal tiene gran influencia en la reducción de señales de interferencias.

2.4.2.0. OPERACIONES CON SEÑALES ANALÓGICAS

Las operaciones analógicas que se realizan, se clasifican en lineales y no lineales. Las operaciones lineales conservan la amplitud y la fase, es decir; no debe modificarse la frecuencia [81]. Algunas operaciones de uso habitual en el acondicionamiento de las señales analógicas son los siguientes:

Suma	$Z(t) = X(t) + Y(t)$
Resta	$Z(t) = X(t) - Y(t)$
Producto	$Z(t) = KX(t)$ (amplificación por el factor K)
Promediado	$Z(t) = [X1(t) + X2(t) + X3(t) + \dots Xn(t)] / n$ donde n es un entero.
Inversión de signo	$Z(t) = JX(t)$ donde $J = -1$

2.4.3.0. EL AMPLIFICADOR INSTRUMENTAL

Las señales analógicas unipolares, se pueden amplificar en principio, mediante un amplificador elemental (inversor o no inversor) basado en un Amplificador Operacional (AO). Muchas veces hay una tensión de interferencia que aparece en modo común entre los terminales de referencia del sensor y del amplificador, que es de tipo diferencial, cuyo origen se encuentra normalmente en la diferencia del potencial entre tomas de corriente físicamente distintas. En estos casos, las corrientes de fugas de la instalación y de los equipos conectados a ella hacen que entre dos puntos alejados exista siempre una diferencia de potencial, incluso si la impedancia entre ellos es pequeña [81].

Cuando una señal es diferencial, el amplificador debe serlo. El Amplificador Diferencial (AD), debe rechazar tanto la tensión en modo común presente en la señal como las posibles interferencias. Un AD es un circuito integrado diseñado con varios amplificadores operacionales y varias resistencias de precisión, que lo hacen en extremo estable y útil cuando es importante la precisión. Un circuito muy popular para realizar un AI, se basa en tres AO en dos etapas, como se muestra en la siguiente figura:

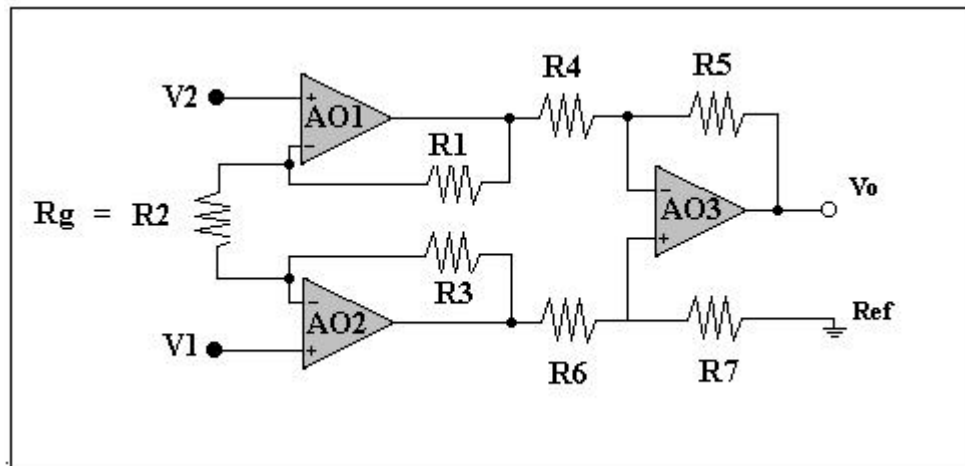


Fig. 2.5.0. Amplificador instrumental compuesto por tres amplificadores operacionales

La primera con entrada y salida diferencial y la segunda con entrada diferencial y salida unipolar puesta al nivel de tensión de referencia que se desee. Para ajustar la relación de rechazo en modo común (Common Mode Rejection Ratio, CMRR) se puede poner una resistencia ajustable en serie a la salida de R7 (fig. 2.10.0). En la actualidad hay muchos circuitos integrados y versiones modulares disponibles en un solo encapsulado que varían desde 900 a 18000 ptas (5 a 100 dólares) [40]. Se puede encontrar una gran gama de amplificadores de instrumentación como son los AD522, AD624 y AMP01 de “Analog Devices”, el LM363 de “National Semiconductor”, los INA101, INA104, INA110 y INA116 de “Burr Brown”, y los LTC1100 y LT1101/2 de “Linear Technology”, por citar algunos de ellos [34].

Simplificando el análisis del circuito se podría decir, que; un amplificador instrumental es la conexión de un amplificador aislado que comprende los dos operacionales AO1 y AO2 con sus dos resistencias fijas (R1 y R3) y una variable ($R2 = R_g$), unido al amplificador diferencial básico, AO3 con sus cuatro resistencias iguales

que permiten obtener una ganancia unitaria. Únicamente la resistencia de ganancia (R_g) del esquema se usa para establecer la ganancia según la ecuación:

$$V_o = G (V_2 - V_1) \quad (2.14)$$

donde G es la ganancia diferencial, y V_2 y V_1 son, respectivamente, los voltajes de entrada positivo y negativo con respecto al terminal de tierra. El término ganancia (G) expresado en función de sus resistencias es:

$$G = [1 + (R_1 + R_3)/R_g] [R_5/R_4] \quad (2.15)$$

Si $R_1 = R_3$ y $R_5 = R_4$ entonces, en la ecuación (2.15), la ganancia depende exclusivamente de R_g reduciéndose a:

$$G = 1 + 2R_1/R_g \quad (2.16)$$

Un amplificador instrumental tiene las siguientes características: una entrada de impedancia alta y una salida de impedancia baja, alto rechazo al modo común (CMRR), ganancia estable que sea a la vez variable con una única resistencia y sin que se contraponga directamente ganancia-ancho de banda, tensión y corrientes de equilibrio (“offset”) bajas y con pocas derivas [34].

La tensión de salida (V_o) en un AD se puede expresar como:

$$V_o = G_D [V_D + V_C / (G_D/G_C)] \quad (2.17)$$

que revela que el cociente entre la ganancia en modo diferencial (G_D) y la ganancia en modo común (G_C) describe la capacidad del AD de rechazar las señales de modo común. Este cociente se denomina Relación de Rechazo en Modo Común, CMRR, y suele expresarse en decibelios [81]:

$$\text{CMRR} = 20 \log (G_D / G_C) \quad (2.18)$$

2.4.4.0. EL FILTRADO

Los filtros son circuitos que bloquean ciertas frecuencias o bandas de frecuencias que a menudo deben ser excluidas. Su finalidad es eliminar ruidos no deseados de las señales de medida, por ejemplo; las interferencias que produce la red eléctrica (50 Hz), o evitar el mezclado heterodino (“aliasing”). Estos circuitos pueden ser construidos mediante una resistencia y un condensador, a los cuales se conoce como filtros RC.

En sistemas de amplificación instrumental donde las señales son de frecuencias bajas, se recomienda el uso de filtros RC paso bajo (“low-pass”) [33, 34] como el que muestra la siguiente figura:

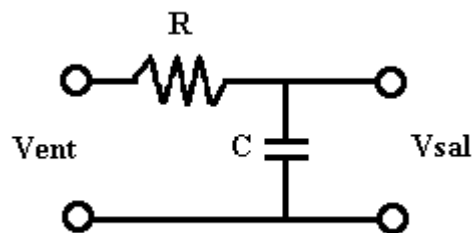


Fig. 2.6.0. Circuito para el filtro RC paso bajo.

Este circuito permite bloquear las frecuencias altas y dejar pasar las frecuencias bajas. Lo ideal sería el rechazo de ciertas frecuencias muy cercanas al valor de la frecuencia crítica [33].

Los valores del rechazo se pueden determinar en función de la relación de frecuencia como muestra en la figura siguiente. El eje vertical muestra la relación entre la salida del voltaje con respecto a la entrada del voltaje (relación de rechazo o de atenuación). Si la relación es uno, la señal es pasada sin efecto. Si la relación es muy pequeña o cero, la señal es efectivamente bloqueada.

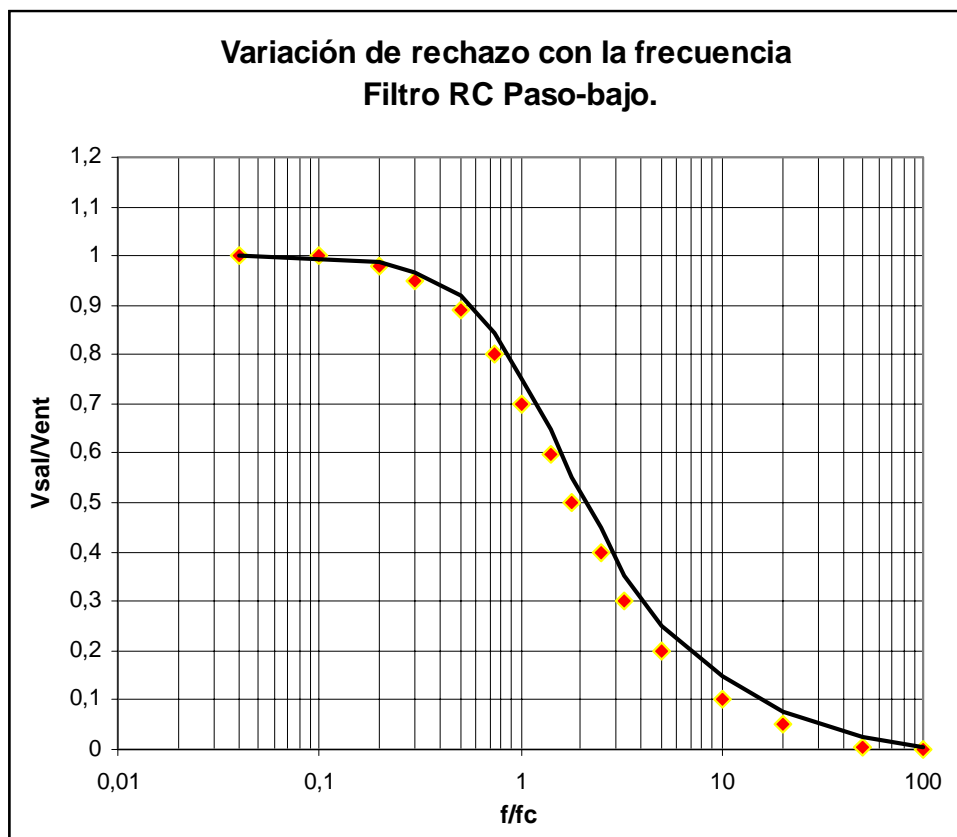


Fig. 2.7.0. Respuesta de un filtro RC paso bajo en función de la relación de la frecuencia [34].

El eje horizontal es el logaritmo de la relación entre la frecuencia de la entrada de la señal (f) con respecto a la frecuencia crítica (f_c). El valor de la frecuencia crítica es 0.707. En términos numéricos y con relación a la resistencia y el condensador, la frecuencia crítica está dada de la forma siguiente:

$$f_c = 1 / (2\pi RC) \quad (2.19)$$

Para efectos de cálculo, la relación de voltajes para una señal puede ser determinada mediante la siguiente ecuación:

$$[V_{\text{valida}} / V_{\text{entrada}}] = 1 / [1 + (f/f_c)^{2n}]^{1/2} \quad (2.20)$$

Esta ecuación es una función de **Butterworth** para $f = f_c$, es decir con un orden de filtro ($n = 1$) que corresponde a una atenuación de -3 dB (valor lineal = 0.707). Esta función tiene una respuesta de amplitud lo más plana posible entre cero y la frecuencia de corte. La atenuación (relación $V_{salida}/V_{entrada}$) se puede expresar en una escala decibel (dB) transformando la escala lineal a logarítmica mediante la siguiente relación:

$$1 \text{ dB} = 20 \log [\text{relación de voltajes}] \quad (2.21)$$

2.4.5.0. INTERFERENCIAS O RUIDOS

El ruido es un fenómeno físico no deseado, por lo que es necesaria su eliminación o reducción. Existe una cantidad de ruido en las medidas científicas que no puede ser eliminados. La precisión de cada medida es limitada por el ruido. Las señales analíticas traen consigo de manera mezclada, una cierta cantidad de ruido. La relación señal/ruido es definida como:

$$\text{Relación señal/ ruido} = S/N \quad (2.22)$$

En la ecuación (2.22), **S** es la amplitud promedio de la raíz cuadrada (**rms**) de la señal analítica y **N** la amplitud del promedio de la raíz cuadrada de la señal ruido. Es conveniente que la relación Señal-Ruido sea lo más elevada posible.

Los circuitos electrónicos no diferencian entre señal analítica y señal ruido, sino que simplemente registran las variaciones de voltajes con el tiempo. La manera en que se pueda reconocer la diferencia entre una señal ruido de una señal analítica es comparando ambas señales. Por un lado, cuando introducimos un patrón esperamos una señal analítica que tenga un comportamiento patrón, en cambio la señal ruido no la tiene, es completamente aleatoria, y depende de factores ambientales, térmicos y del tiempo. Por ejemplo, cuando repetimos un experimento la señal analítica debería ser siempre la misma, mientras que la señal ruido cambia completamente de manera aleatoria. El método de repetir las medidas es de uso extensivo en sistemas de manejo de datos.

El convertidor analógico digital (CAD) tendrá un margen de tensiones de entrada (M) y una resolución $M/2^n$. La adaptación entre el margen de tensiones de salida de un sensor y el margen de entrada al CAD lo realiza el amplificador. Éste a su vez viene limitado por una tensión máxima procedente de un valor inferior a la tensión de alimentación (saturación) y por una tensión mínima procedente del ruido y derivas intrínsecas [81].

Por otro lado, el margen dinámico (**MD**) de un sistema se define como el cociente entre el nivel de salida máxima y el nivel mínimo aceptable, y suele expresarse en decibelios (dB).

2.4.6.0. FUENTES DE RUIDO

Existen cuatro fuentes de ruido principales en los circuitos electrónicos [84], que se muestran en la figura 2.8.0.

1. Ruido Johnson. Surge porque los electrones que lleva una corriente eléctrica, siempre tienen un movimiento térmico. Este movimiento aleatorio es incrementado por la temperatura y causa pequeñas fluctuaciones de voltaje que aparecen al pasar por una resistencia en el circuito electrónico. La amplitud de los componentes es el mismo para todas las frecuencias. El voltaje **rms** debido al ruido Johnson al pasar por una resistencia de R ohms es:

$$V_{\text{rms}} = (4 K T R \Delta f)^{1/2} \quad (2.23)$$

donde; **K** es la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), **T** es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), **R** es la resistencia (ohms) y Δf es el ancho de banda de la señal procesada (Hz).

2. Ruido Shot. Ocurre porque la corriente no es totalmente suave y continua. Consiste en un flujo aleatorio de electrones conducido por una carga fija ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs). Esta carga eléctrica es de naturaleza discreta y causa fluctuaciones muy ligeras en el flujo actual de carga. Este ruido, considerado como ruido “blanco”, es expresado en ruidos de corriente, mediante la siguiente ecuación:

$$I_{rms} = (2 I_e \Delta f)^{1/2} \quad (2.24)$$

donde, I_e es la magnitud de la corriente total y Δf es el ancho de banda en el sistema amplificado.

3. **Ruido Flicker.** Es un ruido que se encuentra presente a frecuencias por debajo y cercanas a 100 Hz. La principal característica, es que su amplitud ruido es inversamente proporcional a la frecuencia:

$$V_{rms} = 1 / f \quad (2.25)$$

Esta relación evidencia el dominio del ruido Flicker a muy bajas frecuencias en el espectro de ruidos (ver figura 2.8.0).

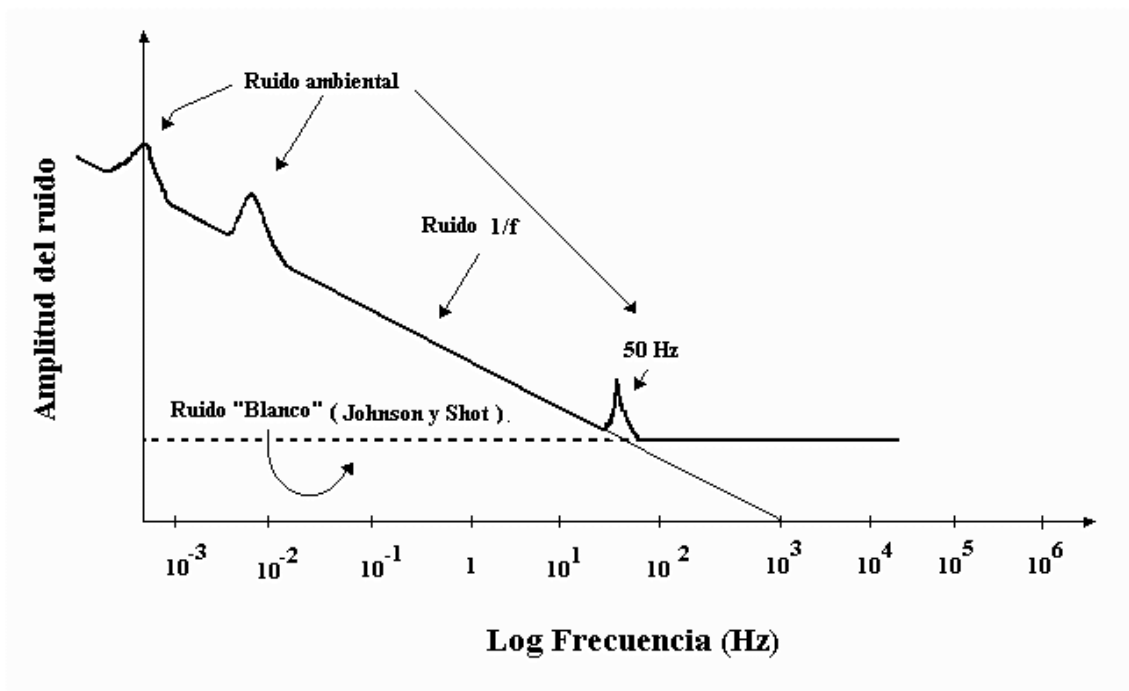


Fig. 2.8.0. Componentes del ruido.

4. Ruido ambiental. Hay una gran variedad de ruidos que se pueden incluir en esta categoría. El más común de ellos es el resultado de la electricidad circundante. La corriente alterna con frecuencia de 50 Hz, tiene dos componentes: campo eléctrico y magnético que inducen los cables del instrumento. Otras fuentes incluyen los pulsos eléctricos generados por arranques súbitos de pequeños motores, intermitencia de la luz solar, las variaciones diarias de temperatura, que representan efectivamente señales de ruido de muy baja frecuencia.

2.4.7.0. ERRORES EN EL ACONDICIONAMIENTO DE LA SEÑAL

Error es toda discrepancia entre la salida real de una señal analógica y la esperada. Los errores que se obtienen en un circuito de componentes electrónicos es inherente a ellos debido a las propiedades intrínsecas de los elementos que conforman el sistema electrónico.

Los errores pueden ser considerados de dos formas: errores estáticos, cuando la entrada es de muy baja frecuencia y errores dinámicos, cuando cambia con el tiempo.

Los errores estáticos pueden ser que varíen con respecto a la magnitud de entrada o ser constantes. En el primer caso se denomina errores multiplicativos y en el segundo caso, errores aditivos. También reciben el nombre de Errores de Ganancia y Errores de Cero. Cada uno de estos errores puede ser expresado como errores absolutos o relativos. El error absoluto (E_a) es:

$$E_a = \text{Valor obtenido} - \text{Valor ideal} \quad (2.26)$$

En cambio el error relativo (E_r) se puede considerar como el error absoluto respecto a un valor de referencia, que podría ser el valor ideal o esperado o el valor de fondo de escala.

$$E_r = E_a / \text{Valor ideal} \quad (2.27)$$

2.4.8.0. LOS ERRORES DE GANANCIA Y ERRORES DE CERO

Los Errores de Ganancia son errores generados en su mayoría por la tolerancia de las resistencias, mientras que la tensión de desequilibrio (“offset”) produce los Errores de Cero. Ambos tienen derivas térmicas apreciables especificadas por el fabricante.

El Error de Ganancia (“gain accuracy” or “gain error”), es la diferencia entre la tensión de entrada y la de salida para una ganancia unidad.

El Error de Cero (“sample offset”), es el valor de la tensión de salida cuando la entrada es cero. Sumando el error de carga (“charge offset”), determina el Error de Cero total.

2.4.9.0. LA ADQUISICIÓN DE DATOS (DAQ)

Definida la señal, debemos escoger un sistema de medida. Sabemos que una señal analógica debe ser convertida en una señal que entienda la computadora. Para ello, es preciso definir un sistema de Conversión Analógica–Digital (CAD). Algunas de las consideraciones que debemos tener en cuenta antes de elegir un sistema de medida, será conocer el “Bit” de resolución del CAD, el rango del aparato, y el rango de la señal a medir.

a) Resolución.

Los números de Bits usados para representar una señal analógica determinan la resolución del CAD. A mayor resolución mayor número de divisiones, dentro del cual, el sistema puede “romper” el Rango del CAD y por lo tanto, detectar el cambio más pequeño.

b) Rango del aparato.

El Rango se refiere al nivel mínimo y máximo de la señal analógica que el CAD pueda digitalizar. Muchos aparatos para la adquisición de datos tienen

características de rangos seleccionables, tanto que se puede definir el rango del CAD para que la señal a tomar sea la de mayor ventaja para la resolución disponible.

c) **Ajuste de los límites de la señal.**

Los límites de la señal son valores máximos y mínimos de la señal de entrada que se mide. Un ajuste de los límites con mayor precisión permite que el CAD use más divisiones digitales para representar la señal.

Por otro lado, la relación entre el rango del aparato DAQ y el número de bits determina el cambio detectable más pequeño de la entrada de la señal. Para determinar este cambio significativo se usa la siguiente fórmula:

$$\text{Margen de medida} = \text{Rango del aparato} / 2^n \quad (2.28)$$

Donde n es el número de bits o resolución del sistema de adquisición de datos.

Así, cuanto mayor sea el número de bits de resolución de un sistema de adquisición de datos respecto a un determinado rango de medida, tanto mayor será la precisión en las medidas.

2.4.10.0. CALIBRACIÓN EN LA ADQUISICIÓN DE LAS SEÑALES

Los distintos errores que pueda tener un sistema de adquisición de datos desde el sensor hasta la conversión analógica - digital, hacen que la relación entrada-salida sea diferente de la que se espera. Siempre es deseable un comportamiento lineal.

Los errores sistemáticos producidos en el sensor y en el sistema de adquisición de datos se pueden corregir mediante calibración.

Existen tres métodos usados para la calibración [27]. El primero es aplicar sucesivos valores conocidos a la entrada de un sistema e ir registrando los valores a la salida para obtener su valor promedio. Esta técnica no es aplicable para corregir los

errores en el instante de la calibración, puesto que todos los componentes electrónicos tienen derivas térmicas y temporales.

Un segundo método es determinar la relación funcional Entrada – Salida y, almacenar los valores para calcular la función inversa. Este método presenta la dificultad de ser tedioso y depende de cada sistema en particular.

El tercer método consiste en emplear una forma de interpolación basada en dos o más puntos de referencia determinados mediante calibración.

Si al calibrar un sistema la relación entrada - salida es una recta diferente de la prevista a través de sus ecuaciones de rectas (ver figura 2.9.0), se puede determinar una tercera ecuación que representaría la recta corregida.

Tomando las pendientes de cada recta se tiene:

$$p = (Y1 - q') / (X1 - Xo) \quad (2.29)$$

$$p' = (Y* - q) / (X1 - Xo) \quad (2.30)$$

y si hacemos $Xo = 0$ y $q = 0$ para simplificar, entonces de las ecuaciones 2.29 y 2.30 obtenemos:

$$X1 = (Y1 - q') / p \quad (2.31)$$

y

$$Y* = p' X1 \quad (2.32)$$

Sustituyendo $X1$ de la ecuación (2.31) en (2.32) y ordenando términos se tendrá:

$$Y* = p' / p (Y1 - q') \quad (2.33)$$

El término $(p' / p) = K$ se conoce como factor de corrección de escala y $e_o = q'$ como Error de Cero, obteniéndose al final la relación para la corrección de la entrada $Y*$ como:

$$Y* = K (Y1 - e_o) \quad (2.34)$$

y para la entrada X_1 :

$$X_1 = [K(Y - e_o)] / p' \quad (2.35)$$

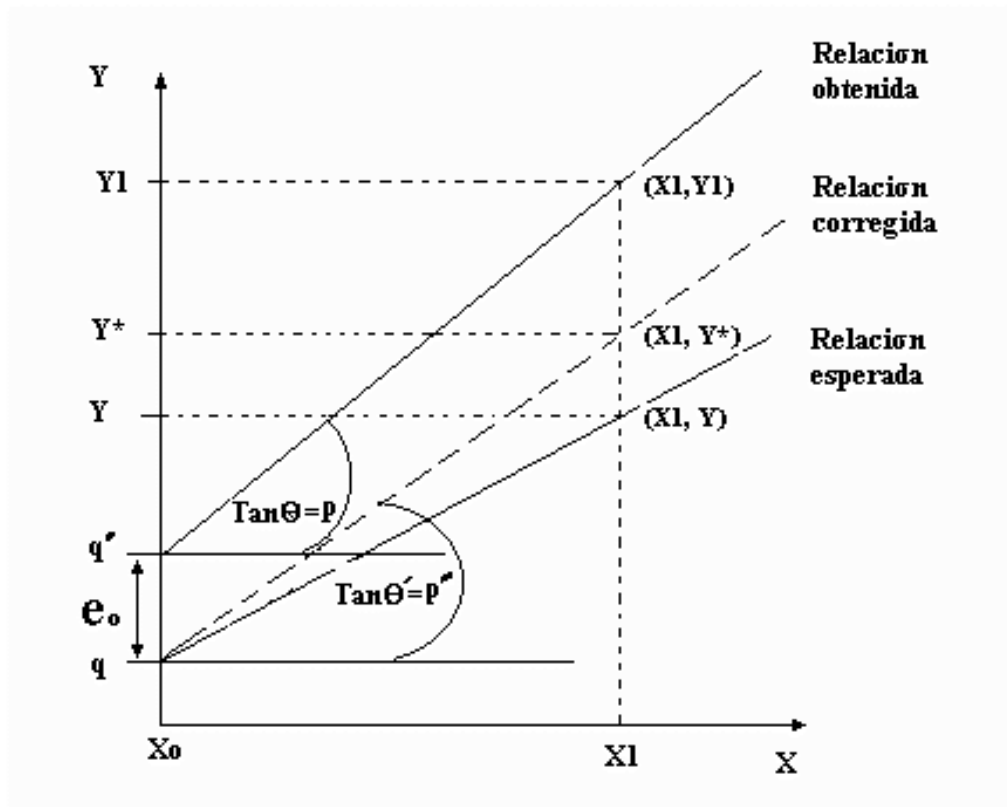


Fig. 2.9.0. Corrección del Error Cero y de la sensibilidad mediante calibración.

2.4.10.0. CORRECCIÓN DE LOS ERRORES DE GANANCIA Y DE CERO

Existen tres posibilidades para corregir los Errores de Cero y la no Linealidad: mediante “hardware”, mediante “software” o ambos a la vez.

Para la corrección de los Errores de Cero por “hardware” en la etapa de salida de un amplificador instrumental sin añadir resistencias que perjudiquen el CMRR, se puede emplear el esquema anterior (figura 2.10.0).

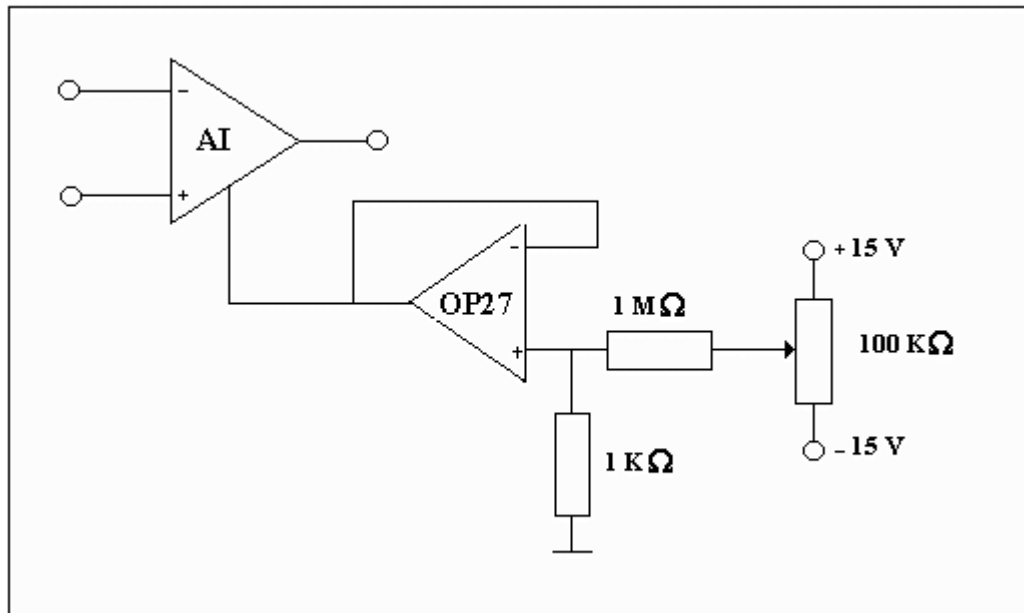


Fig. 2.10.0. Ajuste del nivel de cero de la etapa de salida de un AI sin afectar su CMRR.

En el terminal de referencia del AI se conecta en serie una resistencia de salida a un AO, que es muy baja. La adición de una resistencia de $1\text{K}\Omega$ es muy necesaria en el OP-27 porque tiene corrientes de entradas altas y, para que no afecte la tensión seleccionada con el potenciómetro, se intercala entre ambos una resistencia de $1\text{M}\Omega$. Las tensiones de entrada $\pm 15\text{V}$ deben ser muy estables. El otro método es por software. Una sub-rutina conectada en la línea de entrada de los datos ejecuta en cada instante, operaciones matemáticas para compensar o ajustar la sensibilidad y el error cero [34].

2.4.11.0. MUESTREO DE SEÑALES

Las señales procedentes de sensores químicos por lo general son señales analógicas con frecuencias menores de 10Hz [81].

En la figura 2.11.0. se representa una señal analógica $x(t)$ muestreada cada Δt segundos. El intervalo Δt es conocido como intervalo de muestreo o período de muestreo. Su recíproco $1/\Delta t$ se conoce como frecuencia de muestreo cuyas unidades son muestras/segundo. Cada valor discreto de $x(t)$ a $t = 0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t \dots K\Delta t$ se

conoce como muestra. Así, si $x(0)$, $x(\Delta t)$, $x(2\Delta t)$, $x(3\Delta t)$... $x(k\Delta t)$ son todas las muestras, la señal $x(t)$ puede ser representada por el conjunto de valores discretos de muestras:

$$X = \{ x(0), x(\Delta t), x(2\Delta t), x(3\Delta t) \dots x(K\Delta t) \}$$

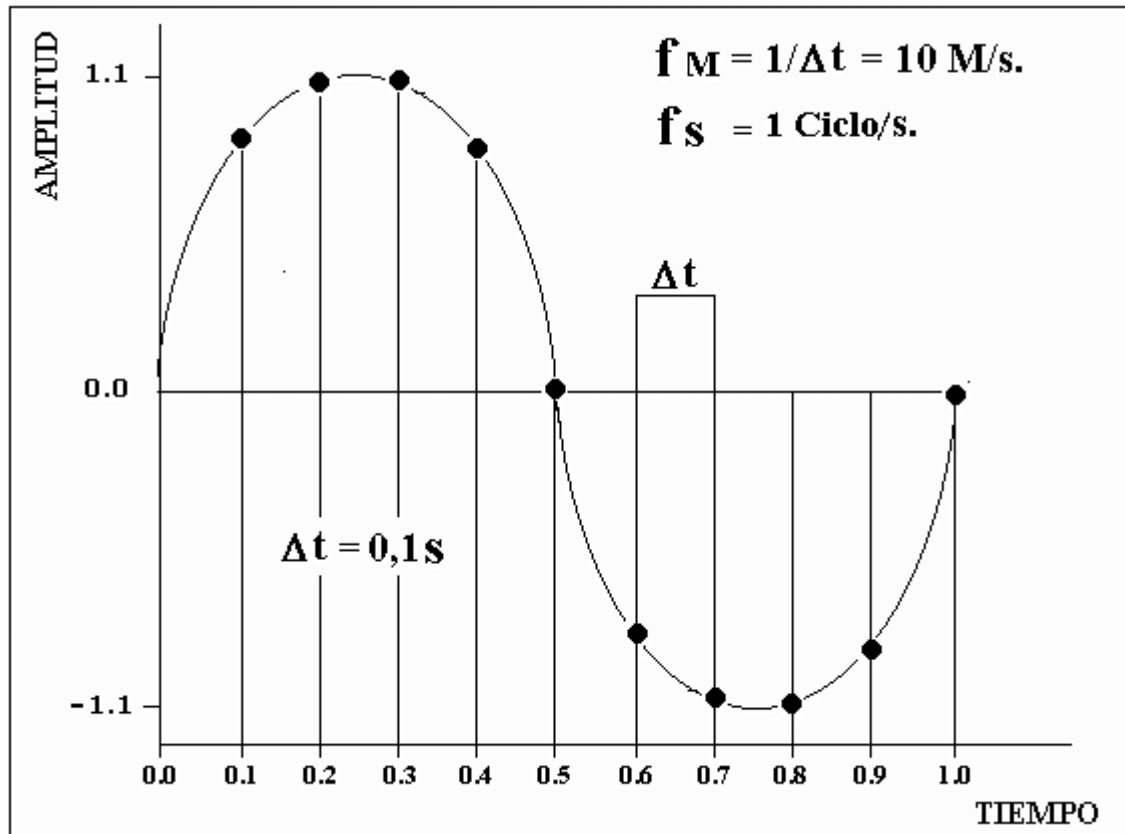


Fig. 2.11.0. Señal analógica y su correspondiente versión muestreada.

2.4.13.0. CONSIDERACIONES DE MUESTREO

Uno de los más importantes parámetros de un sistema de señales de entradas analógicas, es la velocidad con la cual las muestras son recibidas por la tarjeta de adquisición de datos (TAD). La velocidad de muestreo determina cuan a menudo una conversión Analógica –Digital (A/D) tiene lugar. Una velocidad de muestreo rápido adquiere más puntos en un tiempo dado, y puede por lo tanto formar una mejor representación de la señal original que una baja velocidad de muestreo. Los muestreos de las señales de forma no adecuada producen efectos de “undersampling” donde una

señal aparece a una diferente frecuencia que la señal verdadera. Esta tergiversación de la señal es conocida como “alias”.

De acuerdo al **Teorema de Nysquist**, para evitar un mezclado heterodino o “aliasing” se debe muestrear a una velocidad más grande que dos veces la componente de la frecuencia máxima de la señal que se está adquiriendo. Para una velocidad de muestreo, la frecuencia máxima que puede ser representada con precisión, sin “aliasing”, es la frecuencia de Nysquist. La frecuencia de Nysquist es la mitad de la frecuencia muestreada.

$$f_{Nyq} = 1/2 f_M \quad (2.36)$$

En la práctica, para asegurar un muestreo menor e igual a la frecuencia de Nysquist y evitar “aliasings” dentro de un rango de frecuencias no deseadas, es preciso limitar las frecuencias de entrada mediante un filtro “anti-aliasing”.

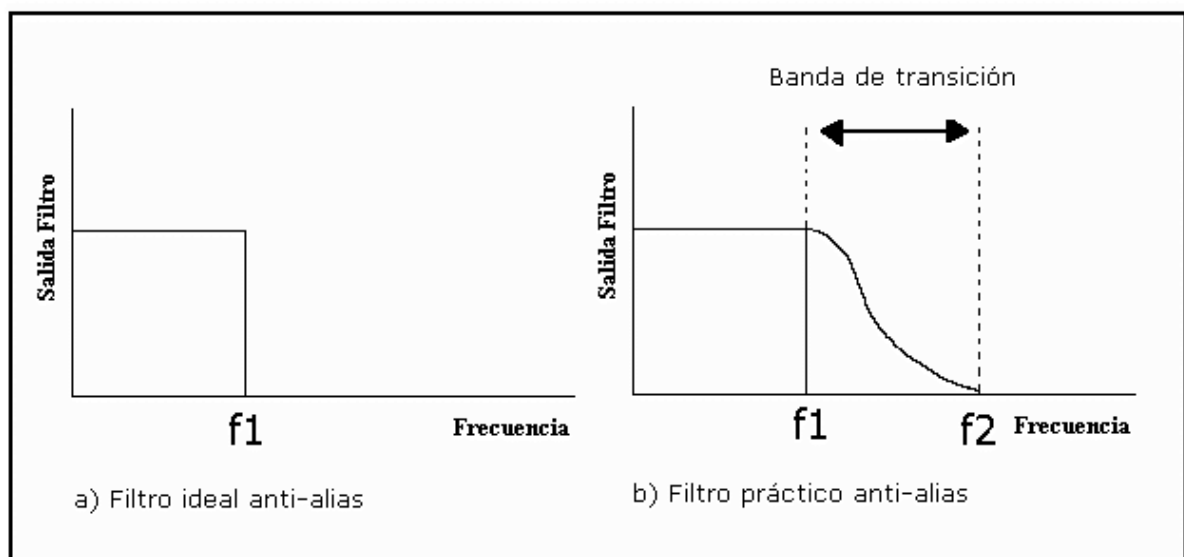


Fig. 2.12.0. Filtro anti-aliasing o filtro paso bajo ideal y práctico.

El filtro “anti-aliasing” o filtro de paso bajo, permite solamente el paso de las frecuencias bajas y atenúa las frecuencias altas. Debe ser añadido entre el muestreador y el TAD. En resumen, la frecuencia de muestreo debe ser más grande que dos veces la frecuencia más alta en la banda de transición.

Parte III

Desarrollo de Sensores Químicos

Capítulo 1

*Electrodos selectivos a iones
de configuración convencional.*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se vienen fabricando electrodos selectivos a iones mediante el uso de tecnologías “thick film”, buscando mejoras técnicas a un menor costo de fabricación. En la fabricación de los electrodos selectivos a iones, se están utilizando materiales como hilo de platino y de plata [21, 48] o resinas conductoras con base de plata [38]. También se tiene conocimiento del desarrollo de electrodos convencionales de cabezal reemplazable, donde se emplea una lámina de plata o cobre como soporte de la pasta sensora y un tubo de PVC como cuerpo del electrodo [58, 60]. Finalmente, los transistores de efecto de campo sensibles a iones (ISFETs) utilizan soportes de placa de fibra de vidrio [46].

La búsqueda de técnicas de construcción y de materiales para la fabricación de electrodos más baratos, pequeños y robustos y que permitan su adaptación a situaciones especiales, motiva el desarrollo y estudio de nuevos electrodos de configuración plana que sustituyan a los de configuración convencional y que mantengan o mejoren sus propiedades.

Sin embargo, el inicio de este estudio nos obliga empezar por la fabricación de electrodos selectivos a iones de cabezal reemplazable convencionales, con la finalidad de adquirir dominio técnico en su construcción y evaluación y, a partir de este estudio preliminar, buscar nuevas configuraciones.

1.1.0.0 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Construir cuerpos de electrodos para preparar unidades selectivas a los cationes Cu(II), Cd(II) y Pb(II) de configuración convencional.

b) Elaborar mezclas sensoras compuestas de sulfuro de cobre(II) y sulfuro de plata, sulfuro de cadmio(II) y sulfuro de plata, sulfuro de plomo(II) y sulfuro de plata para la fabricación de electrodos selectivos a los cationes divalentes respectivos.

c) Evaluar el comportamiento de los electrodos convencionales fabricados.

1.2.0.0. CONSTRUCCIÓN DE CUERPOS DE ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES DE CONFIGURACIÓN CONVENCIONAL

A partir de las experiencias de diversos autores, se procedió a la construcción del cuerpo de los electrodos selectivos a iones que históricamente han sufrido importantes modificaciones a lo largo de su desarrollo. Así, los primeros electrodos se construyeron en tubos de PVC, sellados con membranas sólidas en forma de disco y que en su interior llevaban una disolución de KCl 0.1 M, con hilo de plata [35] o con sensor embebido en goma de silicona en contacto con la disolución interna y el electrodo interno de referencia [52]. Otra alternativa de soporte para las membranas de estado sólido fue el uso de resinas conductoras con base de plata [38, 57, 58, 60] como también la conexión directa del hilo de plata a la membrana sensora [35]. A ésto, se suman las modificaciones realizadas por investigadores del grupo de sensores de la Universidad Autónoma de Barcelona en Bellaterra, que consisten en construir electrodos con tubos de PVC en dos partes. Una primera parte es el vástago que por un extremo tiene un pin macho y por el otro un cable que se conecta al potenciómetro. La otra parte, es el cabezal sensor reemplazable que contiene un pin hembra soldado a una lámina de plata o cobre de forma circular sobre la que se deposita la pasta sensora.

1.2.1.0. MATERIAL

Lámina de cobre de 0.4 mm de espesor.

Tubo de PVC de 8 mm de diámetro exterior y 6 mm de diámetro interior.

Cable coaxial con hilo interno de 2 mm de diámetro.

Conectores hembra y macho de referencia 0910 N marca Ariston.

1.2.2.0. CONSTRUCCIÓN DEL CABEZAL REEMPLAZABLE Y DEL CUERPO DEL ELECTRODO

Para la construcción del cabezal reemplazable se cortan los tubos de PVC en trozos de longitudes de 12 cm y 2 cm, se pulen sus bordes con una lima de hierro muy fina y se corta, en forma circular un trozo de lámina de cobre de 0.4 mm de espesor y 6 mm de diámetro. Previamente se limpia una de las caras de la lámina de cobre mediante pulido mecánico ó con ácido nítrico diluido en relación 1:4. Por la otra cara se agrega pasta antioxidante para soldadura de tipo comercial y se suelda al conector hembra 0910N con soldadura de estaño. Estos elementos son introducidos en el tubo cortado de 2 cm, dejando un espacio interno de 4 mm de profundidad entre la placa de cobre y uno de los extremos del tubo quedando así fijado el conector hembra al tubo de PVC, ver figura siguiente:

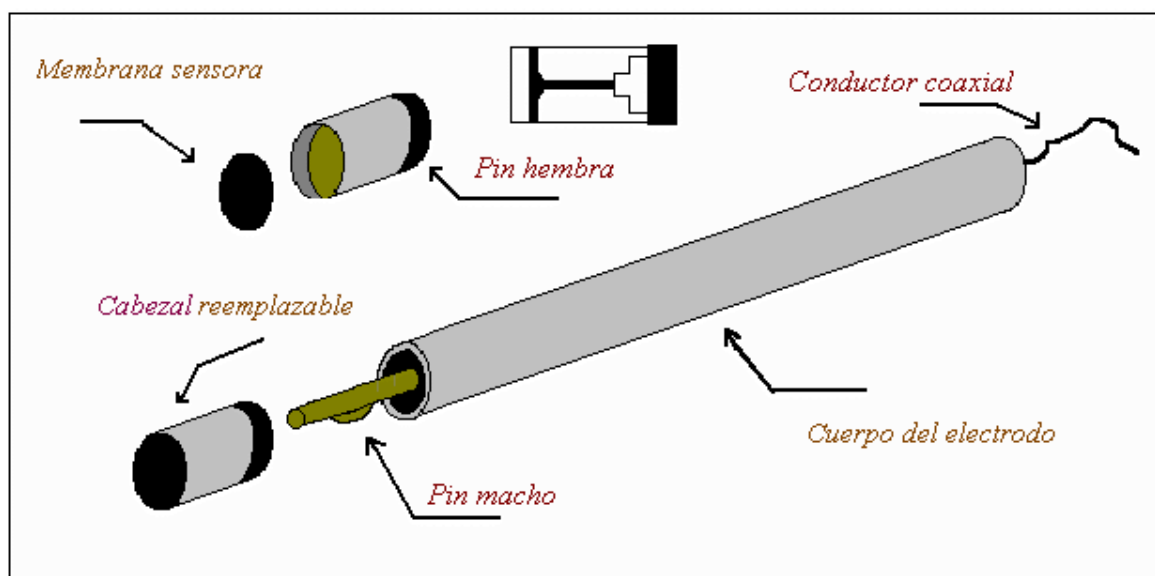


Fig. 3.1.1 Detalles de la construcción del cabezal y del cuerpo de electrodos convencionales de cabezal reemplazable.

A continuación se marca externamente una referencia a la altura de donde queda la placa de cobre para poder visualizar el desgaste de la membrana sensora al ir puliendo una vez esté depositada. Luego se cubre con cinta adhesiva el contorno del tubo de PVC para que no se ensucie cuando se realiza la deposición de la pasta sensora. A continuación se procede a construir el vástago del electrodo, que consta de un tubo PVC de

12 cm con unión a un conector macho 0910N al que se conecta por el extremo interno un cable coaxial de 2 mm. El otro extremo del tubo sujeta el cable centrándolo y el hilo interno del cable se conecta al pin central de un conector de tipo antena o BCN, quedando la malla soldada o sujeta a la masa del conector. En la figura 3.1.1 se muestran los detalles de las partes que componen un electrodo de tipo convencional de cabezal reemplazable.

1.3.0.0 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS SENSORAS

El análisis gráfico realizado en la introducción nos ha permitido conocer qué metales pesados tóxicos vertidos exógenamente al entorno natural son relevantes. Tres de ellos, cobre, cadmio y plomo en su estado de oxidación divalente fueron seleccionados para el presente estudio.

En las décadas de los 70 y 80 se realizaron numerosos trabajos sobre la construcción de electrodos selectivos para electrodos de membranas de estado sólido basándose en la hipótesis de que la superficie sensible al ion, determina la respuesta del electrodo, todo esto inducido por la original idea de los electrodos descubiertos por Ross a principios de los años 60 [24].

Los electrodos de membrana de estado sólido selectivos a cationes metálicos fueron desarrollados por Ruzicka, Van der Linden, y Lima quienes ensayaron mezclas de nitratos de plata y de dichos metales con sulfuro de sodio, obteniendo un co-precipitado homogéneo del sulfuro metálico y sulfuro de plata. Estos autores emplearon pastillas prensadas de los sulfuros metálicos o bien diferentes aglutinantes, como goma de silicona, polietileno y resina conductora con base de plata [51, 35, 38]. Así, mediante estas metodologías se construyeron y estudiaron electrodos selectivos a los iones de Cu(II), Cd(II) y Pb(II).

1.3.1.0 APARATOS, MATERIAL Y REACTIVOS

Los materiales, equipos y reactivos utilizados para la elaboración de las tres mezclas sensoras son los siguientes:

A) Aparatos y material.

Agitador magnético con ajuste de temperatura, Marca SELECTA, Mod. AGIMATIC-N

Balanza analítica de 4 dígitos de sensibilidad, Marca METTLER, Mod. AE240.

Purificador de agua. Marca MILLIPORE, Mod. Milli-Q-plus de conductividad 18,2 MΩ-cm.

Estufa, Marca. CRM, entre 0-300 °C

Desecador.

Electrodo de pH, Marca CRISON, Cat. N° 52-02.

Termómetro 0-100 °C.

Erlenmeyer 250 ml.

Embudo de decantación 250 ml.

Tamiz con malla de 42 μm.

Papel de filtro.

Equipo de filtración al vacío. buchner y kitasato.

B). Reactivos.

Nitrato de plata (I), p.a. Merck.

Nitrato de plomo (II), p.a. Merck.

Nitrato de cobre (II), p.a. Merck.

Nitrato de cadmio (II), p.a. Merck.

Sulfuro de sodio hidratado, 35% pureza. p.a. Merck.

Ácido nítrico al 65%, p.a. Merck

Acetona, p.a. Merck.

1.3.2.0. ELABORACIÓN DE LA MEZCLA SENSORA PARA LOS SENSORES DE COBRE(II)

Para la obtención del sulfuro de cobre(II) y sulfuro de plata(I), se sigue el procedimiento experimental propuesto por Lima [38], que es una adecuación de los procedimientos de Van der Linden [35] y Rechnitz [36].

El sensor de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ se realizó al 50 % molar de sulfuro de cobre y 50 % molar de sulfuro de plata. Así, las disoluciones necesarias para la obtención de la mezcla sensora fueron 0.02 moles de nitrato de cobre(II), 0.04 moles de nitrato de plata (I) y 0.072 moles de sulfuro de sodio disueltos en 150 ml de agua Millipore.



Fig 3.1.2 Sistema químico para la obtención del sensor de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ de composición equimolar.

Las disoluciones de los nitratos de plata(I) y de cobre(II) se mezclaron en un embudo de decantación y se agregó a la velocidad de 3 ml/min a la disolución de sulfuro de sodio contenida en un erlenmeyer con una fuerte agitación de aproximadamente 700 r.p.m. Ambas disoluciones se mantuvieron a una temperatura cercana a los 5 °C. Una vez concluido el proceso de coprecipitación, se calentaron el precipitado y la disolución sobrenadante hasta una temperatura de 70°C, con agitación constante manteniendo bajo estas condiciones durante 30 minutos. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó el precipitado con 200 ml de agua Millipore cuatro veces, una vez con 100 ml de HNO₃ 0.1 M y tres veces con 200 ml de agua bidestilada y por último con 200 ml de acetona. Seguidamente, en un sistema de filtración al vacío, se filtró la disolución y el precipitado, y el sólido obtenido se depositó en una cápsula de porcelana tapada con papel aluminio y con pequeños agujeros para permitir el secado. Después se colocó en el interior de una estufa a 80 °C durante toda la noche. Finalmente se trituroó en un mortero de ágata y se tamizó mediante un tamiz de malla de 42 µm. Se pesó el material sensor y se guardó en un recipiente seco y protegido de la luz.

1.3.3.0. ELABORACIÓN DE LA MEZCLA SENSORA PARA LOS SENSORES DE CADMIO(II)

Para la obtención del material sensible a los cationes cadmio(II), el sensor preparado fue una mezcla de sulfuro de cadmio(II) y sulfuro de plata(I) en proporción molar de 1:10 realizado mediante un proceso semejante al que siguió Lima [38], quien ha seguido y modificado ligeramente el procedimiento experimental de Ruzicka [39].

Se prepararon tres disoluciones de 0.1 M de nitrato de cadmio(II), nitrato de plata y sulfuro de sodio. Seguidamente se tomaron 10 ml de disolución de nitrato de cadmio (II) y se mezclaron con un volumen de 200 ml de nitrato de plata(I). El volumen de la disolución de sulfuro de sodio añadido para precipitar completamente los iones cadmio y plata, fue de 120 ml, conteniendo así un exceso del 20 %.

La mezcla de los nitratos se adicionó lentamente a la disolución de sulfuro de sodio a temperatura ambiental y con agitación de 700 r.p.m. durante una hora

aproximadamente. El precipitado formado y el líquido sobrenadante se dejó en reposo durante 15 minutos y luego se decantó el líquido sobrenadante. El precipitado se lavó 10 veces con 200 ml de agua bidestilada hasta pH neutro. Se filtró al vacío y el sólido se depositó dentro de una cápsula de porcelana cubierta con papel de aluminio con pequeños agujeros. La cápsula conteniendo la mezcla sensora se colocó en una estufa a 80 °C durante la noche. El material seco se trituró en un mortero de ágata y se tamizó a 42 µm para obtener un polvo muy fino. Se pesó el contenido y se guardó la mezcla sensora en un recipiente pequeño y protegido de la luz.

1.3.4.0. ELABORACIÓN DE LA MEZCLA SENSORA PARA LOS SENSORES DE PLOMO(II)

El procedimiento experimental para la obtención de la mezcla sensora de sulfuro de plomo(II) y sulfuro de plata(I) es similar al procedimiento anterior, habiendo seguido para esto, pautas metodológicas de Van der Linden [37] y de Lima [38].

La preparación de la mezcla de PbS/Ag₂S se realizó al 30% en moles de sulfuro de plomo y 70 % en moles de sulfuro de plata. Se preparó una disolución conteniendo 0.056 mol de nitrato de plata(I) y 0.012 moles de nitrato de plomo(II) en 100 ml de agua y se añadió a una velocidad de 3 ml/min a 80 ml de una disolución 1 M de sulfuro de sodio (con un exceso del 100%) a temperatura ambiente. Después de completar la adición, la mezcla fue calentada gradualmente hasta 75°C y mantenida a esta temperatura durante una hora con fuerte agitación (700 r.p.m.). Después de enfriarse a temperatura ambiente, el líquido sobrenadante fue decantado y el precipitado se lavó cuatro veces con 200 ml de agua Millipore, una vez con 100 ml de 0.1 M de ácido nítrico y tres veces con 200 ml de agua bidestilada hasta pH neutro y, por último; dos veces con 300 ml de acetona. La mezcla líquido - sólido se filtró al vacío y el sólido se colocó en una cápsula de porcelana cubierto con papel de aluminio como en los dos casos anteriores, se secó en una estufa a 45 °C con una corriente de nitrógeno durante toda la noche. Luego se trituró el sólido seco en un mortero de ágata y se tamizó a 42 µm.

1.4.0.0. FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS CONVENCIONALES SELECTIVOS A LOS CATIONES METÁLICOS DE Cu(II), Cd(II) Y Pb(II)

Entre las metodologías para fabricar sensores químicos de estado sólido se recomienda que en las primeras etapas de desarrollo se realice la fabricación mediante el uso de tecnología manual, por ser un método sencillo, de modesta infraestructura que conduce a ventajas económicas respecto a otros métodos y que, sin embargo, presenta una buena repetibilidad en los resultados experimentales, como así se demuestra en los trabajos de Lima y Florido [38, 58]. Una vez se obtengan los resultados idóneos, al tener como único inconveniente técnico, su difícil adaptación a la producción masiva, se procederá a utilizar otra técnica que permita la construcción masiva de estos sensores.

1.4.1.0. MATERIAL Y REACTIVOS

Vidrio de reloj.

Varilla de vidrio.

Balanza analítica.

Estufa.

Mezcla sensora de CuS/Ag₂S 50% molar.

Mezcla sensora de CdS/ Ag₂S 10 % molar.

Mezcla sensora de PbS/ Ag₂S 30% molar.

Araldite M: resina epoxy a base de bisfenol A, CIBA-GEIGY de calidad comercial.

HY 5162, endurecedor compuesto de isoforondiamina en alcohol benzílico, CIBA-GEIGY de calidad comercial.

Ácido nítrico diluido 1:5

Papel abrasivo Orion.

1.4.2.0. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la fabricación de los electrodos selectivos a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) se deposita la pasta sensora correspondiente a cada caso, dentro de la cavidad

cilíndrica del cuerpo del electrodo, en cuyo fondo se encuentra el soporte circular de cobre metálico.

La pasta sensora, es una mezcla homogénea de la mezcla sensora de los sulfuros metálicos con la resina epoxy. La resina epoxy constituye una mezcla de dos compuestos comerciales, la propia resina Araldite M. y el endurecedor HY 5162 en relación 2.5:1, es decir, 0.5 g. de Araldite M. con 0.2 g. del endurecedor [68].

Para depositar la pasta sensora en la cavidad del electrodo, previamente se limpia la superficie del soporte (placa de cobre) de óxidos y otros residuos, como grasa o polvo, mediante una limpieza mecánica o química dependiendo del estado de la superficie. En el presente caso se utilizó una limpieza con ácido nítrico 1:5 y un lavado final con agua.

Una vez limpia la superficie, se seca y se procede a depositar la pasta sensora en el interior del electrodo mediante una espátula pequeña, asegurando un buen contacto con el sustrato de cobre, teniendo la precaución de cubrir totalmente la superficie y que la pasta depositada no contenga burbujas de aire. Luego se llevan los electrodos a la estufa para su curado a 45 °C durante 12 horas [68].

Se retiran los electrodos de la estufa y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se realiza el pulido de la superficie sensible del electrodo con lima de hierro y gradualmente con lijas de 500, 400, 200 y 0, para acabar con papel abrasivo muy fino de la marca Orion. Concluida esta etapa se acondicionan los electrodos elaborados en un recipiente pequeño que contiene un volumen de agua de forma que se cubra la parte sensible de los electrodos selectivos.

1.5.0.0. EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS A IONES

La evaluación de cada uno de los electrodos selectivos a cobre(II), cadmio(II) y plomo(II), fue realizada según la siguiente metodología: a partir de su curva de calibración, se determinaron su pendiente y potencial estándar, su tiempo de respuesta y el límite

práctico de detección, y con los diferentes experimentos realizados a lo largo del tiempo, se determinó su tiempo de vida; por otro lado, también se evaluó la variación del potencial en función del pH.

1.5.1.0. PARÁMETROS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Para conocer las características de respuesta de los electrodos, se llevaron a cabo repetidas calibraciones de cada uno de los electrodos construidos tanto para el cobre (II), cadmio (II) y plomo (II) en los que se midió la variación del potencial respecto a la variación de la concentración del ión principal. Para tal fin, se varió la concentración del analito por el proceso de adición de cantidades conocidas de una disolución estándar concentrada.

A) Material y reactivos.

pHmetro/voltímetro digital marca CRISON micropH 2002 con precisión de 0.1 mV.

Compensador de cero de construcción propia.

Registrador, marca LINSEIS, Mod. L6512B.

Agitador magnético, marca SELECTA, Mod. AGIMATIC-N

Micropipetas marca BRAND modelo Transferpette de 10-100 μl , 100-1000 μl y 0.5-5 ml.

Electrodos de referencia marca ORION, Mod. 900200 de doble unión.

Disolución interna de referencia Orion 900002.

Disolución de $(\text{K}^+, \text{H}^+) \text{NO}_3^-$, 0.5 M a pH 4.

Vaso de precipitados de boca ancha de 25 ml.

Imán (6 mm x 10 mm).

B) Procedimiento experimental.

Se instaló el potenciómetro junto al compensador de cero, el registrador y los electrodos. En el electrodo de referencia se usó disolución Orion 900002 en su compartimento interno y disolución de KNO_3 0.5 M a pH 4 en el externo.

Se seleccionó el cabezal reemplazable según el catión a evaluar y se insertó en el cuerpo del electrodo como se muestra en la figura siguiente:

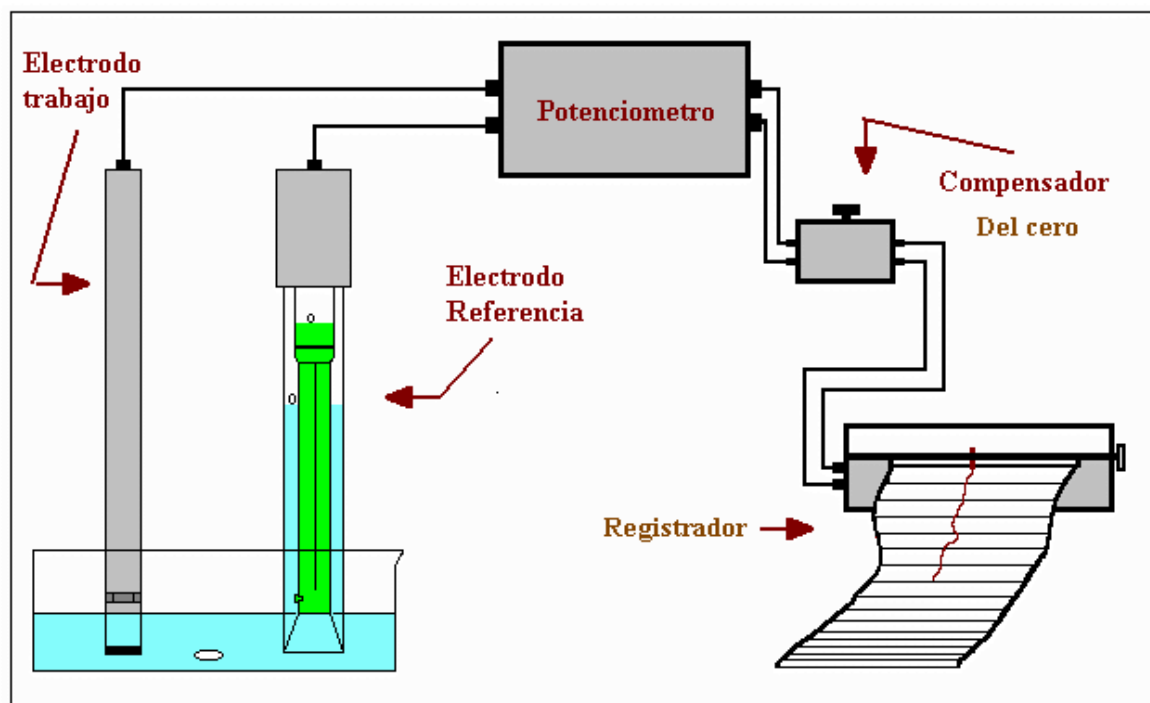


Fig. 3.1.3 Sistema de medida para evaluar los electrodos de configuración convencional.

Una vez instalado el sistema de medida se agregó con una micropipeta de 10 ml, la disolución de KNO_3 0.5 M, a pH 4 en el interior del vaso de precipitados. Luego se colocaron los electrodos de referencia y el de trabajo. El electrodo de trabajo había sido pulido previamente con papel abrasivo Orion y acondicionado algunas horas antes de su calibración. Se depositó en el vaso un imán junto con los dos electrodos. Se pusieron en marcha el agitador con velocidad de agitación de 500 r.p.m. y el registrador, con una velocidad del papel durante la etapa de estabilización del sistema de 10 cm/h.

Una vez estabilizado el sistema, se cambió la velocidad del papel del registrador a 1 cm/min y se agregaron alícuotas de 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 μl de la disolución patrón del analito a determinar, realizando pausas en cada adición hasta la estabilización del potencial. Estas adiciones correspondieron a un rango de concentración

desde 10^{-4} y 10^{-2} M. El conjunto de datos obtenidos permitió elaborar las curvas de calibración.

A partir de los resultados obtenidos en cada una de las calibraciones realizadas, se representó la variación del potencial en milivoltios frente al logaritmo de su concentración, obteniéndose su respectiva curva de calibración y sus parámetros como: pendiente y potencial estándar.

1.5.1.1. Reproducibilidad del proceso de construcción y estabilidad de respuesta

Para conocer la reproducibilidad del proceso de construcción de los diferentes electrodos, se efectuaron calibraciones consecutivas y otras espaciadas en el tiempo durante el periodo que duró todo el estudio de esta primera etapa utilizando diferentes unidades. Este estudio se realizó periódicamente para todas las unidades, considerando que cada vez que se realizasen las calibraciones fuesen por duplicado y con una diferencia de 20 a 30 minutos.

La estabilidad de respuesta se determinó por observación directa en el display del potenciómetro, cada vez que se calibraban los electrodos, observando la variabilidad del potencial con el tiempo para cada cambio de concentración. Esta característica de respuesta condiciona fuertemente el uso práctico de un electrodo selectivo, sobre todo en potenciometría directa. Para esta aplicación analítica se considera satisfactorio que la estabilidad del potencial se mantenga a menos de 1 mV por un periodo de varias horas [38].

1.5.2.0. DINÁMICA DE RESPUESTA.

Se midió el tiempo en que un electrodo alcanza su potencial estable variando de menor a mayor la concentración mediante adiciones de la disolución estándar. Los factores que afectan al tiempo de respuesta son: la temperatura del sistema, la magnitud y la dirección del cambio en la concentración desde la adición anterior, la homogeneización

de la disolución, la presencia de iones interferentes y la proximidad al límite de detección [29]. Para controlar estas variables experimentales se mantuvieron la velocidad de agitación constante durante todos los experimentos a 700 r.p.m., la temperatura del laboratorio a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y las disoluciones libres de interferencias.

1.5.3.0. TIEMPO DE VIDA

El tiempo de vida o durabilidad del electrodo es un parámetro difícil de precisar y comparar respecto a otros electrodos fabricados, porque depende de una serie de factores, como son: la composición de la membrana, el material del sustrato, exposición a interferentes, así como de la manipulación antes y después de su utilización, con pulimentos o acondicionamientos en diferentes disoluciones.

El tiempo de vida de los electrodos selectivos a los iones se determinaron a partir de los valores de la pendiente, encontradas en las curvas de calibración a lo largo del tiempo para un mismo electrodo. El tiempo de vida resulta de confrontar la variación de su pendiente o su potencial estándar respecto al número de días.

Los electrodos selectivos a los cationes en estudio se evaluaron durante un periodo entre 45 y 60 días utilizando diferentes métodos de acondicionamiento; así fueron dejados en seco, pulidos, acondicionados en agua y algunos de ellos sumergidos en disoluciones de baja concentración del analito.

1.5.4.0. LÍMITE PRÁCTICO DE DETECCIÓN

El límite práctico de detección (LPD) se determinó a partir de la ecuación de la recta generada por la curva de calibración del catión evaluado, resolviendo el antilogaritmo de la variable X en la ecuación lineal al sustituir en la variable Y el potencial inicial (potencial obtenido en la disolución de fondo, es decir; antes de efectuar las adiciones).

1.5.5.0. EFECTO DEL pH

Para conocer experimentalmente la influencia del pH sobre los electrodos selectivos se efectuó adiciones sucesivas de pequeños volúmenes de una disolución de hidróxido de sodio concentrada, a un gran volumen de la disolución del ion principal a una determinada concentración, inicialmente a pH ácido y ajustada su fuerza iónica. De esta manera se puede considerar que no hay variación de volumen y, en consecuencia, de la concentración del analito.

Para observar el comportamiento del potencial de cada uno de los electrodos selectivos a los cationes con respecto al pH, se instalaron dos pH/mVmetros juntos y en uno de ellos se conectaron el electrodo de referencia y de trabajo y, en el otro, el electrodo combinado de pH previamente calibrado. Los electrodos se colocaron dentro de un vaso de precipitados de 250 ml que contenía 100 ml de disolución de nitrato del catión respectivo, a una concentración de 10^{-4} , ajustado a una fuerza iónica de 0.5 M con KNO_3 y a un pH aproximado de 1 con ácido nítrico. Se repitió el mismo experimento, para niveles de concentraciones 10^{-3} y 10^{-2} M. del analito.

Una vez estabilizado el potencial se procedió a agregar alícuotas de la disolución concentrada de NaOH y las variaciones en el potencial se registraron junto a su correspondiente valor de pH. Las experiencias fueron repetidas dos veces para cada una de las tres concentraciones estudiadas y esto se realizó cada tipo de electrodo selectivo.

Con los valores obtenidos de pH y el potencial del electrodo se elaboraron los diagramas de Reilley, permitiendo determinar la zona óptima de pH, en la cual, el electrodo de trabajo no se encuentre afectado por las variaciones del pH de la disolución.

1.6.0.0. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En esta parte del trabajo se presentan los resultados de los ensayos experimentales realizados y se discuten y contrastan con los resultados obtenidos por otros autores.

La elaboración de las mezclas sensoras se desarrolló según los procedimientos antes comentados para cada una de las mezclas de sulfuro metálico, obteniéndose los coprecipitados de $\text{CuS/Ag}_2\text{S}$, $\text{CdS/Ag}_2\text{S}$ y $\text{PbS/Ag}_2\text{S}$ de color gris oscuro muy intenso, con rendimientos que fluctuaron entre el 86 y 92 %.

Se construyeron unidades de electrodos con áreas circulares de $0,283 \text{ cm}^2$ ($D = 6 \text{ mm}$), selectivos a los cationes de Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) , los cuales fueron evaluados durante un período entre 45 y 60 días. De los diferentes electrodos construidos, se presentan resultados de los siguientes: para el catión Cu(II) , 11Cu y 12Cu; para el catión Cd(II) , 81Cd y 82Cd; y para los electrodos selectivos al catión Pb(II) , 61Pb y 62 Pb.

1.6.1.0. CARACTERÍSTICAS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

La evaluación de los parámetros de calibración de cada uno de los electrodos construidos, se efectuó estudiando el comportamiento de los electrodos construidos por nosotros en un periodo entre 45 y 60 días, realizando los calibrados al principio con una frecuencia de dos calibraciones diarias y a continuación cada 6 ó 7 días. Como disolución de fondo se usó nitrato de potasio a fuerza iónica ajustada a 0.5 M, a pH 4.

1.6.1.1. Reproducibilidad del proceso de construcción y estabilidad de respuesta

A) Electrodo sensible al catión cobre (II).

Para evaluar el electrodo selectivo a cobre(II) se preparó una disolución patrón de nitrato de cobre(II) 0.1 M en nitrato de potasio 0.5 M y a pH 4.

Los resultados señalan que la reproducibilidad de los electrodos 11Cu y 12Cu son diferentes. En el electrodo 11Cu que no fue acondicionado, se obtuvo un promedio de 125.9 mV con una variación de la desviación estándar de 11.4 en 60 días, mientras que el electrodo 12Cu, que fue acondicionado en agua, presentó valores promedios de 130,6 mV con una desviación estándar de 3.1.

Días	11Cu (no acondicionado)			12Cu (acondicionado en agua)		
	Eo	S	R ²	Eo	S	R ²
1	116,4	29,5	0,999	127,4	29,1	0,989
1	92,4	29,5	0,995	129,2	29,2	0,978
7	121,3	28,6	0,987	133,1	28,6	0,998
7	126,8	29,3	0,998	128,1	29,2	0,995
16	129,3	26,9	1,000	135,7	28,8	0,993
16	123,3	28,8	1,000	126,3	28,7	0,997
23	129,5	30,2	1,000	127,8	28,5	0,991
23	120,3	28,9	1,000	130,4	29,2	0,999
38	132,4	31,0	1,000	129,1	29,3	0,999
38	136,2	31,1	1,000	131,2	29,3	0,999
46	133,9	30,8	0,999	134,3	30,1	0,996
46	135,3	30,6	1,000	134,3	30,1	0,997
60	131,0	28,6	0,996	127,9	28,6	0,997
60	133,8	30,3	0,995	133,4	29,2	0,998
Prom	125,9	29,6		130,6	29,1	
Desv	11,4	1,2		3,1	0,5	

Tabla 3.1.1 Historial de los electrodos selectivo al catión cobre(II), calibrados en nitrato de potasio a fuerza iónica 0.5 M y pH 4.

Esta mejor reproducibilidad del electrodo 12Cu, se debió al acondicionamiento en agua del electrodo, realizado desde 24 horas antes de su calibración. Por otro lado, es de destacar la buena reproducibilidad en el proceso de construcción, ya que las dos unidades sólo difieren en 5 mV en su potencial estándar y en 0,5 mV/década en su pendiente.

La casa comercial Orion, para sus electrodos selectivos al catión Cu(II), recomienda acondicionarlos en una disolución diluida de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). En otros trabajos se han usado diversos tratamientos físicoquímicos para acondicionar la superficie sensora. Así, Rusicka [59, 65] acondicionó sus electrodos en EDTA a una concentración entre 10^{-3} y 10^{-1} M. Czaban [67] al estudiar microelectrodos selectivos al ion Cu(II), observó que inicialmente exhibían una pobre respuesta, y que cuando se acondicionaron alternativamente en una disolución del ion primario 0.1 M y en agua destilada, mejoraron notablemente. Van der Linden [66] trató sus membranas con disoluciones 10^{-3} M de EDTA y después lavó con una disolución de cobre de 10^{-3} M. Por último, Lima [38] utilizó el acondicionamiento con EDTA después de un pulido,

obteniendo de esta manera una mejor calidad en la respuesta. En nuestro caso, no ha sido necesario un acondicionamiento en estas diferentes disoluciones, sino que ha bastado que se dejaran los electrodos unas horas antes en agua.

Respecto a la estabilidad del potencial de las dos unidades presentadas 11Cu y 12Cu, se ha observado que el potencial variaba en menos de 1 mV en las calibraciones efectuadas el mismo día, no encontrándose prácticamente diferencias entre ellas.

B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).

Las características de respuesta de los electrodos selectivos al catión cadmio(II) fueron evaluadas siguiendo los mismos criterios anteriores. El primero de estos electrodos fue el electrodo 81Cd. Después de cada calibración el electrodo era lavado con agua Millipore y guardado en seco, protegido de la luz.

Días	81Cd (no acondicionado)			82Cd (acondicionado en agua)		
	Eo	S	R ²	Eo	S	R ²
1	52,7	28,8	0,998	82,3	35,2	1,000
1	31,1	29,8	0,996	35,6	25,3	0,992
8	37,6	31,0	0,996	29,0	32,0	0,987
8	46,5	27,4	0,990	33,1	27,0	0,998
15	73,0	29,2	0,997	26,0	28,0	0,995
15	76,0	29,1	1,000	105	29,0	0,999
21	105	29,8	0,999	87,2	30,0	1,000
21	103	28,2	0,999	86,6	29,7	1,000
37	-18	29,0	1,000	86,4	29,6	0,996
37	-29	25,0	1,000	86,1	29,1	0,998
45	-48,1	22,5	0,999	86,3	29,2	1,000
45	-43,2	23,2	0,998	86,7	29,5	0,999
Prom	39,8	27,9		71,6	29,4	
Desv	53,9	2,5		27,3	2,3	

Tabla 3.1.2 Historial de los electrodos selectivos al cadmio(II), calibrados en nitrato de potasio con fuerza iónica de 0.5 M y pH 4.

El segundo electrodo, el 82Cd, aunque también fue guardado en seco, a diferencia con el anterior, su superficie sensora fue previamente pulida con papel abrasivo Orion y sumergido por espacio de 20 minutos en agua antes de ser calibrado.

El electrodo 81Cd, evaluado durante 45 días, presentó una reproducibilidad promedio del electrodo de 39.8 mV, con una desviación estándar de 53.9. Esta gran desviación corresponde a los valores obtenidos al presentar pendientes subnornstianas, en sus últimos días, ya que el electrodo no presentaba las correctas características de respuesta. En cambio los valores obtenidos con el electrodo 82Cd, pulido y acondicionado en agua, que en todo el estudio presentó valores nornstianos, fue menos fluctuante, obteniéndose una desviación estándar de 27.3, lo que mejoraba considerablemente los resultados. Cabe destacar que durante las dos últimas quincenas de la evaluación del electrodo 82Cd, se obtuvieron resultados mucho más mejorados, con una reproducibilidad promedio del electrodo de 86.5 mV y una desviación estándar de 0.4. Este hecho permitió detectar el requerimiento de por lo menos 15 días de acondicionamiento del electrodo sensible al Cd(II) en agua. Observaciones semejantes se pueden encontrar en Lima [38], donde sus electrodos acondicionados en disolución de cadmio(II), requerían de unos días para obtener una reproducibilidad buena.

En lo que respecta a la estabilidad de los electrodos, el 82Cd tuvo mejor comportamiento respecto al 81Cd, con un comportamiento similar al de los electrodos de cobre(II).

C) Electrodo sensible al catión plomo(II).

Los electrodos selectivos al catión plomo(II) contruidos, fueron evaluados usando la misma disolución de nitrato de potasio a una concentración de 0.5 M, a pH 4 durante un período de 8 semanas. Los valores encontrados para dos de las unidades contruidas se presentan en la tabla 3.1.3.

El electrodo selectivo 61Pb fue guardado en seco y lavado con agua Millipore cada vez que se realizó una calibración. Las calibraciones presentan pendientes nernstianas con un potencial estándar promedio de 57.7 mV con una desviación de 21.3.

Días	61Pb (no acondicionado)			63Pb (acondicionado)		
	Eo	S	R ²	Eo	S	R ²
1	77,1	27,2	1,000	66,3	27,6	0,999
1	69,1	29,6	0,981	66,4	27,7	0,999
3	43,5	25,2	1,000	66,1	27,1	0,998
3	64,9	28,6	0,997	66,2	27,1	0,999
5	66,5	27,6	0,996	66,6	27,4	0,999
5	64,1	27,2	0,998	66,2	27,3	0,998
6	64,6	26,2	0,999	66,3	27,6	0,997
6	66,1	27,6	0,998	66,4	27,7	0,999
7	62,3	25,4	0,992	66,3	27,3	0,997
7	53,2	26,8	0,993	66,4	27,4	0,996
33	11,1	26,7	0,998	66,1	27,3	0,987
33	14,1	27,2	0,995	65,3	27,3	0,987
56	85,0	27,1	0,995	66,3	27,1	0,999
56	66,0	26,9	0,999	66,5	27,5	0,999
Prom	57,7	27,1		66,2	27,4	
Desv.	21,3	1,1		0,3	0,2	

Tabla 3.1.3 Historial de los electrodos selectivos al plomo(II), calibrados en nitrato de potasio con fuerza iónica de 0.5 M y pH 4.

El electrodo 62Pb, pulido y acondicionado en agua después de cada calibración, presentó un conjunto de valores mucho mejores que el electrodo anterior con valor promedio de su potencial estándar de 66.2 mV y una desviación de 0.3.

Los resultados presentados en el trabajo de Heijne [37], para esta misma mezcla sensora, indican una variación del potencial estándar entre 105 y 125 mV por un período de dos meses. Lima [38], para sus electrodos selectivos a plomo(II) en soporte de resina conductora, pulidos diariamente y acondicionados en una disolución 10^{-3} M de nitrato de plomo, muestra valores del potencial estándar de 64.3 mV y 63.4 mV, calculados para una concentración de 10^{-2} M, con desviaciones estándar de 3.4 y 2.9 durante un periodo de 15 días. Según esto, las unidades construidas en el presente trabajo presentan una reproducibilidad comparable e incluso mejorada a la de estos autores.

La estabilidad del potencial de los electrodos selectivos de plomo(II) fue comparable a la obtenida en el caso de los electrodos de cobre(II) y cadmio(II).

1.6.1.2. Pendiente.

En la figura 3.1.4, se puede apreciar tres curvas típicas de la respuesta de los electrodos selectivos a los cationes en estudio, evaluados a fuerza iónica 0.5 M y a pH 4.

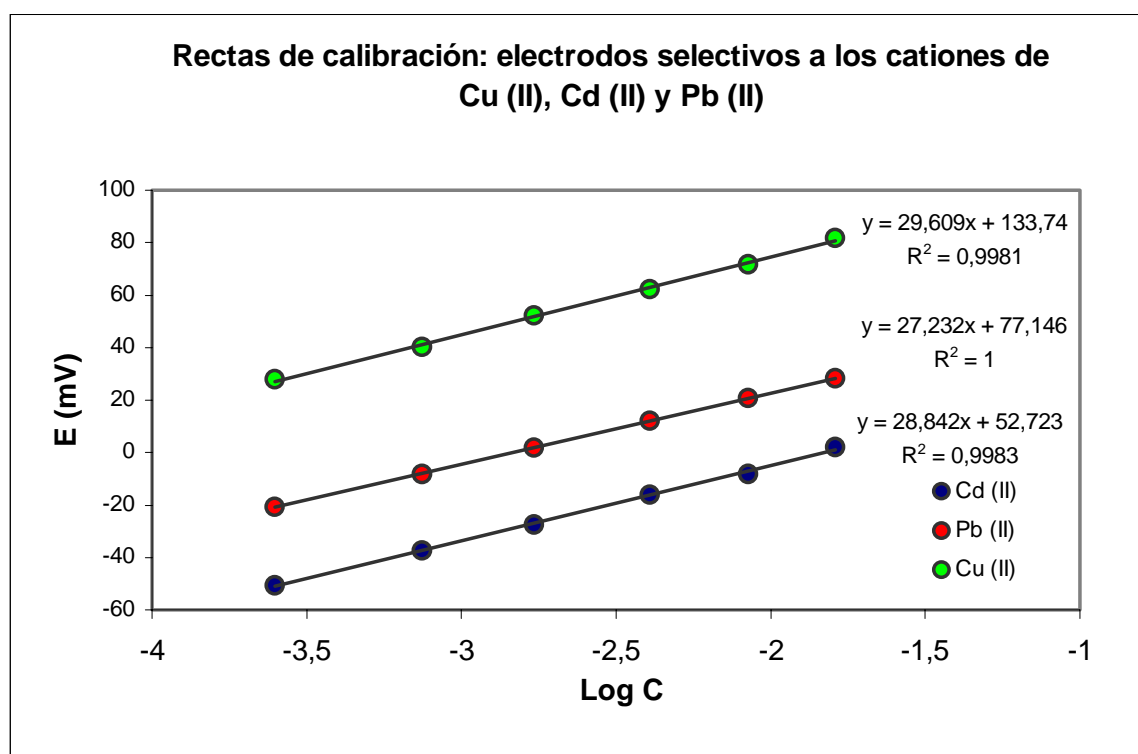


Fig. 3.1.4 Curvas típicas de respuesta selectiva a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en electrodos convencionales a fuerza iónica 0.5 M y pH 4.

En la figura anterior, se puede apreciar la pendiente en cada una de las curvas de calibración de cada catión divalente, determinado durante el período de estudio de los electrodos convencionales. Los valores de las pendientes encontrados se encuentran dentro de los valores nernstianos y son similares a los resultados obtenidos por Czaban [36, 67], Van der Linden [37], Lima [38], Hansen [51], y Pungor [52].

A) Electrodo sensible al cobre(II).

Los electrodos 11Cu y 12Cu, que fueron guardados en seco y acondicionados en agua, respectivamente, registraron valores promedios de sus pendientes de 29.6 y 29.1 mV/década con desviaciones de 1.2 y 0.5 respectivamente (columnas 03 y 06 de la tabla 3.1.1).

Los resultados obtenidos coinciden con los presentados por otros autores. Así, Czaban [67], para microelectrodos construidos mediante la misma formulación química y acondicionados en una disolución de cobre 0.1 M y en agua destilada, obtuvo una pendiente de 29.6 mV/década. Ruzicka [51], por su parte, obtuvo valores de pendiente de 29 mV/década usando la misma relación química de las sales, y acondicionando con una disolución de EDTA 0.1 M. Lima [38], acondicionando en una disolución de cobre 10^{-7} M por varias horas y lavando con agua antes de calibrar, obtuvo un valor de pendiente de 29.6 mV/década.

B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).

Los electrodos 81Cd y 82Cd presentaron pendientes con respuesta nernstiana durante el período de estudio, con un promedio de su pendiente de 27.9 y 29.4 mV/década, respectivamente (columna 03 y 06 de la tabla 3.1.2).

Los resultados son comparables a los de Czaban [67] y Lima [38], que obtuvieron pendientes de 29.1 y 32 mV/década respectivamente; el primero acondicionando en una disolución de cadmio 0.1 M y el segundo puliendo y lavando con agua.

C) Electrodo sensible al catión plomo(II).

Pendientes nernstianas con promedio de 27.1 y 27.4 mV/década con una desviación de 1.1 y 0.2, se obtuvieron de los electrodos 61Pb y 63Pb, respectivamente, durante los 56 días de su evaluación.

Resultados similares presentaron los trabajos de Heijne [37] con una variación de su pendiente de los electrodos entre 27 y 30 mV/década. Ruzicka [39] obtuvo valores para la pendiente de 26.2 mV/década usando una relación molar de 1:1 en la mezcla de PbS/Ag₂S. Lima [38], para sus electrodos selectivos al plomo(II) en soporte de resina conductora, reporta valores de la pendiente comprendidos entre 28.5 y 30.4 mV/década, evaluados en un periodo de 15 días.

1.6.1.3. Potencial normal.

En las tablas 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3 se muestran los valores obtenidos del potencial normal obtenido como ordenada en el origen de la recta de calibración para dos unidades selectivas a los cationes en estudio.

A) Electrodo sensible al cobre(II).

Si comparamos los valores del potencial normal de las dos unidades estudiadas, se puede apreciar que la diferencia entre ellas es poco significativa, teniendo en cuenta el período de evaluación de 60 días. Así el electrodo 11Cu alcanzó un valor promedio de su potencial normal de 125.9 mV; en cambio, el electrodo 12Cu presentó un valor promedio de 130.6 mV.

En los trabajos desarrollados por Czaban [67], Ruzika [51] y Lima [38] se obtuvieron valores de potencial normal de 261.2, 95, y 250.4 mV respecto al electrodo de referencia (S.C.E), valores que difieren entre ellos y con los obtenidos en este trabajo.

B) Electrodo sensible al catión cadmio(II).

Los valores del potencial estándar del electrodo 81 Cd al igual que el electrodo 82 Cd, presentaron valores promedios de 39.8 y 71.6 mV, con desviaciones de 53.9 y 27, respectivamente.

Los valores promedios de potencial estándar obtenidos por Lima [38] fueron de -48.7 mV y -26.9 mV, con desviaciones de 1.3 y 2.2, respectivamente en sus dos unidades construidas, previamente pulidas y acondicionadas en disoluciones de cadmio(II) después de cada utilización. La desviación obtenida en nuestro caso es atribuible a que los electrodos necesitan un acondicionamiento previo de funcionamiento, antes de presentar una buena reproducibilidad en los datos (ver apartado 1.6.1.1-b).

C) **Electrodo sensible al catión plomo(II).**

El potencial normal para los electrodos ^{61}Pb y ^{63}Pb fueron $57,7$ y $66,2$ mV respectivamente. Los valores obtenidos por Czaban [67], Van der Linden [37] y Lima [38] fueron $91,9$, 125 y $63,4$ mV, respectivamente.

1.6.2.0. **DINÁMICA DE RESPUESTA**

La velocidad de respuesta de los electrodos selectivos a los cationes tiene una fuerte dependencia con las condiciones experimentales como se comenta en el apartado 2.2.3.3. Así, en los ensayos llevados a cabo para realizar las curvas de calibración de los electrodos elaborados, se determinaron los tiempos de respuesta para los electrodos selectivos a los cationes de cobre, cadmio y plomo. Los valores encontrados estaban dentro del rango entre 20 y 50 segundos, dependiendo del nivel de concentración, siendo, además, el electrodo selectivo al plomo el más lento.

La IUPAC [76] recomienda que la determinación de la velocidad de respuesta de electrodos selectivos debe ir acompañada de las descripciones detalladas de las condiciones experimentales en el que se realiza la medición. Por tanto, aconseja definir el tiempo de respuesta, como el tiempo que pasa desde el momento en que se altera la concentración en el medio hasta que se llega a una diferencia de potencial de 1 mV antes de la estabilidad completa.

Las curvas de calibración para los electrodos selectivos a los cationes se realizaron en un intervalo de concentración de 10^{-4} M a 10^{-2} M. Las variaciones de la

concentración se obtuvieron mediante adiciones de volúmenes exactos de la disolución patrón, manteniendo siempre en todos los casos una fuerza iónica de 0.5 M con nitrato de potasio a pH 4. Las figuras 3.1.5, 3.1.6 y 3.1.7 muestran las variaciones del potencial con el tiempo al variar las concentraciones de los distintos cationes.

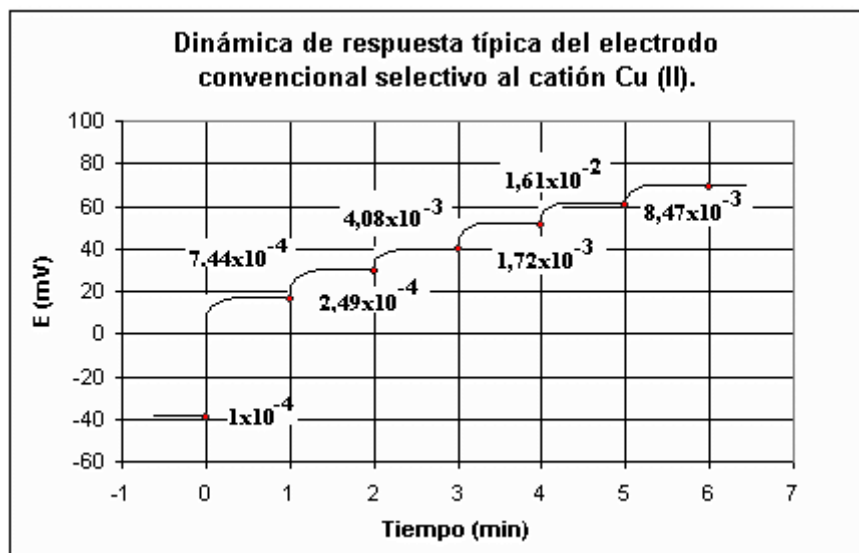


Fig. 3.1.5 Variación del potencial con el tiempo para el electrodo selectivo al catión cobre(II) a fuerza iónica 0.5 M y pH 4.

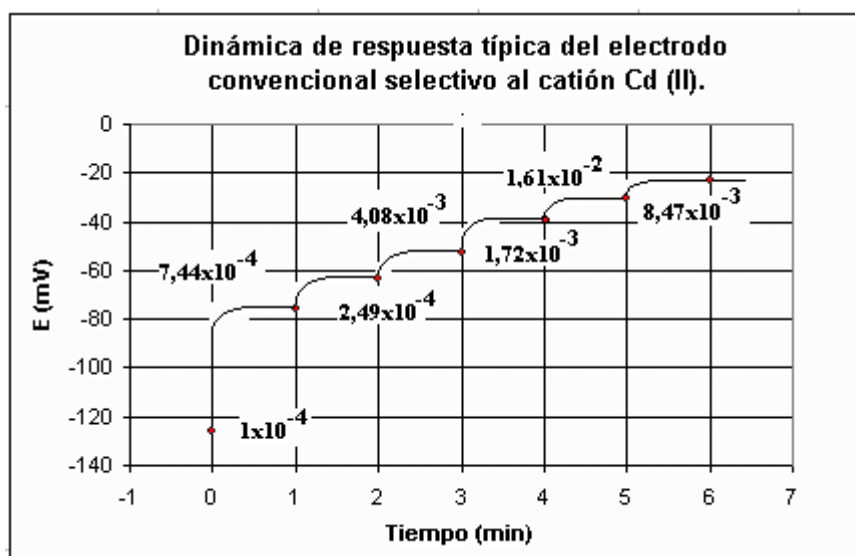


Fig. 3.1.6 Variación del potencial con el tiempo para el electrodo selectivo a catión cadmio(II) a fuerza iónica 0.5 M y pH 4.

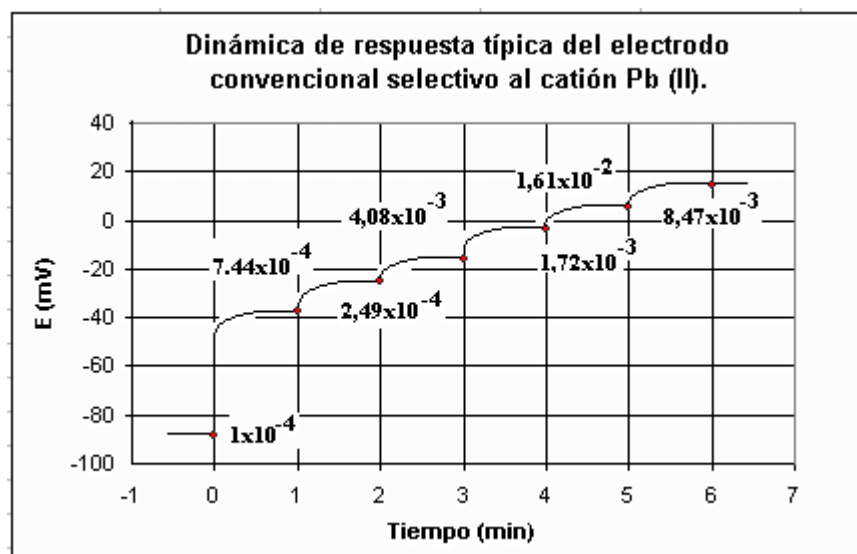


Fig. 3.1.7 Variación del potencial con el tiempo para el electrodo selectivo al catión plomo(II) a fuerza iónica 0.5 M y pH 4.

1.6.3.0. TIEMPO DE VIDA

La evaluación de los electrodos convencionales elaborados en este estudio fue superior a 60 días. Los resultados obtenidos, en las dos condiciones experimentales establecidas (guardados en seco, pulidos y acondicionados en agua) se pueden observar en las tablas 3.1.5, 3.1.6 y 3.1.7. Así, las pendientes, para cada electrodo estudiado tuvieron una variación mínima durante todo el tiempo de su evaluación, obteniéndose respuestas nernstianas a lo largo de este tiempo.

Según la bibliografía y en la mayoría de los casos, los electrodos selectivos de estado sólido tienen una durabilidad igual y mayor a 1 año, dependiendo de la manera en que son utilizados. Así, los electrodos de cobre, cadmio y plomo construidos por la casa Orion [21] tienen un tiempo de vida de más de 1 año. Lima [38] estima que el tiempo de vida de los electrodos desarrollados por él, sería de más de dos años.

Existiendo una diferencia importante en la construcción de los electrodos convencionales de estado sólido selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y

plomo(II), respecto a los construidos por Lima, por el tipo de material empleado como soporte, podemos intuir que el tiempo de vida de nuestros electrodos será menor a 1 año, debido al tipo de material usado como substrato. Los electrodos construidos por Lima fueron sobre un substrato o soporte de resina de plata, material que por sus propiedades físicas y químicas presenta una mayor dificultad a la oxidación, hecho que hace suponer una mayor contribución a la durabilidad de los electrodos respecto a electrodos construidos con substratos de cobre.

1.6.4.0. LÍMITE PRÁCTICO DE DETECCIÓN

Los límites prácticos de detección (LPD) de los electrodos aquí construidos, fueron determinados a partir de sus rectas de calibración respectivas, obteniéndose valores cercanos a 10^{-6} M para los tres cationes estudiados.

El trabajo más próximo que nos permite comparar el comportamiento de los electrodos selectivos a los cationes cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) es el de Lima [38], desarrollado para estos mismos cationes con las mismas formulaciones químicas en la elaboración de las membranas, pero sobre un soporte de resina conductora. Sin embargo, las condiciones en que fueron evaluados los electrodos construido por Lima [38] para la determinación de los LPD fueron diferentes, realizándose la evaluación de estos parámetros en recipientes construidos de teflón, con la finalidad de disminuir el efecto de adsorción de los cationes en las paredes de los vasos. De esta manera obtuvo LPDs para los cationes de cobre, cadmio y plomo de 10^{-7} M, 2×10^{-6} M y 10^{-6} M, respectivamente; valores que son parecidos o solo ligeramente mejorados a los encontrados en el presente trabajo.

1.6.5.0. INFLUENCIA DEL pH

Para determinar experimentalmente la influencia del pH sobre los diferentes electrodos selectivos a los cationes en estudio, se evaluaron dichos electrodos, sumergiendo cada uno de ellos en un volumen grande de una disolución del catión primario a concentraciones de 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M y a una fuerza iónica de 0.5 M y a pH

próximo a 1, ajustado con ácido nítrico. Como electrodo de referencia, se usó el electrodo de referencia de tipo convencional de doble unión de marca Orion y para medir el pH un electrodo combinado. Se varió el pH adicionando gotas de una disolución concentrada de hidróxido de sodio. Con los valores obtenidos se trazaron los diagramas de Reilley para cada uno de los electrodos selectivos evaluados, realizándose cada experimento por duplicado.

A) Electrodo sensible al catión Cobre(II).

Con los valores obtenidos se construyó el diagrama de Reilley para el electrodo selectivo a catión cobre(II) (ver figura 3.1.8). En dicho diagrama se puede apreciar que, a pHs muy bajos y al ir aumentado el pH, el potencial disminuye, posiblemente debido al ataque del ión hidrógeno a los sulfuros afectando débilmente la solubilidad de la membrana. Seguidamente, los valores del potencial se estabilizarían, iniciándose la zona plana. Así, la variación de los potenciales con el pH queda determinado, por un lado, por el límite inferior con un valor de 1.2 unidades de pH, para concentraciones de 10^{-2} M y 10^{-3} M, mientras que para la concentración de 10^{-4} M quedaría definido a pH 1.6.

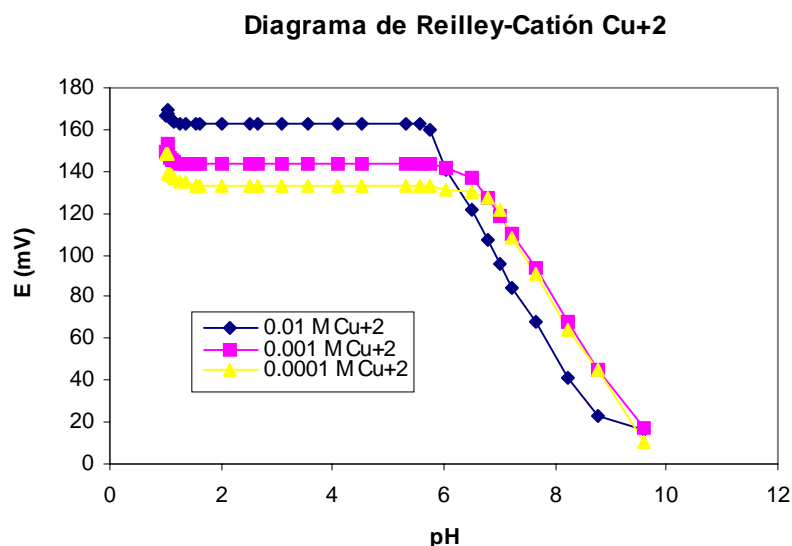


Fig 3.1.8 Diagrama de Reilley para el electrodo convencional selectivo a cobre(II).

Por otro lado, los límites superiores para las mismas concentraciones fueron de 5.3, 5.5 y 5.7 unidades de pH, respectivamente. Después de esta zona lineal, los valores del potencial decrecen en todos los casos, debido a la disminución de los cationes libres en la disolución por la formación de hidroxocomplejos o hidróxidos insolubles.

Comparando con el trabajo de Lima [38], para concentraciones de catión cadmio(II) de 10^{-2} M, 10^{-3} M, y 10^{-4} M, se obtuvieron límites inferiores de pH de 1.5, 1.5 y 3.5 y, para los límites superiores, pHs de 5.5, 6.5 y 7.0, respectivamente.

B) Electrodo selectivo al catión cadmio(II).

Al inicio de la evaluación experimental, el electrodo selectivo al catión cadmio(II) presenta una variación del potencial muy atenuada a pHs bajos, y prácticamente los valores del potencial son constantes a partir de pH 1.0 para los tres niveles de concentración tal y como se aprecia en la figura 3.1.9. El límite superior del plateau de pH estaría a 5.7 para una concentración de 10^{-2} M, 6.8 a 10^{-3} M y 7.2 a 10^{-4} M.

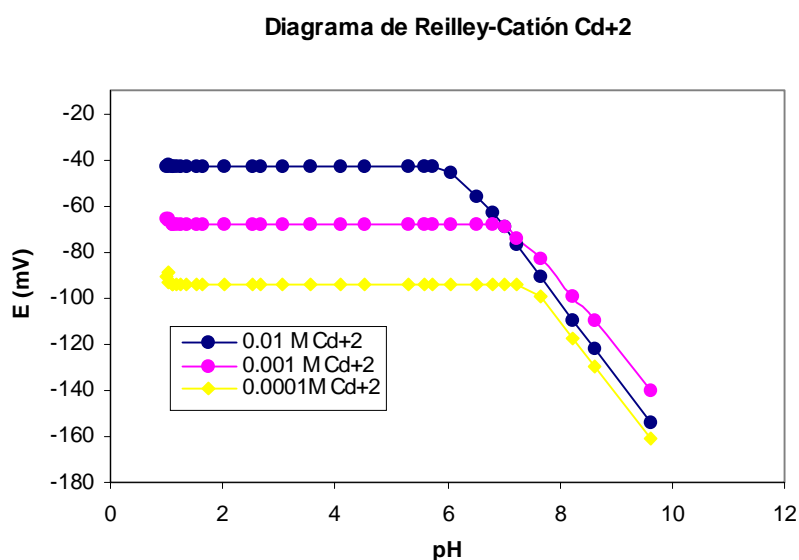


Fig 3.1.9 Diagrama de Reilley para el electrodo convencional selectivo a cadmio(II).

Lima [38] para el catión cadmio(II) por esta misma formulación, para concentraciones de 10^{-2} M, 10^{-3} M, y 10^{-4} M obtuvo límites inferiores de pH

aproximadamente de 2 y, para los límites superiores, pHs de 7.0, 7.5 y 8.5, respectivamente.

C) Electrodo selectivo al catión plomo(II).

En la figura siguiente (Fig 3.1.10) se observa el diagrama de Reilley que corresponde al comportamiento de los electrodos desarrollados en el presente trabajo para la determinación de catión plomo(II). En ella se pueden observar ciertas variaciones del potencial a pHs ácidos, obteniéndose un límite inferior, para una concentración de 10^{-2} M, a pH 1.5, mientras que, a medida que disminuimos la concentración a 10^{-3} y 10^{-4} M se obtienen valores de pH de 2.0, en ambos casos. El límite superior para estas mismas concentraciones fue de 6.5 unidades de pH.

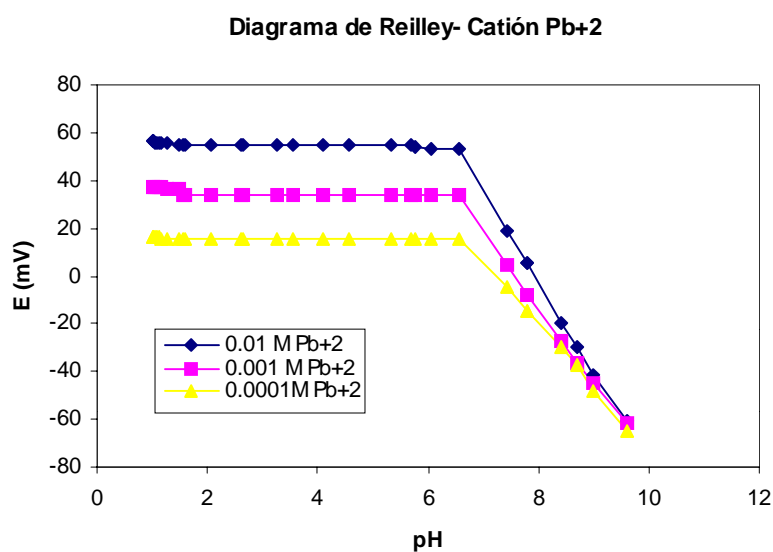


Fig. 3.1.10. Diagrama de Reilley para el electrodo convencional selectivo a plomo(II).

El resultado obtenido para un nivel de concentración de 10^{-3} M de nitrato de plomo a fuerza iónica 0.5 M, es similar al obtenido por Heijne [37] para los electrodos selectivos al catión plomo(II) a fuerza iónica 0.1 M, donde en la zona de pH ácida se presenta un declive negativo y, a partir de pH 2, se produce la zona lineal hasta un valor de 7. En cambio, Lima [38], al igual que Ruzicka [39], partieron con una disolución del catión

primario a un pH inicial de 3, manteniendo el plateau desde el inicio hasta pH 5.5, 6.0 y 7.0 para concentraciones de plomo(II) de 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M a fuerza iónica 0.1 M.

1.6.6.0 INTERFERENCIAS

En el presente trabajo no se estudió el efecto de los iones interferentes en el potencial del electrodo de las tres distintas membranas sensoras, ya que al utilizar una mezcla sensora exhaustivamente estudiada, se consideró que las interferencias químicas serían exactamente las mismas, ya que no dependen ni de la configuración, ni del tipo de transductor utilizado. Por ello, en este apartado solamente se comentan los resultados del trabajo de investigación obtenidos por otros autores.

Principalmente, la interferencia sobre la membrana del electrodo se produce por el recubrimiento parcial o total de la superficie activa del sensor con otros componentes formados por sulfuros del catión interferente, si son más insolubles que el sulfuro del catión principal, limitando la respuesta de la membrana. Así, cuanto más insoluble sea el compuesto formado, más dificultad tendrá la superficie sensible en interaccionar con el ion principal, con lo que presentará una características de respuesta deficiente.

Los cationes interferentes encontrados en diversos estudios [38, 51, 53, 59, 65, 67, 77] para el electrodo selectivo al catión Cu(II) son: Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} y Cr(VI). Para el electrodo selectivo al catión Cd(II), en la literatura [38] se han encontrado como cationes interferentes: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , mientras que, para el electrodo selectivo al catión Pb(II) [37, 38, 77] los cationes interferentes han sido: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} .

Los productos de solubilidad a 25 °C [78] son para el sulfuro de cobre(II), 6.3×10^{-36} ; para el sulfuro de cadmio(II) 7.9×10^{-27} ; para el sulfuro de plomo(II) 2.5×10^{-27} y, para el sulfuro de plata(I), 6.3×10^{-50} . Observando estos valores, la interferencia será más significativa cuanto menor sea el producto de solubilidad. Así, la interferencia se producirá

cuando el ion interferente tenga más tendencia a reaccionar con el ion sulfuro y sustituya al catión principal para formar un compuesto más insoluble. Cuando la diferencia de solubilidad de los compuestos del sulfuro interferente con respecto al sulfuro del ion principal sea muy grande, la respuesta del electrodo al ion interferente será más significativa. Bajo este fundamento, la información obtenida respecto a los valores de la solubilidad de los distintos iones interferentes, nos permite predecir y explicar el comportamiento de los cationes interferentes con respecto a cada uno de los componentes de la membrana sensora.

En lo que respecta a los cationes interferentes podemos considerar débiles o fuertes según el mayor o menor producto de solubilidad correspondiente respecto al sulfuro del catión respectivo. Para efectos de clasificación y en el caso de específico de la membrana de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$, tomaremos un criterio en el que, si la constante de solubilidad es $K_{\text{so}} > 10^{-36}$ se considerará como interferencia débil, mientras que, valores de $K_{\text{so}} < 10^{-36}$ se considerará interferencia fuerte. Para los casos de los iones interferentes en las membranas de $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ y $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$ se tendrá $K_{\text{so}} \geq 10^{-27}$ para interferencias débiles y $K_{\text{so}} < 10^{-27}$ para interferencias fuertes.

Productos de solubilidad de los sulfuros de algunos iones interferentes a 25 °C [78].					
Cationes interferentes al $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$		Cationes interferentes al $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$		Cationes interferentes al $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$	
Fuertes	Débiles	Fuertes	Débiles	Fuertes	Débiles
$\text{Cu}^+(10^{-36})$	$\text{Co}^{2+}(10^{-25})$	$\text{Cu}^{2+}(10^{-36})$	$\text{Mn}^{2+}(10^{-10})$	$\text{Cu}^{2+}(10^{-36})$	$\text{Mn}^{2+}(10^{-10})$
$\text{Ag}^+(10^{-50})$	$\text{Ni}^{2+}(10^{-24})$	$\text{Ag}^+(10^{-50})$	$\text{Fe}^{2+}(10^{-18})$	$\text{Ag}^+(10^{-50})$	$\text{Fe}^{2+}(10^{-18})$
$\text{Hg}^{2+}(10^{-52})$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-27})$	$\text{Hg}^{2+}(10^{-52})$	$\text{Ni}^{2+}(10^{-24})$	$\text{Hg}^{2+}(10^{-52})$	$\text{Ni}^{2+}(10^{-24})$
$\text{Bi}^{3+}(10^{-97})$	$\text{Cd}^{2+}(10^{-27})$		$\text{Co}^{2+}(10^{-25})$		$\text{Co}^{2+}(10^{-25})$
	$\text{Pb}^{2+}(10^{-27})$		$\text{Pb}^{2+}(10^{-27})$		$\text{Zn}^{2+}(10^{-27})$
			$\text{Zn}^{2+}(10^{-27})$		$\text{Cd}^{2+}(10^{-27})$

Tabla 3.1.4 Productos de solubilidad de los sulfuros de algunos cationes interferentes a las membranas sensoras a 25 °C.

De esta manera podemos elaborar la tabla 3.1.4, en la cual, se resumen algunos valores del producto de solubilidad de los cationes y se clasifican los iones, interferentes en cada una de las tres membranas sensoras.

Una vez clasificados los valores del producto de solubilidad en la tabla anterior para las tres membranas en estudio, se puede deducir que para la membrana de $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ los cationes de Bi^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ y Cu^+ son los más interferentes, en este orden, y son los que pueden contaminar con facilidad la superficie sensora. Respecto al $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$, los cationes interferentes que perjudican la respuesta en mayor grado a la membrana sensible son: el Hg^{2+} , Ag^+ y Cu^{2+} , mientras que para la membrana de $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$, los cationes más perjudiciales son: Hg^{2+} , Ag^+ y Cu^{2+} . Esto ha sido corroborado, en la mayoría de los casos por Lima [38], de forma que se observó que cuando los electrodos se ponían en contacto con disoluciones de estos cationes, se producían transformaciones profundas en la superficie de la membrana y el electrodo perdía sus normales características de respuesta, que sólo puliendo profundamente, se volvían a recuperar.

1.7.0.0. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

Los valores obtenidos en los diferentes parámetros de calibración de los tres electrodos selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) se encuentran en concordancia con los resultados de otros autores.

Al comparar los valores obtenidos en este trabajo con el de Lima (mismas formulaciones químicas de las membranas, con diferente material como soporte) encontramos características de respuesta comparables, lo que también hace a los electrodos aquí desarrollados totalmente idóneos para las aplicaciones analíticas en potenciometría directa.

Por otro lado, se ha demostrado la necesidad, en los tres electrodos selectivos desarrollados, oscilaciones fuertes sin acondicionamiento, sin embargo, relativamente reproducibles (ver tablas 3.1.0, 3.2.0 y 3.3.0) cuando son pulidos y acondicionados su

superficie sensora. En la tabla 3.1.5 se muestra un resumen de todos los valores encontrados experimentalmente en el presente estudio.

Parámetros de calibración		
Estabilidad del electrodo	mV (seco)	mV(acond)
Cu(II)	1	1
Cd(II)	1	1
Pb(II)	1	1
Reproducibilidad del electrodo	mV (seco)	mV(acond)
Cu(II)	regular	Buena
Cd(II)	regular	Regular
Pb(II)	regular	Muy buena
Potencial estándar	mV (seco)	mV(acond)
Cu(II)	125.9 ± 11.4	130.6 ± 3.1
Cd(II)	34.8 ± 53.9	71.6 ± 27.3
Pb(II)	57.7 ± 21.3	66.2 ± 0.3
Pendiente	mV/dec (seco)	mV/dec(acond)
Cu(II)	29.6 ± 1.2	29.1 ± 0.5
Cd(II)	27.9 ± 2.5	29.4 ± 2.3
Pb(II)	27.4 ± 1.1	27.4 ± 0.2
Tiempo de respuesta.	(Min)(seco)	(Min)(acond)
Cu(II)	<1	<1
Cd(II)	=1	<1
Pb(II)	>1	=1
Tiempo de vida	Días (seco)	Días (acond)
Cu(II)	> 60	> 60
Cd(II)	> 45	> 45
Pb(II)	> 56	> 56
Efecto del pH	Rango de pH	
Cu(II)	1.2 < pH < 5.5	
Cd(II)	1.0 < pH < 7.0	
Pb(II)	2.0 < pH < 6.5	

Tabla 3.1.5 Resumen de los parámetros encontrados para cada uno de los electrodos convencionales selectivos a los cationes cobre(II), cadmio(II) y plomo(II).

Capítulo 2

Nuevos electrodos selectivos a iones de configuración plana por tecnología “thick film”.

2.1.0.0. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Elaborar electrodos selectivos a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) de configuración plana mediante la tecnología de capas gruesas “thick film”, definiendo la geometría y el tamaño adecuado usando las mismas formulaciones estudiadas para los electrodos convencionales.

b) Diseñar y construir una unidad de conmutación electro-mecánica para los electrodos planos.

c) Evaluar los electrodos planos fabricados bajo las mismas condiciones en que fueron determinadas las características de respuesta de los electrodos convencionales.

2.2.0.0. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS PLANOS

El diseño de los soportes de los electrodos de configuración plana se realizó aprovechando una técnica muy usada en electrónica, la técnica de circuitos impresos en material de fibra de vidrio, que consiste en la impresión del diseño de los electrodos mediante fotolitografía. Para la construcción de los electrodos se realizaron los siguientes pasos: preparación de los bordes del cuerpo del electrodo plano, inserción y pegado de los pines, encapsulamiento con resina epoxy, secado, construcción del molde, limpieza de la superficie del sustrato de cobre, moldeo con la pasta sensora, secado y preparación de la superficie sensible del electrodo

Cabe recalcar que, la deposición de la pasta sensora se efectuó por deposición manual usando la técnica “casting” (moldeo), ya que se construyeron sólo unas pocas unidades, pero es importante remarcar que la ventaja de este sistema de construcción de electrodos planos es factible su mecanización para su automatización, posibilitando la construcción masiva de electrodos planos, tal como sucede con la fabricación de electrodos construidos mediante la técnica de serigrafía, con efectos directos en la reducción de los costos de fabricación

2.2.1.0. DISEÑO DE LOS TRANSDUCTORES

El diseño de los transductores se realizó usando software Tango para circuitos electrónicos. Una vez concluido el diseño de las placas, se imprimió en una transparencia que constituyó el fotolito.

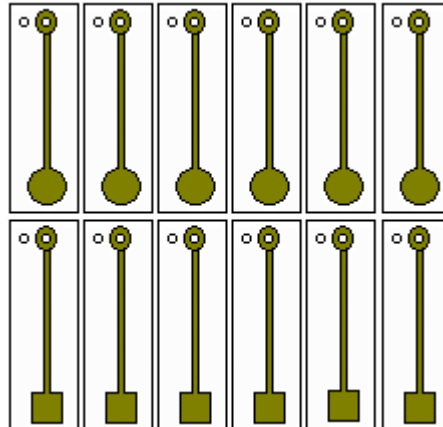


Fig. 3.2.1 Diseño de los transductores de configuración plana con forma geométrica circular y rectangular y de la misma área ($0,283 \text{ cm}^2$).

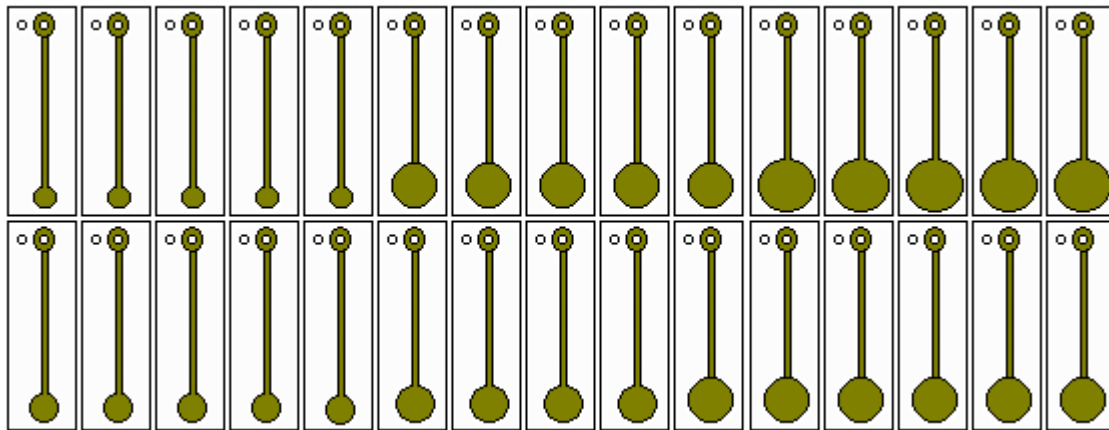


Fig 3.2.2 Diseño de los substratos de configuración plana con forma circular y en diferentes tamaños (diámetros: 2, 4, 6, 8, 10 mm correspondientes a las áreas respectivas de: $0,031$, $0,125$, $0,283$, $0,503$ y $0,785 \text{ cm}^2$).

En la figura anterior se muestran los diseños de los transductores en las dos formas geométricas empleadas y a los diferentes tamaños que se han empleado en el estudio.

A) Materiales, equipos y reactivos.

Transparencia impresa con el diseño de los transductores. Fitolito.

Equipo de insolación marca Ariston.

Taladro sensitivo.

Brocas de 1 mm y 2.75 mm.

Hidróxido sódico. Revelador de la placa sensitiva marca Repro Circuit.Comercial.

Cloruro de hierro, marca Repro Circuit.Comercial

Alcohol etílico, grado comercial.

Cubetas y pinzas plásticas resistentes a ácidos y bases fuertes.

Algodón.

B) Procedimiento.

Se procedió en 4 etapas que son:

A) Insolación del circuito de placa.

En el interior del equipo de insolación, que básicamente es una caja que contiene lámparas ultravioleta, se colocaron la transparencia impresa (el fotolito) sobre la placa sensible positiva, al que previamente se quitó la capa adherente que protege la parte activa del material. Se conectó a la red, el insolador U.V. por espacio de 120 segundos y al finalizar se retiró el fotolito y la placa impresa.

Diagrama de bloques del proceso de elaboración de los transductores para electrodos de configuración plana.



Fig. 3.2.3 Proceso para la obtención de los transductores de los electrodos en placas en fibra de vidrio mediante la técnica de circuitos impresos.

B) Revelado.

En una cubeta de plástico que contiene la disolución comercial de hidróxido sódico comercial, se introduce la placa impresa con agitación constante hasta que esté totalmente revelado el circuito de la placa. Por lo general el tiempo de revelado es de 5 a 7 minutos.

C) Decapado

En esta parte del proceso se retira la placa revelada con unas pinzas plásticas, y se transfiere a otra cubeta que contiene cloruro de hierro diluido, y se deja, con agitación constante, por espacio aproximado de 30 minutos, hasta que desaparezca todo el material de cobre adherido a la placa del circuito impreso que no forma parte del diseño.

D) Limpieza y desengrasado.

Se enjuaga varias veces con agua y se seca con papel; luego con algodón empapado en alcohol de grado comercial se quita toda la grasa y los residuos que quedan de las etapas anteriores. Por último las placas se ponen a secar a temperatura ambiente.

2.3.0.0. CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS PLANOS

En la placa con los circuitos ya grabados, se perforan con una broca de 1 mm de diámetro los agujeros impresos (nodos) en cada uno de los electrodos de configuración plana. Se cortan cada unidad siguiendo las medidas señaladas por el diseño y se repasan los bordes de la placa con una lima de hierro muy fina. Luego se cortan los conectores de una tira de 36 pines AP36-Z de dos en dos y se colocan en los agujeros de las placas; se agrega una pequeña cantidad de pasta antioxidante sobre la máscara de soldadura y se procede a soldar los dos pines del conector, que corresponden al pin de la pista del substrato y al pin de fijación.

Terminado esta etapa, se procede a encapsular el cuerpo del electrodo con resina epoxy preparada como se indica en el procedimiento experimental del apartado 1.2.1.0. y se muestra en la figura siguiente:



Fig. 3.2.4 Encapsulamiento de los electrodos de configuración plana con resina epoxy (mezcla de Araldit y endurecedor).

Se realiza con una varilla de vidrio, se cubre totalmente la superficie de la placa con la resina epoxy con una capa aproximada de 2 mm, excepto los pines del conector. Se dejan en la estufa a 45 °C por espacio de 12 horas para su termo-curado y luego se retiran los cuerpos de los electrodos y se dejan enfriar a temperatura ambiente (ver figura 3.2.5).

Una vez seco la resina epoxy, se procede a perforar mediante un sacabocado de la medida exacta a la de la pista del substrato. Luego con la ayuda de un cutter se retira el material encapsulante y se retoca el borde del área de dicha pista donde se deposita la pasta sensora. Seguidamente se realiza un control de calidad de los cuerpos de electrodos verificando a simple vista, algunos defectos que puedan tener la placa en su termo-curado (segmentos del transductor parcialmente cubierto, espesor incorrecto, pines sueltos) y una

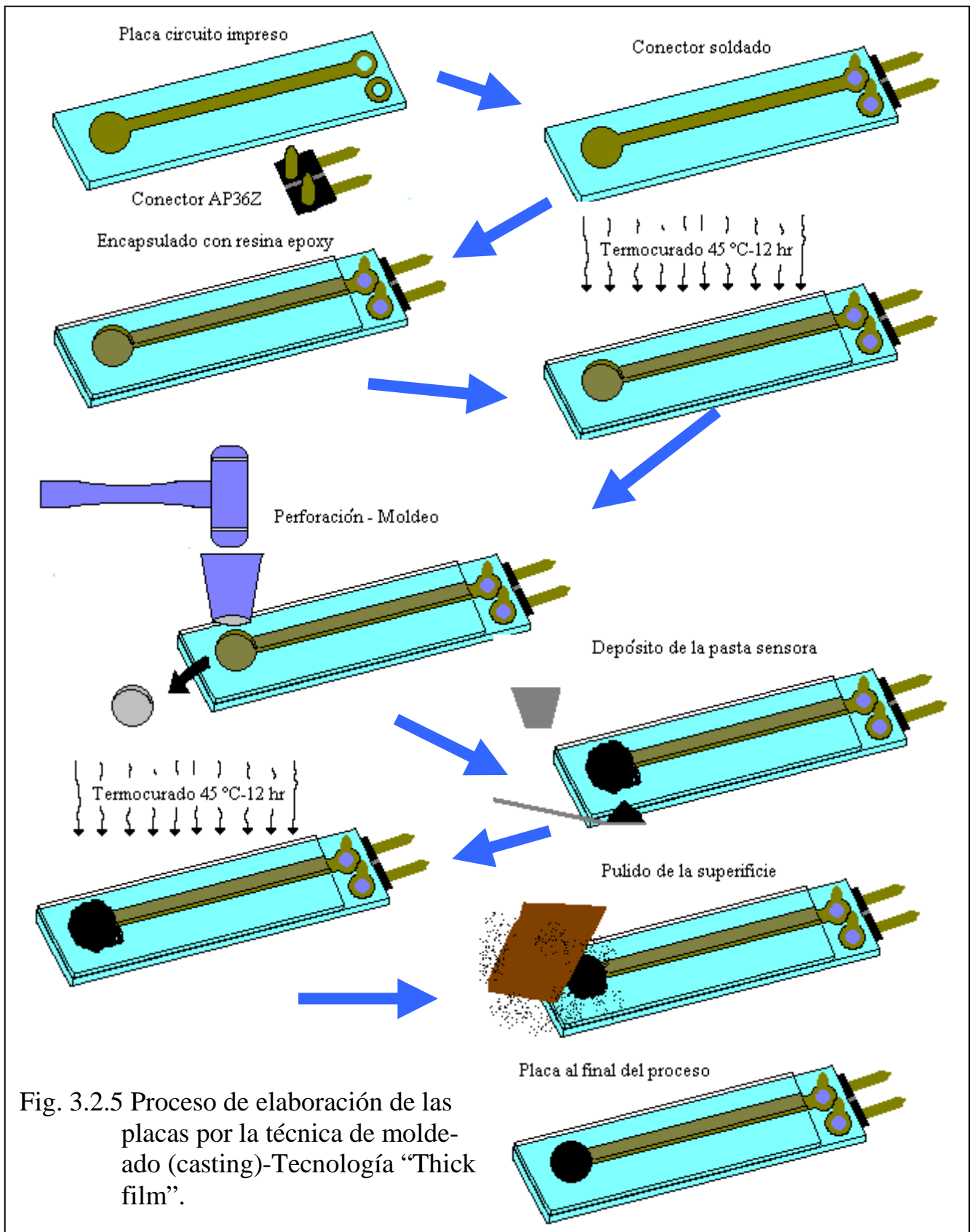


Fig. 3.2.5 Proceso de elaboración de las placas por la técnica de moldeado (casting)-Tecnología "Thick film".

vez seleccionados se realiza una prueba de conductividad entre la superficie del substrato y la conexión de los pines. Después se limpia la superficie del substrato y se deposita la pasta sensora en el molde, según se quiera obtener electrodos planos selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II). Nuevamente los electrodos se colocan en la estufa a la misma temperatura y tiempo anterior, protegidos con papel aluminio. Posteriormente se retira de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente y se pule la superficie de cada unidad con lima de hierro, papel de lijas y por último con papel abrasivo Orion. Concluido el proceso de elaboración de los electrodos se acondicionan.

2.4.0.0 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN CONMUTADOR ELECTRO MECÁNICO PARA LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN PLANA

La nueva configuración plana de los electrodos nos creó la necesidad de desarrollar un sistema de conexión conmutable para los mismos, conduciéndonos a diseñar y construir una unidad experimental que comprende soportes de conexión de los electrodos de configuración plana y su acoplamiento a un sistema conmutable para derivar las señales eléctricas desde varias posiciones hacia un potenciómetro convencional.

2.4.1.0. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE CONEXIÓN CONMUTABLE PARA LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN PLANA

En primer lugar se construyó un sistema de conexión conmutable para la caracterización de electrodos convencionales.

Este sistema estaba compuesto de una caja de aluminio-plástico que llevaba un selector de canales, 12 interruptores para combinar los canales en serie y paralelo, avisador acústico y luminoso, 12 conectores hembra de tipo antena, 1 interruptor para la alimentación eléctrica (220 V), cable y enchufe.

El sistema estaba diseñado para controlar 12 electrodos convencionales simultáneamente, cuyo tiempo (en minutos) era programado mediante un temporizador

por el operador para adicionar los volúmenes de las disoluciones por el método de la disoluciones mezcladas al calibrar los electrodos. El sistema indicaba mediante una señal acústica o luminosa el tiempo del inicio o final programado. En el interior llevaba, una fuente de alimentación de 15 voltios CC, un temporizador y las conexiones respectivas. Este sistema conocimos como modelo Bryan 199, se muestra a la izquierda de la figura 3.2.6.

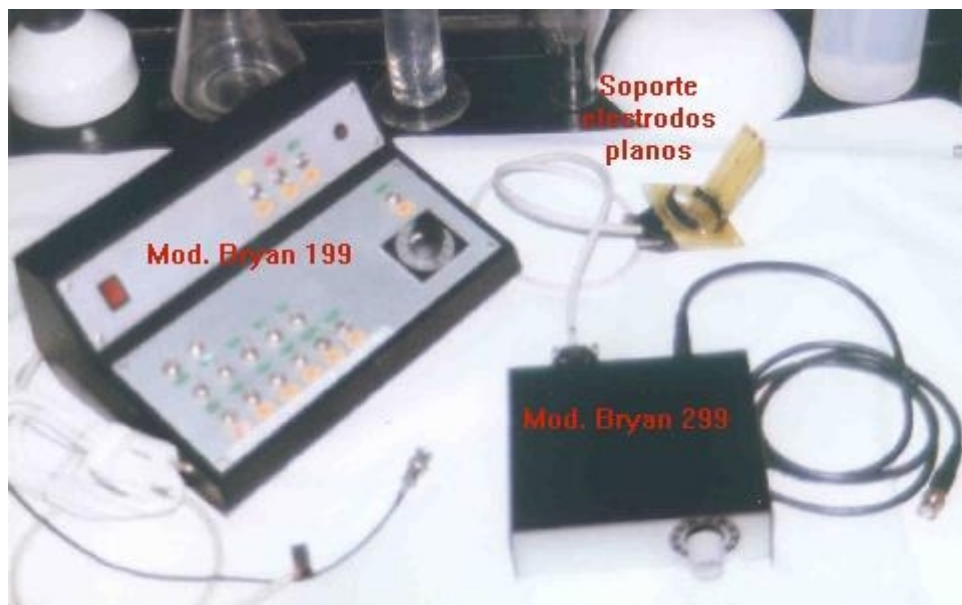


Fig. 3.2.6. Sistemas de conexión conmutable modelo Bryan 199 y 299 para la evaluación simultánea de electrodos convencionales y de configuración plana respectivamente

En la figura a la derecha, se tiene el sistema modelo Bryan 299, diseñado para el estudio de los electrodos de configuración plana. La construcción de esta unidad de conmutación de electrodos de configuración plana, se basó de la experiencia en la realización de la unidad anterior para electrodos convencionales. Así, en primer lugar, se utilizó una caja totalmente de aluminio que contiene un selector potenciométrico y por dentro un cable apantallado (para la señal del electrodo de trabajo, electrodo de referencia y tierra), cuya salida se conectó a una placa de circuito impreso a la que se habían soldado los pines hembra para soportar entre 8 y 12 electrodos tipo placa junto a un electrodo de referencia. A diferencia del anterior, éste no tenía conexión con la red eléctrica ni advertía del inicio y final entre una u otra etapa en la calibración mediante mecanismos acústicos o luminosos.

2.4.2.0. DISEÑO DE LA PLACA DE CONEXIÓN DE LOS ELECTRODOS

El diseño del soporte se realizó mediante el software Tango sobre placa de fibra de vidrio, en la cual se dispuso, desde el principio, posiciones para 6 electrodos de trabajo tipo plano conectados de manera individual (conexiones 1, 2, 3, 4, 5, 8 de la fig. 3.2.5); una cavidad para 1 electrodo de referencia de tipo convencional (A), 1 electrodo de referencia de configuración plana (conexión 6) y 6 electrodos de trabajo conectados en serie (conexión 7). Con este diseño, se pueden realizar múltiples ensayos de manera simultánea con los electrodos selectivos a los iones de configuración plana en combinación con electrodos de referencia tanto convencional como de tipo placa.

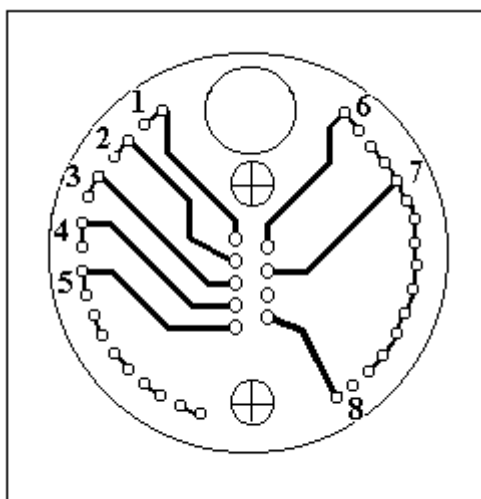


Fig. 3.2.7. Diseño de las disposiciones de conexión para los electrodos de configuración plana. Elemento complementario para el sistema modelo Bryan 299.

2.5.0.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación de los electrodos selectivos a los cationes de estudio de configuración plana, se ha realizado siguiendo el mismo utilizado para los electrodos convencionales. Las condiciones experimentales de temperatura y velocidad de agitación así como la disolución usada como medio (nitrato de potasio a 0.5 M ajustada con ácido nítrico hasta pH 4). Como disolución patrón se usó disoluciones elaboradas

con nitrato del catión respectivo al electrodo selectivo, a fuerza iónica 0.5 M ajustada con nitrato de potasio.

2.5.1.0. EFECTO DE LA GEOMETRÍA Y EL TAMAÑO DE LOS ELECTRODOS

Estos experimentos se realizaron exclusivamente para unidades selectivas al catión cobre(II) y se extrapolaron los resultados para el resto de los electrodos estudiados.

Para poder elegir la forma de los electrodos planos en el presente trabajo se tuvo en cuenta tanto la experiencia en la elaboración con los electrodos convencionales, como el trabajo desarrollado por Galán [30], en el que se especifica con detalle el diseño de electrodos construidos mediante metodología “thick film” (técnica de “screen printing”). Así, se fabricaron electrodos con una misma área (0,283 cm²) en dos formas: rectangular y circular

Por otro lado, la técnica que se ha usado para la deposición de las pastas sensoras es la técnica de moldeo (“casting”) dentro del marco tecnológico de “thick film”. Esta técnica de construcción de electrodos de estado sólido, es una alternativa respecto a la tradicional técnica “screen printing”

En la construcción de electrodos por la técnica “screen printing” el área sensible se define por la pasta que cubre la superficie del sustrato, en cambio mediante la técnica de moldeo la superficie es equivalente a la superficie del sustrato.

Este detalle en la construcción de los electrodos, nos permite asegurar con exactitud un mayor control de pasta sensora en la superficie sensible.

Se construyeron tres unidades como mínimo para cada una de las geometrías y se evaluaron en las mismas condiciones físicas y químicas para efectos de comparación.

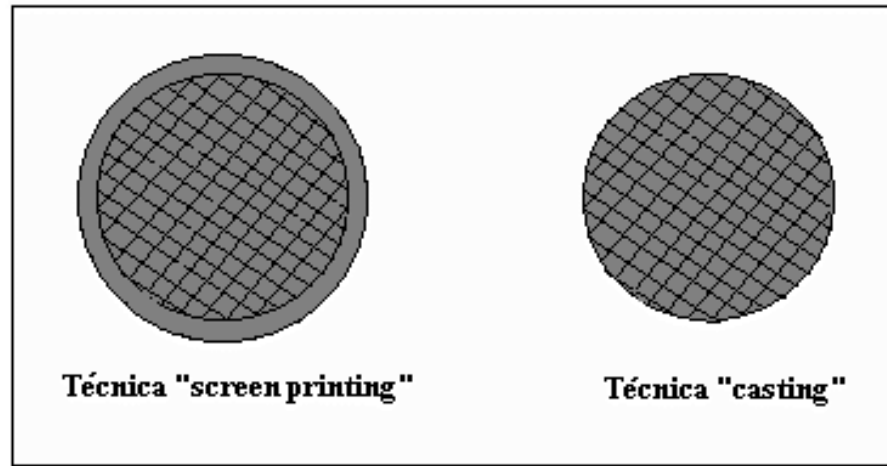


Fig. 3.2.8. Comparación de las dos técnicas de depósitos de pastas sensoras sobre un sustrato (en cuadrícula).

Los electrodos se identificaron con una clave, como por ejemplo: 1Plc1008LCu ó 3Plr1008LCu: La nomenclatura que asignamos significa: (1) orden de fabricación (Plc ó Plr) de configuración plana circular ó rectangular, (1008) fecha de elaboración con la mezcla sensora del 10 de agosto del 1999, (XS, S, M, L y XL) tamaño, (Cu, Cd ó Pb) selectivo al catión cobre, cadmio ó plomo. En la tabla 3.2.1. se muestra los resultados de las evaluaciones de dos unidades de diferente geometría, mediante el método de soluciones mezcladas con nitrato de cobre 0.1 M y como medio, nitrato de potasio a 0.5 M y pH 4.

# Calib.	1Plc1008LCu/Cu				3Plr1008LCu/Cu			
	Eo	S	R ²	TR(s)	Eo	S	R ²	TR(s)
01	284.6	28.0	1.000	≅12	264.3	27.8	1.000	≅55
02	285.7	28.2	1.000	≅15	212.2	29.0	1.000	≅40
03	286.7	28.5	1.000	≅15	218.1	29.9	0.999	≅50

Tabla 3.2.1. Comparación de algunas características de respuesta de dos electrodos planos de forma circular y rectangular, evaluados en las mismas condiciones.

En los ensayos para estos electrodos selectivos al catión cobre (II), se observó una mayor estabilidad en el electrodo de configuración plana de forma circular (menor a 1 mV) y un tiempo de respuesta excelente comparado con el electrodo de configuración plana rectangular. Una explicación a los mejores resultados obtenidos en la geometría circular respecto a la rectangular estaría basado en el conocimiento de los efectos eléctricos existentes en la geometría de las pistas conductoras. Los expertos en el diseño de circuitos impresos y la literatura, recomiendan el trazado de la pista con curvas suavizadas en las esquinas y no esquinas rectangulares con la finalidad, de evitar discontinuidad causante de reflexiones de señal que pueden convertir una señal limpia y perfecta en una señal enmascarada [79]

Por otro lado, el tamaño de los electrodos es otro de los factores importantes que se tuvo en cuenta en este estudio. Para definir el tamaño del electrodo que se ajuste a los requerimientos técnicos para el sistema de instrumentación, se fabricaron electrodos circulares de configuración plana de varios diámetros, 2, 4, 6, 8 y 10 mm, selectivos al catión cobre(II). Estos diámetros equivalen a áreas de 0.031; 0.126; 0.283; 0.503 y 0.785 cm² respectivamente.

Estos electrodos de distinto diámetro, fueron evaluados previo aseguramiento de la calidad en la construcción de cada una de ellos, todos fueron acondicionados previamente en agua y evaluados tres veces consecutivas cada uno de los electrodos en el mismo día siempre bajo las mismas condiciones.

Los electrodos estudiados fueron: 2Plc1008XSCu, 2Plc1008SCu, 10Plc1008MCu, 2Plc1008LCu y 1Plc1008XLCu, cuyos diámetros corresponden a 2, 4, 6, 8 y 10 mm, respectivamente.

En la tabla 3.2.2. se puede observar el comportamiento de este grupo de electrodos selectivos al catión cobre(II) según sus diversos tamaños. Se puede apreciar, a excepción del más pequeño del grupo (2Plc1008XSCu), que no existe diferencia alguna en las respuestas en el grupo de los cuatro electrodos más grandes, con una reproducibilidad del electrodo muy buena, la estabilidad del potencial excelente menor a 1 mV, con pendientes nernstianas y tiempos de respuesta en cada uno de los electrodos. Es de suponer, que la falta de respuesta del electrodo más pequeño en relación con las

respuestas de los cuatro electrodos de mayor tamaño, se podría atribuir en principio a la dificultad del depósito de la pasta sensora en la pequeña área y a la dificultad de su acabado (pulimiento). De esta manera, observando los resultados mostrados en la figura 3.2.9. y tratándose de reducir al mínimo el tamaño de los electrodos selectivos a los cationes Cu(II), Cd(II) y Pb(II) para efectos del sistema de medida a emplear posteriormente se seleccionó el electrodo con diámetro de 4 mm que le corresponde una superficie sensible de $0,126 \text{ cm}^2$.

2.5.2.0. PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN

En la tabla siguiente, se muestran los resultados obtenidos para los tres tipos de electrodos de configuración plana selectivos a los cationes cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) de un mismo tamaño y geometría, evaluados mediante el método de soluciones mezcladas, con disoluciones 0.1 M del nitrato del catión respectivo, con fuerza iónica ajustado a 0.5 M y a pH 4, durante un periodo largo de tiempo.

Días	1Plc1008 M Cu				2Plc2402 M Cd				2Plc 3007 M Pb				
	Eo	S	R ²	LPD 10 ⁻⁶	Eo	S	R ²	LPD 10 ⁻⁶	Días	Eo	S	R ²	LPD 10 ⁻⁶
1	153,8	28,6	0,996	6,9	108,8	29,9	0,999	1,3	1	67,9	27,6	0,999	7,1
8	159,6	29,2	0,996	5,8	106,3	29,8	0,999	1,6	2	68,0	27,9	0,999	2,7
11	160,8	28,2	0,997	3,7	103,0	30,0	1,000	2,9	3	68,2	27,9	0,999	5,3
17	155,3	28,3	0,997	4,6	103,1	28,2	0,999	2,6	4	65,0	27,8	0,999	31,3
23	167,6	28,4	0,998	2,2	76,3	29,7	0,999	14,0	6	69,7	27,6	0,997	30,0
29	155,0	27,1	0,994	2,3	83,7	29,4	0,998	12,0	9	53,8	27,0	0,997	25,0
37	177,8	30,8	0,999	3,2	75,3	29,3	0,999	31,4	13	63,7	27,7	0,999	22,0
50	164,1	29,2	0,998	3,4	68,5	29,1	0,996	30,2	17	66,1	27,7	0,998	22,5
60	165,2	29,2	0,998	4,0	61,1	28,2	0,999	21,8	22	72,8	27,8	0,999	21,4
69	159,6	29,4	0,999	5,6	66,7	29,1	0,997	23,0	24	61,8	28,0	0,999	20,9
79	160,1	29,6	0,993	6,9	66,6	29,6	0,998	34,0	27	68,5	27,5	0,999	16,2
83	157,0	28,2	0,997	3,9	69,3	28,9	0,997	24,0	30	67,6	27,8	0,999	11,1
Prom.	161,3	28,9		4,4	82,4	29,3		16,6		66,1	27,7		28,0
Desv.	6,7	0,9		1,6	17,9	0,6		12,4		4,8	0,3		9,5

Tabla. 3.2.3 Resumen de los parámetros obtenidos experimentalmente con los electrodos de configuración plana de forma circular con diámetro de 4 mm, selectivo a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II).

En la tabla anterior se observa un comportamiento similar al obtenido con los electrodos de configuración convencional en la primera etapa de este estudio. Estos resultados eran previsibles, puesto que, las formulaciones químicas de las sustancias son las mismas, se utilizó el mismo tipo de material como soporte (substrato de cobre) y las condiciones de evaluación también fueron las mismas (concentración, fuerza iónica, pH, temperatura, velocidad de agitación, acondicionamiento). Las diferencias son de carácter físico. Así, el diámetro de la superficie sensible de estos nuevos electrodos planos son 4 mm menor que el electrodo convencional (6 mm) y, además, la posición de su superficie sensible de contacto con el medio analítico es de manera vertical, mientras que en los convencionales es horizontal.

Respecto a los electrodos planos selectivos al catión Cu(II), la **estabilidad de su potencial** fue mucho mejor ($\ll 1$ mV) comparado con los resultados encontrados con el electrodo convencional 11Cu. También se encontró una ligera mejora en la **reproducibilidad del electrodo**, ya que el electrodo convencional 11Cu, evaluado durante un periodo de 60 días, presentó una desviación del potencial estándar de 11,4, mientras que el electrodo plano 1Plc1008 M Cu, evaluado durante 83 días bajo las mismas condiciones sólo tuvo una desviación del potencial estándar de 6.7. Su pendiente también es más reproducible, con una ligera reducción de su desviación estándar a 0.9. El **límite práctico de detección**, calculado a partir de su recta de calibración dentro de este periodo de tiempo, se encuentra dentro de los valores de $2.2-6,9 \times 10^{-6}$ M que son del mismo orden que los convencionales.

El electrodo 2Plc2402M Cd, selectivo al ión cadmio(II), presentó una estabilidad de potencial cercana a 1 mV, con una mejor reproducibilidad comparado con el electrodo convencional 82 Cd que fue acondicionado en agua. El promedio del potencial estándar para electrodo plano fue de 82.4 mV, con una desviación de 17.9. La pendiente obtenida también es mucho mejor con respecto a los electrodos convencionales evaluados. Los valores que se encontraron para su LPD están comprendidos entre $1.3 - 34 \times 10^{-6}$ mV, lo que indica que se obtuvieron valores mayores de LPD en el caso de electrodos planos.

El electrodo en configuración plana selectivo al catión plomo(II), de nomenclatura 2Plc3007 M Pb, fue evaluado durante 30 días y presentó una estabilidad de potencial de 1 mV. La reproducibilidad del electrodo en este periodo resultó con valores menos oscilantes comparados con el electrodo convencional 61Pb. El valor de la pendiente fue de 27.0 mV/década similar, al electrodo convencional. Los valores encontrados en cada uno de las curvas de calibración para el límite práctico de detección estuvieron entre 2.7 y $31,3 \times 10^{-6}$ M.

2.5.3.0. CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS DE RESPUESTA.

En las siguientes figuras 3.2.10., 3.2.11. y 3.2.12. se muestran el registro característico obtenido para tres electrodos de configuración plana selectivos a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II), elaborados con las mezclas CuS/Ag₂S, CdS/Ag₂S y

PbS/Ag₂S y evaluados en las mismas condiciones que los electrodos de tipo convencional. A partir de dicho registro y en lo que respecta al electrodo selectivo al catión cobre(II), se aprecia una respuesta muy rápida del electrodo, de forma que; en 10 segundos se llegó a la estabilidad del potencial.

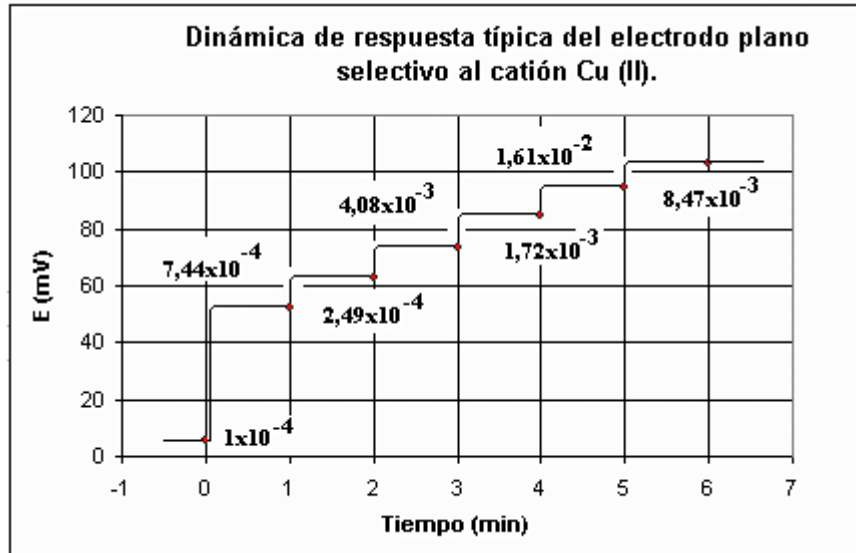


Fig. 3.2.10. Variación del potencial con el tiempo al variar la concentración de cobre (II) en el medio.

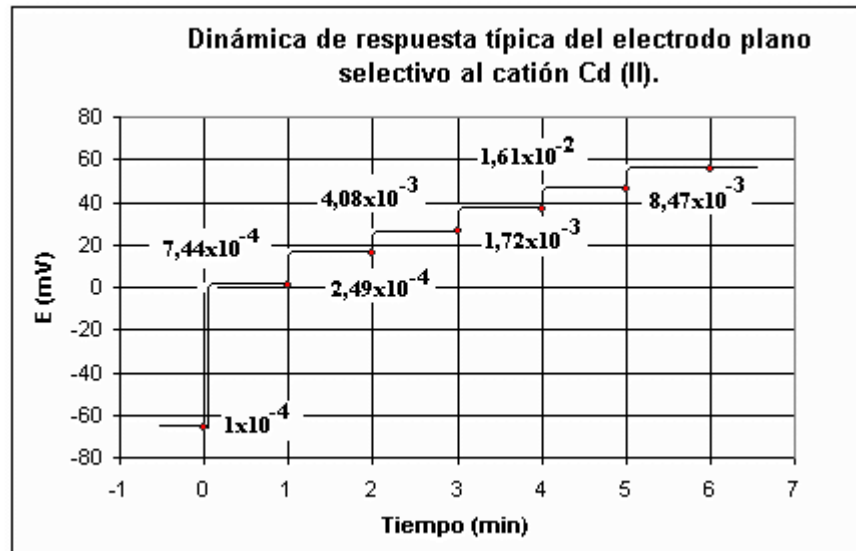


Fig. 3.2.11. Variación del potencial con el tiempo al variar la concentración de cadmio(II) en el medio.

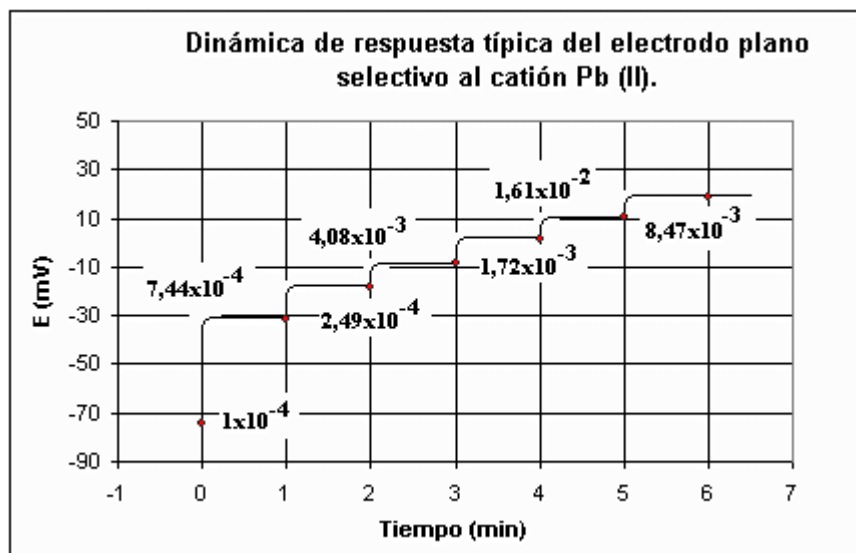


Fig.3.2.12. Variación del potencial con el tiempo al variar la concentración de plomo (II) en el medio.

En cambio el electrodo selectivo al catión de cadmio(II), presenta un tiempo de respuesta de unos 15 segundos, mientras que en el caso del electrodo de plomo (II) se obtuvieron valores cercanos a 20 segundos.

Estas significativas diferencias entre los electrodos selectivos planos y los electrodos convencionales es posible que se deba, a la posición de electrodo. En el electrodo convencional todo el proceso termodinámico se realiza en un plano horizontal, mientras que, en el electrodo plano se lleva a cabo de manera vertical. Una posible explicación de este hecho es que, la superficie sensible del electrodo es favorecido en esta posición por el contacto continuo de la disolución con la superficie sensible del electrodo, en el que actúa la fuerza vectorial del flujo dinámico producto de la agitación en el plano horizontal.

2.5.4.0. TIEMPO DE VIDA

La durabilidad de los electrodos de configuración plana selectivos a los cationes Cu(II), Cd(II) y Pb(II), no se llegó a determinar, ya que durante el período de su evaluación no se observaron señales de pérdida de sus correctas características de respuesta, tanto para los electrodos de cobre y cadmio que fueron evaluados durante 83

días como para el electrodo selectivo al plomo(II) que se evaluó durante 30 días. Sin embargo, cabe resaltar el hecho que los electrodos construidos fueron cuidadosamente guardados en seco y protegidos de la luz. Un hecho que se ha observado en el seguimiento evaluativo de estos electrodos, es que cuando hay una pequeña pérdida de su valor de la pendiente nernstiana, fácilmente se recupera mediante un ligero pulido con papel abrasivo Orion y previo acondicionamiento en agua antes de efectuar su calibración.

2.6.0.0. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

Se establece un procedimiento en la fabricación de electrodos de configuración plana "thick film" adaptando la técnica de moldeo, mediante los siguiente pasos:

1. Elaborar electrodos de configuración plana mediante la técnica de circuitos impresos.
2. Soldar el conector
3. Encapsular.
4. Termocurado.
5. Moldeo.
6. Limpieza del substrato.
7. Depósito de la pasta.
8. Preparación de la superficie sensora.

Mediante, el procedimiento anterior, se ha logrado obtener una nueva configuración de tipo plano de electrodos selectivos a los cationes de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) usando las mismas formulaciones en la elaboración de las membranas que las estudiadas para los electrodos convencionales, obteniéndose los mejores resultados con una geometría circular y una superficie sensible de $0,126 \text{ cm}^2$, resultando en un electrodo totalmente adaptable, robusto y de sólo un tamaño de 35 mm de longitud.

La técnica de moldeo ("casting") usado para la elaboración de los nuevos electrodos planos, tiene mayor productividad, es decir; se puede fabricar un mayor

número de electrodos en menor tiempo respecto a la técnica de fabricación de electrodos convencionales.

Las características de respuesta de estos electrodos planos construidos con la misma técnica de deposición "thick film", son similares a los electrodos a la de los electrodos convencionales, obteniéndose mejores resultados en lo que respecta a la estabilidad de (< 1 mV) y en dinámicas de respuestas más rápidas, 10,15 y 20 segundos para los electrodos planos selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) respectivamente.

La construcción y puesta en marcha de la unidad de conmutación electro-mecánico modelo Bryan 299, permitió con eficacia la evaluación de los nuevos electrodos de configuración plana, usando como electrodo de referencia un electrodo convencional de doble unión marca Orion.

Capítulo 3

Electrodos de referencia Ag/AgCl de configuración plana por tecnología “thick film”.

3.1.0.0 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Elaborar y evaluar electrodos de referencia de configuración plana para el sistema integrado de monitorización, usando la técnica de moldeo (“casting”) dentro del marco tecnológico de “thick film”.

Aplicar el nuevo electrodo de referencia de configuración plana conjuntamente con uno o más electrodos planos selectivos a los cationes en estudio para la determinación de los cationes cobre(II), cadmio(II) y plomo(II).

3.2.0.0. CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS

Recientes trabajos han demostrado con éxito la viabilidad de diversas metodologías de construcción para la miniaturización de electrodos de referencia en variadas y diferentes formas, tamaños y sustratos. Así, Hassel [72] construyó microelectrodos de referencia de Ag/AgCl utilizando capilares con punta de agar de difícil producción masiva, mientras que Schalkhammer [75], Suzuki [73] y Cai [61] han utilizado tecnologías “thin film”. Sin embargo, esta tecnología implica instalaciones y procesos de muy alto coste que la hacen inviable en nuestro caso. Por ello, nuestros esfuerzos se han dirigido a una tecnología más a nuestro alcance, pero igual de efectiva, como es la “thick film”. Así y en esta tecnología existen diferentes trabajos como son los de Ruger [70], que construyó electrodos miniaturizados de forma circular impresos en placa cubierta de una película de plata/paladio, mientras que la mayor parte de trabajos utilizan películas de Ag/AgCl. De este tipo, Cranny [32] desarrolló electrodos de configuración plana multicapa, mientras que Lambrechts [71] utilizó como sustrato placas de aluminio. Galán [30] integra el electrodo de referencia en un dispositivo con tres electrodos, para biosensores amperométricos de glucosa de configuración plana en sustrato de cobre. En todos estos casos se empleó la técnica de “screen printing”. En el presente trabajo, para el desarrollo de los electrodos de referencia planos mediante tecnología “thick film”, adaptaremos la técnica de moldeo al método empleado por Galán, en sustrato de cobre, usando película de resina epoxy con base de plata anodizada. Basándonos en los mismos procedimientos de

los electrodos de configuración plana (técnica “casting”), se procederá a la construcción de diversas unidades de electrodos de referencia “thick film”, selectivas a los aniones Cl⁻.

3.2.1.0. Materiales y reactivos.

Cuerpos de electrodos de configuración plana.

Sacabocado.

Estufa.

Resina epoxy con base de plata, parte A y B, Epotek 410, calidad comercial.

Disolución de KCl, 1 M y 0.1 M.

Agua Millipore.

Cronómetro.

Fuente de alimentación marca Promax con un rango de variación del potencial entre 0-30 Voltios y corriente entre 0-3 A.

pHmetro/milivoltímetro digital marca CRISON con precisión 0.1 mV, modelo microPH 2002.

Registrador, marca LINSEIS, modelo. L6512B.

Agitador magnético, marca SELECTA, modelo AGIMATIC-N

Micropipetas marca BRAND modelo Transferpette de 10-100 µl, 100-1000 µl y 0.5-5 ml.

Electrodos de referencia marca ORION, modelo 900200 de doble unión.

Disolución interna de referencia Orion 900002.

Disolución de (K⁺, H⁺) NO₃⁻, 0.5 M pH 4.

Vaso de precipitados de boca ancha de 25 ml.

Imán (6 mm x 10 mm).

3.2.2.0. FORMULACIÓN Y DEPOSICIÓN DE LA PASTA DE PLATA

Para la formulación de la pasta de plata se mezclaron 10 partes de A con una parte de B de la resina epoxy Epotek 410, como recomienda la casa comercial, homogeneizando la mezcla completamente hasta obtener un color plateado. El Epotek 410 es una resina epoxy comercial con base de plata con propiedades conductoras del calor y la electricidad. Puede ser curada a temperatura ambiente, lo que demora de 2 a 3 días, o se

puede acelerar su curado calentando a 60 °C, o incluso hasta 150 °C. Esta resina contiene 100% de sólidos y no contiene solventes. Exhibe una adhesión a gran variedad de sustratos permitiendo un extenso uso en diversas aplicaciones preferentemente en componentes electrónicos [69].

Se deposita la pasta de plata mezclada y homogeneizada en la cavidad (diámetro de 4 mm y profundidad de 3 mm) de la placa de fibra de vidrio con sustrato de cobre. La pasta de plata depositada se deja secar en la estufa a 60 °C por 12 horas, cubierto con papel de aluminio, teniendo un aspecto gris-blanco con brillo metálico y dúctil al retirar de la estufa. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se retira la pasta seca sobrante de la superficie de la placa con una lima fina de hierro, papel lija de 400, 200, 0 y papel abrasivo de marca Orion, hasta conseguir aproximadamente 1 mm de espesor.

3.2.3.0. ANODIZACIÓN DE LA PASTA DE PLATA

Diversas técnicas han sido desarrolladas para depositar la película de AgCl sobre la superficie de plata. Las más utilizadas son las deposiciones electrolíticas en regímenes potencioestático y galvanostático [8, 32, 46, 61, 71, 72, 73, 74]. Ives [48], en su compendio de “Reference electrodes”, cita los resultados del trabajo de Grunwald y colaboradores sobre los excelentes efectos que tuvieron al tratar una capa fina de Ag con 0.05 N de HCl, por espacio de 2-3 minutos con densidad de corriente de 1 mA/cm², formándose una película que comprende entre 15-25 % de la conversión de Ag en AgCl. También describe un tratamiento con 0.1 N de HCl por un periodo de 30 minutos a 0.4 mA/cm². Galán [46] en el estudio con electrodos construidos con tecnología “thick film” de configuración plana, presenta la elaboración de electrodos de pseudoreferencia, usando régimen potencioestático con tensión de +1 voltio durante 60 segundos en disolución electrolítica de KCl a 1M con buenos resultados. Esta última metodología es la que también se ha empleado en el presente trabajo. Así, para obtener una capa sensible en la superficie del electrodo de configuración plana que responda a los aniones Cl⁻, se recubrió con una capa de cloruro de plata(I) en la superficie del electrodo de plata mediante deposición electrolítica con régimen potencioestático [46, 48], en un medio de KCl 1 M. Se utilizó una tensión de 1 voltio durante 60 segundos inicialmente. Para llevar a cabo este

proceso, se usó una fuente de alimentación de marca Promax.. Se conectó el electrodo de placa al terminal positivo (ánodo) y un electrodo metálico de hierro al terminal negativo (cátodo), sumergiéndose a continuación en la disolución de KCl 1 M.

Se buscó optimizar las características de respuesta del electrodo de referencia, modificando el tiempo de deposición electrolítica (60, 150 y 300 segundos), siempre en régimen potencioestático.

3.3.0.0 EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE REFERENCIA

3.3.1.0. PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración y sus características de respuestas de los electrodos de referencia se determinaron siguiendo los procedimientos habituales comentados para los electrodos convencionales y de placa. Se colocaron los electrodos en un vaso de precipitados con 10 ml de agua Millipore de conductividad 18.6 M Ω , y las diferencias de sus potenciales se midieron respecto a un electrodo de referencia comercial de doble unión de Ag/AgCl [8, 32, 73]. La variación de la concentración del ion cloruro en el medio, se efectuó mediante la adición de volúmenes, rigurosamente medidos con micropipeta, de 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 μ l, de una disolución patrón de KCl 100 mM, a temperatura ambiente.

3.3.2.0. ESTABILIDAD DEL POTENCIAL

Para determinar la estabilidad del electrodo de referencia de configuración plana, se ensayó el electrodo de referencia nuevo junto con un electrodo comercial de Ag/AgCl de doble unión de marca Orion con disolución externa de KNO₃ 0.1 M, y como medio, disolución de KCl 0.1 M, registrando la evolución de potencial por intervalos largos de tiempo. Los trabajos desarrollados para evaluar la estabilidad de nuevos electrodos de referencia, se realizaron en periodos de 12 a 24 horas [30, 32, 39]. La estabilidad del potencial de los electrodos de referencia de Ag/AgCl depende básicamente de las propiedades de la película de AgCl. La formación de los cristales de AgCl, se debe

exclusivamente al medio electrolítico en que se desarrollan, la densidad de la corriente o el potencial, el tiempo del proceso de anodizado que en conjunto; definen el mecanismo de crecimiento de los cristales y la conversión de Ag en AgCl.

3.3.3.0. DINÁMICA DE RESPUESTA

La dinámica de respuesta se determinó de la misma forma que en los electrodos de configuración convencional y plana, a partir de los registros potencial-tiempo obtenidos en las calibraciones.

3.3.4.0. TIEMPO DE VIDA

El tiempo de vida de los electrodos de referencia “thick film” se determinó mediante diferentes calibraciones a lo largo del tiempo, similar al proceso de evaluación para el tiempo de vida de los electrodos convencionales, tal como se define en el apartado 1.5.3.0 En este caso se adicionaron volúmenes de una disolución de KCl 0.1 M a 10 ml de agua Millipore.

3.3.5.0. INTERFERENCIAS CON LOS CATIONES DE TRABAJO

Con la finalidad de tener una idea de comportamiento del electrodo de referencia plano en presencia de los cationes de trabajo, el electrodo de referencia plano construido se evaluó frente a un electrodo de referencia convencional de doble unión marca Orion, realizando una serie de calibraciones, variando la concentración del catión primario (cobre, cadmio y plomo, según sea el caso), seguido de una calibración con cloruro, para verificar el estado del electrodo de referencia.

3.4.0.0. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de conocer el efecto de la mayor o menor conversión de Ag en AgCl en la superficie del electrodo, se realizaron deposiciones electrolíticas de Cl⁻ a

diferentes tiempos, para optimizar el proceso. Así, se procedió a anodizar tres electrodos, en las mismas condiciones, cada uno de ellos a diferentes tiempos, 60, 150 y 300 segundos.

Se observó que, cuando alguna de estas unidades presentaban valores de pendientes sub-nerstianas, podría ser una indicación de posibles defectos en la película de cristales de AgCl de la superficie del electrodo. Se pensó en su recuperación, con lo que se limpió la superficie del electrodo mediante un cutter, con cuidado de no dañar el material encapsulante y se procedió a un nuevo anodizado. Estos electrodos reciclados, al ser nuevamente evaluados, recuperaban sus normales características de respuesta (reproducibilidad y pendiente). Este hecho nos ha permitido conocer la posibilidad del reciclaje de las unidades de electrodos de referencia construidas.

3.4.1.0 PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN

En la tabla 3.3.1 se resume los valores obtenidos en la evaluación durante un periodo de 23 días, de los tres electrodos de referencia de configuración plana elaborados mediante régimen potencioestático a 1 voltio y a 60, 150 y 300 s..

Días	E01 (60 s)			E02 (150 s)			E03 (300 s)		
	*E10 ⁻³	S	R ²	E10 ⁻³	S	R ²	E10 ⁻³	S	R ²
1	157,9	-56,6	0,997	163,9	-56,9	1,000	159,4	-55,5	1,000
1	157,2	-56,8	1,000	164,3	-56,5	0,999	159,1	-57,7	0,998
1	156,7	-55,7	1,000	163,5	-56,3	0,998	159,3	-57,2	0,999
3	156,0	-57,6	0,999	163,7	-56,1	0,999	159,2	-57,3	0,997
7	161,5	-54,1	0,999	163,1	-56,5	0,998	162,1	-57,6	0,997
10	158,8	-58,8	0,997	163,2	-56,3	0,999	161,0	-57,2	0,998
19	157,6	-56,4	0,997	163,1	-56,2	0,998	160,1	-55,1	1,000
21	146,0	-40,9	0,991	163,3	-56,4	0,999	161,4	-58,1	0,999
23	153,4	-49,9	0,982	163,2	-55,5	0,998	158,1	-56,5	1,000
Prom	156,1	-53,3		163,5	-56,2		160,0	-56	
Desv	4,4	5,6		0,4	0,4		1,3	1,0	

Tabla 3.3.1 Resultados de las calibraciones realizadas a lo largo del tiempo. Potencial E(10⁻³), pendiente y regresión lineal para tres electrodos planos fabricados a diferentes tiempos de anodizado. Los valores del potencial E(10⁻³) fueron tomados mediante cálculo

directo de la recta de calibración para un valor de -3 en la escala logarítmica de concentración.

Los electrodos de referencia planos antes y después de cada calibración, fueron cuidadosamente guardados, cubiertos con papel aluminio y acondicionados en una disolución de KCl de concentración 10^{-3} M.

Para poder ver mejor la reproducibilidad del potencial en el tiempo, se calculó el potencial $E(10^{-3})$, es decir, el potencial calculado en la curva de calibración para una concentración de ion cloruro de 10^{-3} M. Durante este periodo se puede observar una muy buena reproducibilidad en los valores de los parámetros de calibración de los electrodos. Para el caso del ER-60, se obtuvo un potencial $E(10^{-3})$ de 156.0 ± 4.4 mV y una pendiente de -53.3 ± 5.6 mV/pCl; para el ER-150, un potencial $E(10^{-3})$ de 163.5 ± 0.4 mV y pendiente de -56.2 ± 0.4 mV/pCl; mientras que el ER-300 presentó un potencial $E(10^{-3})$ de 160.0 ± 1.3 mV con pendiente de -56.0 ± 1.0 mV/pCl. Como puede observarse, el ER-150 tuvo un mejor comportamiento respecto a los otros dos electrodos de referencia construidos ER-60 y ER-300.

Algunos trabajos desarrollados en esta época sobre electrodos de referencia con tecnología “thick film” dan cuenta de pendientes nernstianas con -59.6 ± 4.0 mV/pCl [8, 32, 46, 73] usando la técnica “screen printing”, mediante los mismos mecanismos de deposición electrolítica.

3.4.2.0. ESTABILIDAD DEL POTENCIAL

En la figura 3.4.1 se puede observar las derivas de los tres electrodos anodizados en tiempos diferentes (60, 150 y 300 s). La adquisición de señales fue registrada con una frecuencia de 12 muestras por hora durante 12 horas, mediante el sistema que se ha desarrollado en la presente tesis, que forma parte del sistema de medida para el control ambiental conocido como “Virtual Instrumentation for Potenciometric Control of Chemical Sensors (VIPCCHEs)” (ver Capítulo 4). Este sistema permite registrar los valores del potencial (mV) respecto al tiempo (segundos/minutos); estos

experimentos se realizaron en un medio de KCl 0.1 M con agitación constante (700 rpm). Los resultados obtenidos de la estabilidad del potencial de estos electrodos fabricados con tecnología “thick film” se contrastaron frente a un electrodo de referencia comercial.

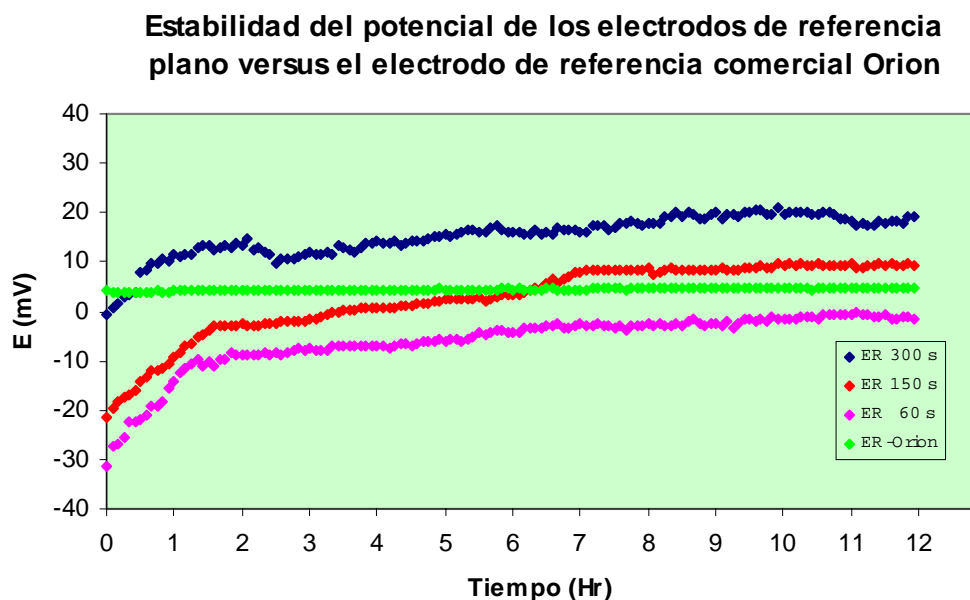


Fig. 3.4.1 Evolución de la estabilidad de los electrodos de referencia de configuración plana, anodizados a 60, 150 y 300 segundos; y comparados con la estabilidad del potencial de un electrodo de referencia comercial Orion.

La evaluación del electrodo de referencia comercial de marca Orion respecto a otro su similar (curva de color verde), registró un valor promedio de 4.6 ± 0.3 mV durante un periodo de 12 horas.

Sin embargo, los tres electrodos de referencia planos construidos por nosotros presentaron una deriva importante la primera hora y media, estabilizándose el potencial a partir de este momento hasta las 12 horas que duró el estudio. Este fenómeno ha sido también observado por Cranny [32] en electrodos preparados por “screen printing” en multicapas. En dicho artículo se comenta que el incremento inicial del potencial con el tiempo se atribuye a la pérdida de sales de la capa anodizada. Al perderse la sal del electrodo, la concentración del ion cloruro local en la interfase Ag/AgCl decrece y así el potencial electroquímico aumenta según la ecuación de Nernst de este caso [32].

A pesar de todo esto, los valores promedio de los potenciales y sus desviaciones estándar fueron totalmente aceptables después del proceso de estabilización de una hora y media. Así, los valores obtenidos fueron: para el ER-60, -4.4 ± 2.8 ; para el ER-150, 4.5 ± 4.6 ; y para el ER-300, 16.3 ± 2.8 .

Las mayores desviaciones obtenidas en estos electrodos planos, comparados con las desviaciones del electrodo comercial Orion, son debidas a que dichos electrodos se encuentran expuestos totalmente y en contacto directo con el medio, con lo que la disolución y pérdida de las sales de la capa anodizada se ve favorecida a causa de la agitación del medio.

3.4.3.0 DINÁMICA DE RESPUESTA

En la figura 3.4.2 se presenta la dinámica de respuesta típica para uno de estos electrodos de referencia planos, al efectuar las adiciones de ion cloruro al medio.

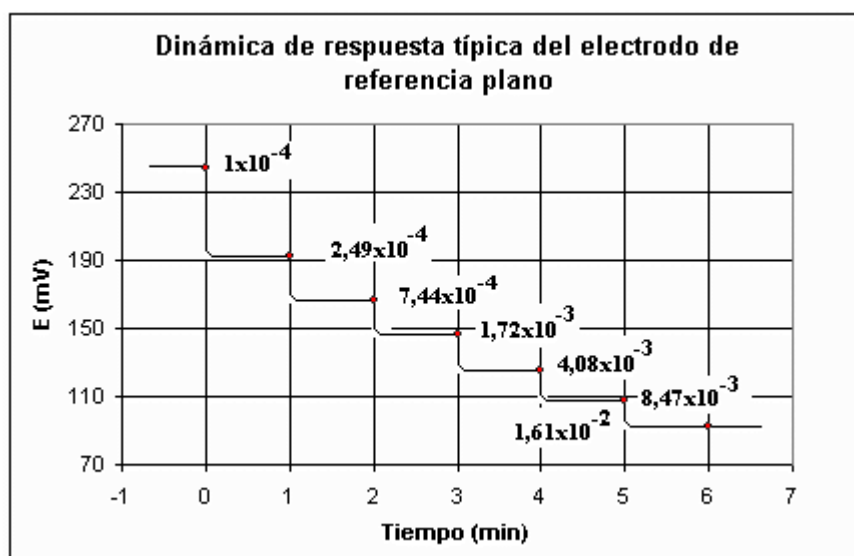


Fig. 3.4.2 Variación típica del potencial con el tiempo al producirse cambios en las concentraciones de ion cloruro para un electrodo de referencia “thick film”.

Se puede observar que el tiempo de respuesta del electrodo de referencia es inferior a 10 segundos, lo que indica que son electrodos extraordinariamente rápidos.

3.4.4.0. TIEMPO DE VIDA

Los electrodos de referencia “thick film” planos fueron estudiados durante un periodo de 23 días (ver tabla 3.3.1). Los valores de la pendiente para los electrodos ER-150 y ER-300 se mantuvieron constantes durante todo este tiempo, mientras que el electrodo ER-60 perdió sus correctas características de respuesta a partir de los primeros 10 días. El electrodo anodizado a 150 segundos, ER-150, fue ligeramente más reproducible durante el tiempo de vida.

El corto tiempo de vida observado para estos electrodos también ha sido referenciado. Así, Cranny [32] en la evaluación de electrodos de referencia construidos con la misma tecnología “thick film”, pero por multicapas, revelaron tiempos de vida entre 14 y 40 días según las distintas formulaciones empleadas en su construcción. Estos cortos tiempos de vida, pueden atribuirse a la pérdida del contenido local de Cl^- en la superficie del electrodo, que con el tiempo y el uso se deteriora, desgastándose la capa de Ag/AgCl.

3.4.5.0. INTERFERENCIAS CON LOS CATIONES DE TRABAJO

Este estudio se llevó a cabo mediante calibraciones del electrodo de referencia “thick film” frente a un electrodo de referencia convencional, adicionando disoluciones de nitrato de cobre(II), cadmio(II) o plomo(II) 0.1 M a 10 ml de nitrato de potasio 0.5 M y pH 4.

En la figura 3.4.3 se presenta el efecto de los cationes en estudio en la respuesta de los electrodos de referencia planos. Como puede observarse, los cationes cobre(II) y cadmio(II) no tuvieron ningún efecto en el potencial de los electrodos al ir aumentando su concentración. Sin embargo, el ion plomo(II) produjo una ligera respuesta (de sólo una pendiente de -10 mV/década) en el rango de concentración de ion plomo estudiado (entre 10^{-4} y 10^{-2} M). Esta mayor interferencia del ion plomo(II) sobre el electrodo puede explicarse a la posible formación del compuesto insoluble $\text{PbCl}_2(\text{s})$ ($\text{pK}_{\text{s}0}$ 4.8) sobre la superficie del electrodo al reaccionar con la película de AgCl, cosa que no ocurre para los cationes cobre(II) y cadmio(II).

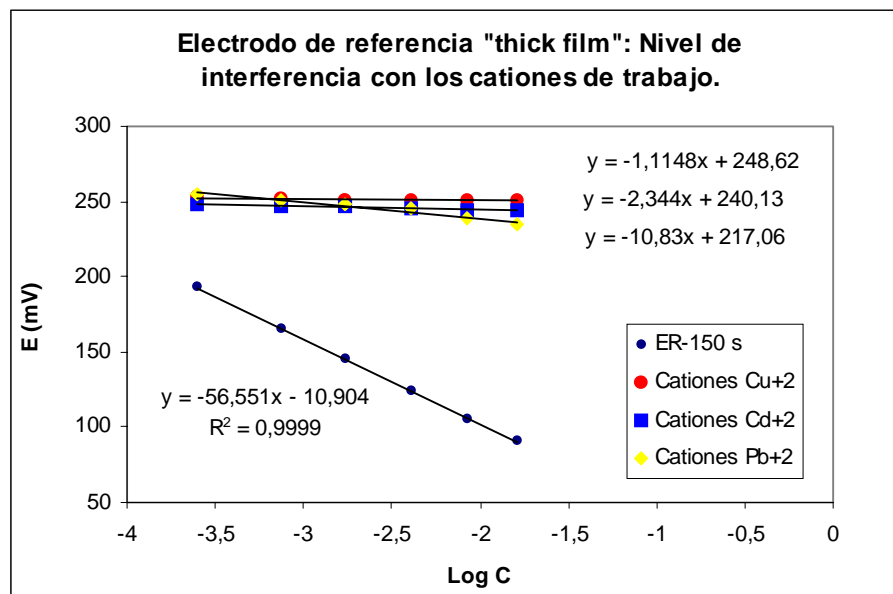


Fig. 3.4.3 Efecto de los cationes de trabajo como interferencia en un electrodo de referencia plano, comparado con la respuesta a ion cloruro.

3.5.0.0. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

En respuesta a los objetivos específicos de esta parte del estudio, se puede indicar que se ha logrado construir electrodos de referencias planos, del mismo tamaño (35 mm) y área sensible ($0,125 \text{ cm}^2$) igual al de los electrodos de configuración plana selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II).

De los tres tipos de electrodo de referencia planos construidos, ER-60, ER-150 y ER-300, los dos últimos presentaron estabilidad y tiempo de vida comparables, teniendo el ER-150 mejores resultados en lo que se refiere a parámetros de calibración.

Otra característica a remarcar de estos electrodos de referencia planos es que son fácilmente reciclables por simple pulimento de su superficie y nuevo anodizado.

Parte IV

Desarrollo del Instrumento

Virtual en entorno LabVIEW.

Capítulo 4

*“Virtual Instruments for
Potenciometric Control of Chemical Sensors” .*

4.1.0.0. OBJETIVO ESPECÍFICO

Elaborar un programa mediante software de LabVIEW capaz de realizar en modo simple y colectivo, el control del flujo de información de sensores químicos para las funciones de calibración de electrodos, adquisición de datos, análisis de muestras, presentación de la información adquirida y gerenciar los datos (archivar, imprimir y releer archivos).

4.2.0.0. IMPLEMENTACIÓN

Ordenador portátil de 400 MHz con 64 MB de memoria SDRAM

Tarjeta gráfica VSGA de 2 MB.

Lenguaje de programación G. LabVIEW versión 5.1

Windows 98.

Tarjeta de adquisición de datos DAQCard AI-16XE-50

Software NI-DAQ.

Manual de instalación – DAQCard - E Series User Manual.

4.3.0.0. ARQUITECTURA DEL PROGRAMA “VIPCCHEs”

Básicamente el programa “VIPCCHEs” está diseñado para realizar tres distintas funciones que son: calibración de electrodos, adquisición de datos y análisis de muestras en modo individual (Single) o colectivo (Array).

Las funciones del sistema son independientes entre sí, como se puede apreciar en el diagrama de bloques, excepto, de modo opcional, las funciones de adquisición de datos y el análisis de muestras, que pueden ser conectadas simultáneamente para automatizar el análisis en un canal o varios canales de entrada.

Inicialmente hay un modo de arranque general del sistema y, luego, una introducción de datos generales como escribir el lugar donde se realiza el muestreo, el nombre del operador, especificar el canal, etc. La fecha y la hora se escriben automáticamente por el sistema.

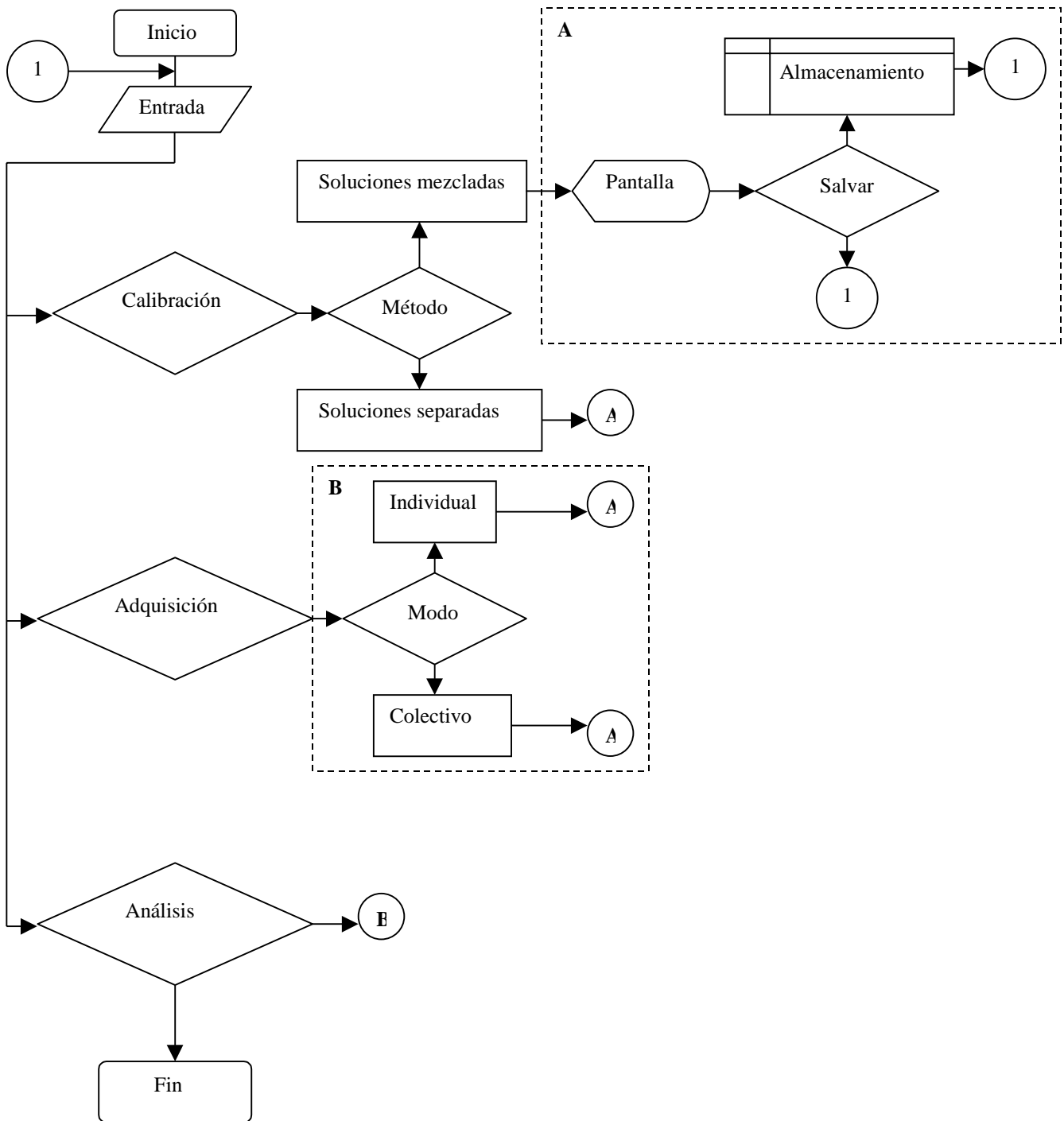


Fig. 4.4.1. Arquitectura principal del programa “VIPCCHEs” (Nota: Los diagramas en bloques circundados por líneas punteadas A y B se repiten).

Parte V

Desarrollo del Procesador de Señal .

Capítulo 5

El Procesador de Señal para un Array de Electrodo Planos (SPPAE).

5.1.0.0. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar, construir, evaluar y poner en marcha un procesador de señal para un array de electrodos selectivos a iones, que permita la amplificación y filtrado paso bajo de las señales procedentes de los sensores químicos “thick film”.

5.2.0.0. IMPLEMENTACIÓN

Circuito integrado INA 116 PA marca Burr Brown.

Zócalo de 14 y 16 pines.

Resistencias de 5,5 K Ω , ¼ W, 1%.

Resistencias de 100 K Ω , ¼ W, 1%.

Resistencias de 150 Ω , ¼ W, 1%.

Condensadores 100 nF, 1 μ F, 100 V de material plástico.

Circuito impreso - Placa positiva fibra de vidrio. Módulos Amplificador-Filtro y Bus.

Convertidor CD-CD. NMA 0515D.

Conector micrófono macho panel CO 5623.

Conector micrófono hembra panel CO 5622.

Cable coaxial –Low Voltage Computer 8 x 0.14 marca Emelec.

Generador de tensión LM 336.

Tira poste CO 3041.

Porta led y Led color rojo.

5.3.0.0. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL PROCESADOR DE SEÑAL

El primer paso para la construcción del procesador de señal para un array de electrodos planos selectivos a iones, fue el diseño de una unidad modular para un solo electrodo.

El circuito integrado (CI) seleccionado para la amplificación de la señal analítica fue un CI INA116 PA del fabricante Analog devices. La siguiente figura muestra detalles del circuito integrado INA116:

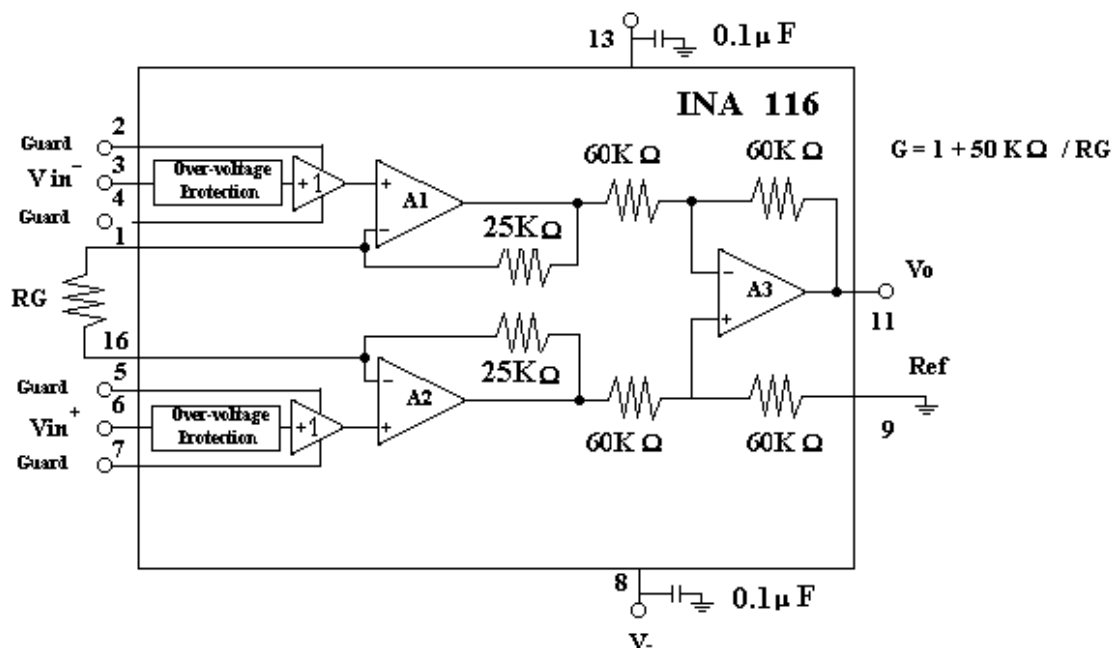


Fig 5.1.0. Detalles del circuito integrado en el amplificador instrumental INA 116.

Este CI es un amplificador instrumental, FET-monolítico con entrada baja de corriente, entre 3 fA a 25°C y 25 fA a 85°C y una topología de 3 amplificadores operacionales que permiten la ganancia desde 1 a 1000, con un Modo Común de Rechazo (CMRR) de 84 decibeles (dB) para una ganancia de 10 y guardas especiales a las entradas de las señales. Los voltajes de alimentación para el CI son de ± 15 VCC, con una corriente de consumo de 1 mA. El rango de temperatura operacional se especifica entre -40 °C y $+85$ °C.

Su principal uso es especialmente para aplicaciones de instrumentación de laboratorio, como electrodos selectivos a iones o medidas de pH

Este circuito se basa en 3 amplificadores operacionales (AO) en dos etapas: los dos primeros AO tienen entrada y salida diferenciales y el tercer AO con entrada diferencial y salida unipolar puesto al nivel de tensión de referencia que se desee. A la entrada de las tensiones de alimentación de ± 15 VCC puede llevar condensadores de $0.1 \mu\text{F}$ para reducir los

ruidos de entrada. Los pines adyacentes a ambas conexiones de entrada son usados para mantener una extremada entrada baja de la corriente con sesgo. La disposición de los “pines” en este circuito integrado y sus guardas especiales se muestra en la figura 5.2.0. siguiente:

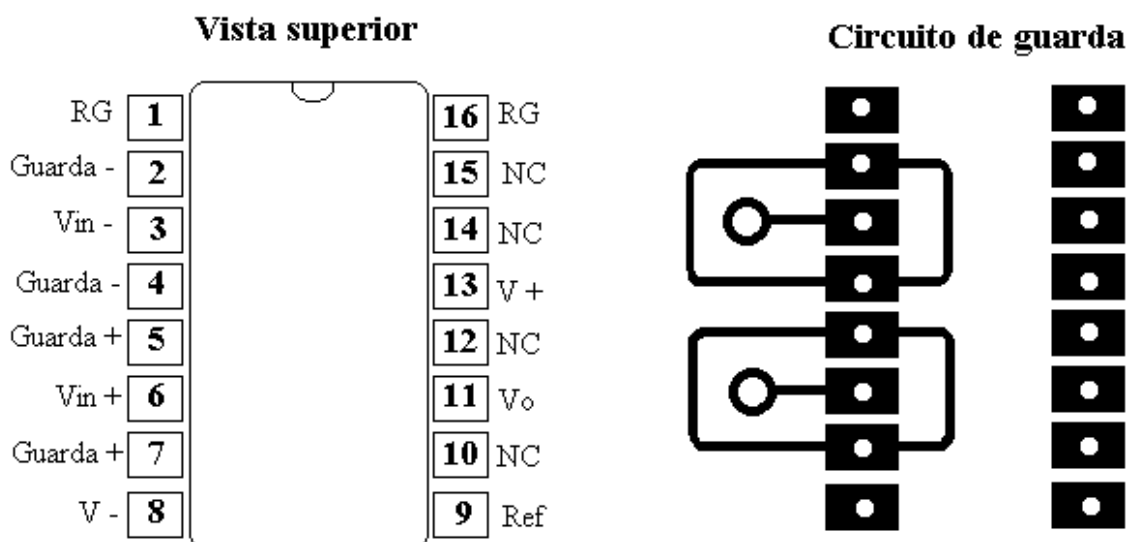


Fig 5.2.0. Configuración de los “pines” y sus guardas en el CI-INA 116.

5.3.1.0. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MÓDULO AMPLIFICADOR - FILTRO PARA UN ELECTRODO SELECTIVO A IONES

El diseño del circuito impreso para el amplificador se realizó sobre una placa positiva de fibra de vidrio de una sola cara, constituyendo una unidad modular. En el diseño tuvimos primordial importancia en la reducción del espacio (Fig. 5.3.0.)

En la construcción del módulo se soldó primero el zócalo y luego los componentes electrónicos, la resistencia de 5.5 K Ω y los condensadores de desacoplamiento de 0.1 μ F junto a los hilos conductores de alimentación de entrada de ± 15 VCC y el terminal de referencia.

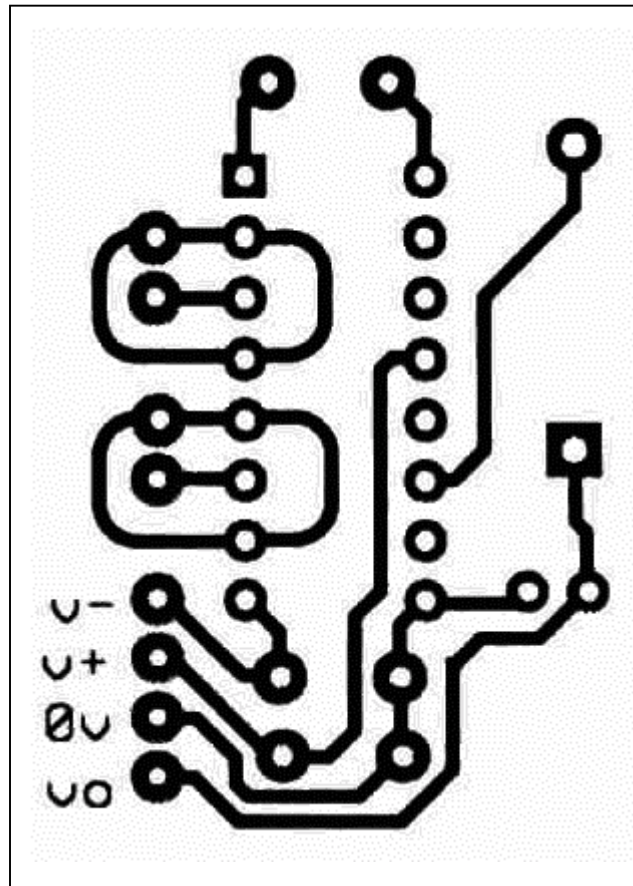


Fig. 5.3.0. Detalles del circuito impreso que corresponde a un módulo Amplificador – Filtro.
Cara A.

El sub-sistema de filtro paso bajo se construyó conectando una resistencia de $100\text{ K}\Omega$ y un condensador de $0.1\mu\text{F}$ calculado mediante la fórmula (2.19) para una frecuencia de corte de 16 Hz. Luego se conectaron los hilos conductores de la salida de señal amplificada y los hilos conductores de tipo coaxial que procederían de los transductores. Seguidamente se conectaron las mallas a sus guardas respectivas y un “led” de color rojo asociado a una resistencia de $150\ \Omega$ a la entrada del convertidor CD-CD con sus respectivos cables de entrada de alimentación (+5VCC y 0V). La siguiente figura 5.4.0. muestra la disposición de los componentes en una unidad modular Amplificador filtro.

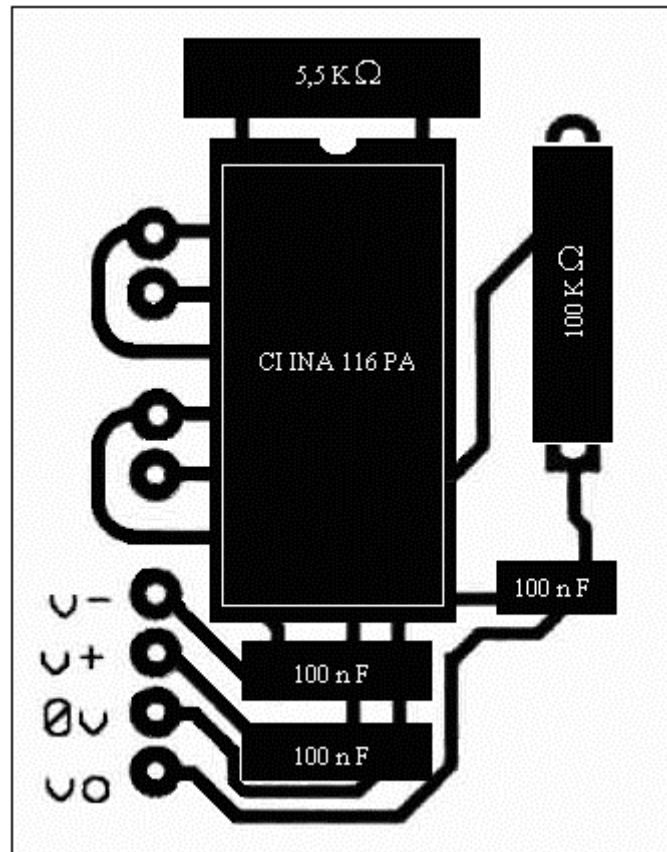


Fig. 5.4.0. Circuito impreso con la disposición de sus componentes electrónicos. Cara B.

La tarjeta de adquisición de datos de la familia DAQCard AI-16EX50, provee una suministro de +5 VCC y pin a tierra; por tanto es necesario poseer un convertidor CD-CD que permita una alimentación simétrica de $\pm 15VCC$ y un voltaje de referencia (0V) para el CI. De los fabricantes Diotronic S.A. (45), se adquirió un convertidor DC-DC tipo NMA0515D de tamaño reducido de 1 W de potencia y salida doble, carga mínima de 1 mA e intensidad de salida hasta de 34 mA; con voltajes de entrada de +5V y 0V con salida simétrica de $\pm 15VCC$ y 0V. Sus “pinout” se muestra en la figura siguiente:

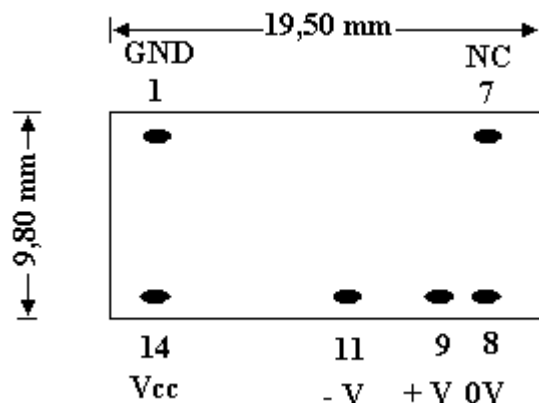


Fig. 5.5.0. Tamaño y disposición de los “pines” del convertidor CD-CD NMA05115D.

5.3.2.0. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL PROCESADOR DE SEÑAL PARA UN “ARRAY” DE ELECTRODOS PLANOS.

Se diseñó un Bus de pistas eléctricas para cinco módulos, con la filosofía de que cada unidad modular fuera independiente y de conexión sencilla. Cada unidad modular se insertará en sus respectivos pines y el Bus proporcionará la alimentación simétrica a cada uno de los módulos de sistema de Amplificación-Filtro en modo “array”.

El Bus de alimentación (Fig. 5.6.0.), principalmente lleva tres líneas que están conectados a los “pinout” del conversor CD-CD y que conducen la alimentación de +15VCC, -15VCC y 0V. Una cuarta y quinta pista conectan la entrada del terminal del electrodo de referencia y el terminal de tierra (malla del electrodo de referencia) en modo común a cada uno de los módulos, a diferencia de los pines de entradas del terminal del electrodo de trabajo y su respectiva malla que conectan de manera independiente a cada módulo. El terminal auxiliar (terminal de referencia 0V) cierra el circuito de AI en el modo diferencial, que es común a todos los módulos. La salida de cada unidad modular (V_o) cierra el circuito en el modo unipolar con el terminal 0V (ver figura 5.6.0).

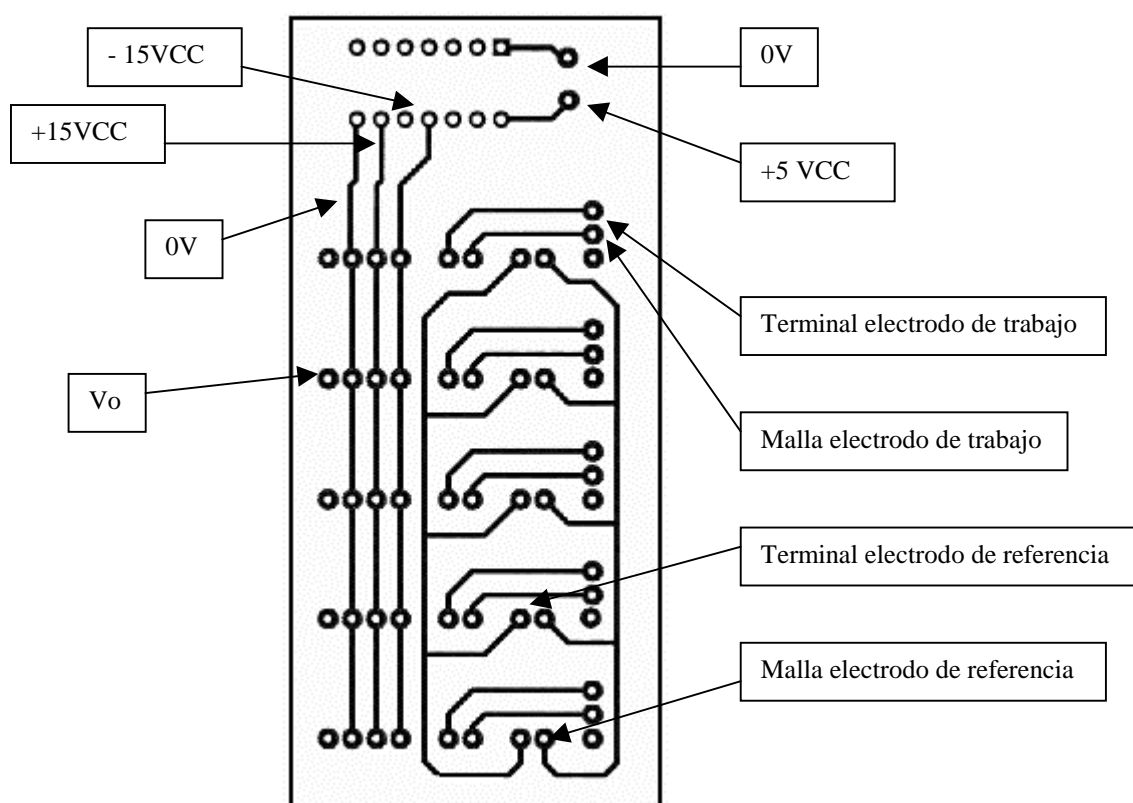


Fig. 5.6.0. Circuito impreso del Bus de alimentación para la conexión de cinco módulos Amplificador- Filtro.

Su construcción se inició soldando el zócalo de 14 pines para el convertor DC-DC sobre el circuito impreso, las tiras postes hembra cortadas en número de 12 pines para cada unidad modular, los terminales y mallas de entrada a los pines que corresponden para cada módulo, así como; el terminal de salida respectivo a cada módulo.

En la figura 5.7.0. se muestran los componentes del procesador de señal para electrodos “array” planos que son: el Bus de alimentación con algunas unidades modulares del Amplificador – Filtro insertados y sueltos, el convertor CD-CD que provee la alimentación simétrica a cada unidad modular, una resistencia de 150Ω asociada a un “led” de color rojo, un

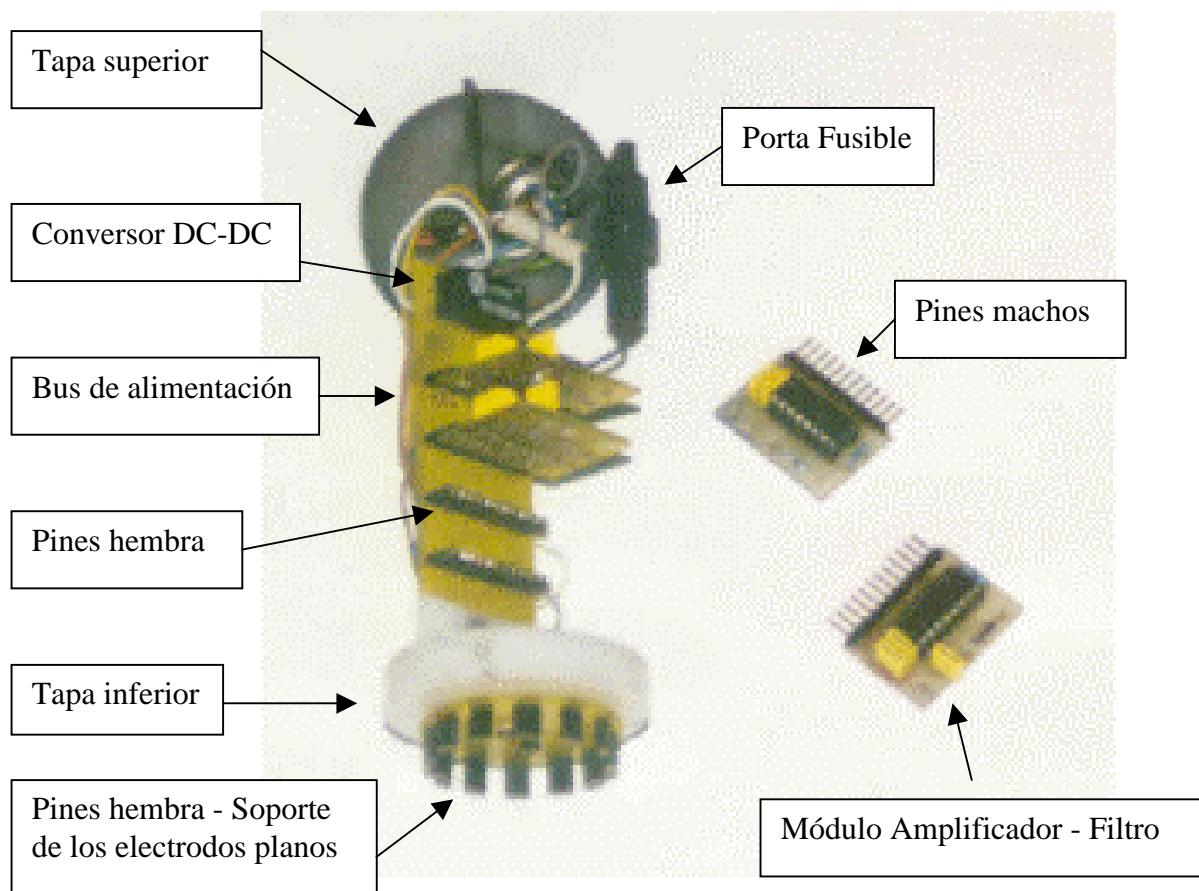


Fig. 5.7.0. Vista de los componentes del procesador de señal para electrodos array planos.

portafusible que contiene un fusible de acción rápida de 50 mA a 250 V, la tapa superior donde va situado el conector micrófono hembra que conecta los cables de salida del Bus que corresponde el voltaje de salida (V_o) de cada unidad modular y, la tapa inferior que conecta los cables de entrada de los electrodos al Bus. Esta tapa va unida a un disco impreso, en el cual, están conectadas, siguiendo la trayectoria de un círculo, tiras postes hembra para la inserción de los pines machos de los electrodos planos miniaturizados.

Todos estos componentes fueron colocados dentro de un cilindro de aluminio para completar el sistema de procesamiento de señal, al que llamaremos con el nombre de **Procesador de Señal de Electrodos Array Planos**, siendo sus siglas en Inglés **SPPAE**.

5.4.0.0. EVALUACIÓN DEL PROCESADOR DE SEÑAL

5.4.1.0. EVALUACIÓN DE LA UNIDAD MODULAR AMPLIFICADOR-FILTRO

Para la evaluación del primer módulo del circuito Amplificador- Filtro, se realizó mediante una calibración estática, que consiste en aplicar sucesivos valores conocidos de potencial en milivoltios e ir registrando los valores correspondientes a la salida del sistema. La línea que une todos los puntos es conocida como curva de calibración. Para definir las características estáticas esenciales convenimos considerar primero el proceso de calibración de un sensor mediante un sistema de medida de calidad superior (pHmeter/milivoltmetro marca CRISON modelo GLP 22).

Si durante la calibración se aplica varias veces la misma magnitud de entrada, sucede que la lectura de salida no es siempre la misma. Ello es debido en último término a la aleatoriedad de los diversos factores (temperatura, tiempo y tensión de alimentación) que repercuten en el valor de la salida en presencia de una entrada específica

La dispersión de los valores en varias lecturas determina la fidelidad o repetibilidad del sensor. Para ajustar la curva de calibración se toma el valor medio de las lecturas. Lo más frecuente, por ser lo más práctico, es ajustar una recta a través de dichos puntos, por ejemplo con el método de los mínimos cuadrados. Pero no siempre es posible obtener una curva de calibración que sea recta, ni es necesario. Lo fundamental es que a la misma magnitud de entrada le corresponda siempre la misma lectura de salida [34, 81].

Se instaló el módulo Amplificador - Filtro. A la entrada del convertidor CD-CD se conectaron a los terminales de una fuente de alimentación marca Promax con corriente continua de +5VCC y su terminal de referencia (0V). Las tensiones de salida simétrica procedente del convertidor CD-CD se conectaron a las entradas +15VCC, -15VCC y 0V respectivas del circuito integrado (CI). A su salida de la unidad modular, el terminal de la señal amplificada (V_o) y el terminal de referencia (0V) se conectaron a un multímetro digital de marca Promax.

En las entradas de la señal del CI se conectaron un electrodo de referencia de doble unión marca Orion, un electrodo de configuración plana selectivo al ión Cu(II) y un tercer electrodo auxiliar para cerrar el circuito, de material de acero cubierto con un baño de plata. Los electrodos se sumergieron en un vaso que contenía 10 ml de disolución de KNO₃ 0.1 M. Una vez que se observó el potencial estable en el multímetro digital, se agregaron alícuotas de disolución estándar de Cu(NO₃)₂ de concentración 0.1 M. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Vol(ml)	Calibraciones						
	C(01)	02	%(02)	03	%(03)	04	%(04)
0	149,2	1044,4	0,70	1014,5	0,68	1044,4	0,70
0,025	184,2	1270,9	0,69	1270,9	0,69	1270,9	0,69
0,050	197,2	1400,1	0,71	1400,1	0,71	1380,4	0,70
0,100	208,1	1456,7	0,70	1456,7	0,70	1477,5	0,71
0,250	218,0	1547,8	0,71	1526,0	0,70	1504,2	0,69
0,500	227,8	1549,0	0,68	1526,2	0,67	1571,8	0,69
1,000	236,9	1634,6	0,69	1658,3	0,70	1658,3	0,70

Tab.4.5.1. Valores determinados mediante calibración con el primer módulo Amplificador-Filtro. (valores en las columnas 02, 03 y 04) y comparados con los valores obtenidos con el pH/mVmetro Crison (valores en la columna C(01)). Los valores en la columna de %(02), %(03) y %(04) representan el porcentaje de la magnitud alcanzado a la salida de cada ensayo, respecto a la magnitud de entrada (los valores de la columna 01 fueron multiplicados por 10 para la referencia).

En los resultados de estas cuatro calibraciones, se observa; que los valores encontrados en cada una de los tres ensayos (02), (03) y (04) para el sistema Amplificador-Filtro (A-F), encontramos valores con un orden de 70% a la salida respecto a la señal de entrada registrados con el pH/mVmetro Crison (ensayo 01). Estos resultados nos permitieron conocer la funcionalidad del sistema A-F.

5.4.2.0. EVALUACIÓN DEL SPPAE

Para la evaluación del SPPAE (3 módulos) seguimos el mismo procedimiento que realizamos con el prototipo del módulo A-F, apartado 5.4.1.0. excepto que, el terminal del electrodo de trabajo (electrodo selectivo al catión cobre (II) fue unido a tres terminales de entrada de cada módulo A-F respectivo. El electrodo de referencia de doble unión marca Orion se conectó en modo común a los tres módulos. La tabla siguiente muestran los resultados obtenidos para una calibración de tres módulos simultáneamente y se comparan con los valores obtenidos con el pH-Meter Crison Mod. GLP 22. En la tabla 5.2.0. se observa similar comportamiento del porcentaje, determinado en la evaluación del primer módulo Amplificador-Filtro. Las unidades responden con los incrementos esperados y las atenuaciones en cada caso, variando ligeramente en 1 ó 2 % de una unidad con respecto a otra.

Vol(ml)	C(01)	(01)	%(01)	M(02)	%(02)	M(03)	%(03)
0	90,0	621,0	0,69	729,0	0,81	675,0	0,75
0,025	145,2	871,2	0,60	1161,6	0,80	1030,9	0,71
0,050	153,8	968,9	0,63	1322,6	0,86	1107,3	0,72
0,100	166,2	1080,3	0,65	1412,7	0,85	1163,4	0,70
0,250	177,2	1187,2	0,67	1488,4	0,84	1258,1	0,71
0,500	189,1	1304,8	0,69	1531,7	0,81	1361,2	0,72
1,000	197,1	1399,4	0,71	1576,8	0,80	1419,1	0,72

Tabla 5.2.0. Valores determinados mediante calibración en el Bus con tres módulos Amplificador-Filtro en las salidas (02), (03) y (04) y comparados con los valores obtenidos con el pH/mVmetro Crison.

5.5.0.0. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

Se ha logrado la puesta en marcha de un sistema de procesador de señal, portátil, pequeño, liviano, práctico, robusto, de fácil reemplazo de sus unidades modulares, habilitado para cuatro canales de entrada de señales analógicas.

Cada unidad modular está constituida, por un CI INA 116 PA, que amplifica 10 veces la señal de entrada por medio de una resistencia de 5,5 K Ω al 1 %; y atenúa la señal de salida del amplificador, mediante un filtro de paso-bajo, al 30 %, capacitado para una frecuencia de corte de 16 Hz.

El procesador de señal esta diseñado para operar un array de electrodos planos selectivos a iones, con un electrodo de referencia común a todos los electrodos de trabajo.

Los errores de ganancia y los errores de cero que contenidos en cada sistema Amplificador – Filtro será corregido por software a fin de aprovechar la alternativa técnica más económica y rápida.

Capítulo 6

Instalación y Evaluación del Sistema

Integrado para Monitorización Ambiental (SIMA).

6.1.0.0. OBJETIVO ESPECÍFICO

Instalar, poner en marcha y evaluar el sistema integrado para monitorización ambiental (SIMA) que consta de los componentes siguientes: sensores químicos selectivos a iones de configuración plana miniaturizados, el procesador de señal SPPAE, un ordenador portátil que contiene el paquete VIPCCHES desarrollado en software de LabVIEW y accesorios de conexión.

6.2.0.0. INSTALACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL SIMA

Los componentes del sistema son:

Ordenador portátil

Paquete de herramientas “VIPCCHES”

Tarjeta de adquisición de datos tipo PCMCIA, modelo DAQCard AI 16XE50 de la National Instruments.

Cable apantallado y conector PSHR68-68.

Electrodos planos selectivos a iones y electrodo de referencia.

Vaso de muestra y agitador magnético portátil.

6.2.1.0. DESCRIPCIÓN DE LA TARJETA DAQ-Card AI-16XE-50

Este modelo de tarjeta usa tecnología E Serie y pertenece a la familia 6012E para adquisición de datos. Tiene plataforma PCMCIA, multifuncional, configurada para 16 canales analógicos de entrada común y 8 entradas diferenciales, 8 canales de entrada y/o salida digital, con una resolución de 16 Bits. Su velocidad de muestreo es de 20 KS/s con un rango de entrada entre 0.1 a 10 V. La estructura física de entrada y salida tiene asignados 68 pines para conectar 68 accesorios con un cable PSHR68-68.

El siguiente esquema (Fig. 6.1.0) se muestra la disposición de las conexiones para este modelo. Los pines asignados más importantes son:

AIGND (Analog Input ground). Estos pines son el punto de referencia de medidas en modo común y diferenciales. Todas las referencias a tierra - AIGND, AOGND y DGND- son conectadas a la tarjeta E serie.

ACH< 0...15> (Analog Channels). Canales analógicos de entrada desde el canal 0 hasta el 15 para entradas en modo común. Para el modo diferencial cada par de canales puede ser configurado. desde el 0 hasta el 7 representando los valores positivos de entrada. mientras que. las entradas desde el 8 hasta el 15 son los valores negativos del mismo.

AOGND (Analog Output Ground). Salida analógica de tierra – El voltaje de salida a tierra es referenciada a este nodo. Todas las referencias a tierra - AIGND, AOGND y DGND- son conectadas a la tarjeta E serie.

+5 V. Fuente de corriente directa de + 5 voltios corriente continua. Suministro de corriente hasta 1 Amperio. Referencia a AOGND.

En el presente trabajo se han usado los pines 68, 33, 65, 30, 28 y 67 que corresponden a los canales de entrada analógica (0), (1), (2), (3), (4) y AIGND respectivamente. Las conexiones 14 y 55 son las salidas de +5 V y AOGND.

ACH8	34	68	ACH0
ACH1	33	67	AIGND
AIGND	32	66	ACH9
ACH10	31	65	ACH2
ACH3	30	64	AIGND
AIGND	29	63	ACH11
ACH4	28	62	AISENSE
AIGND	27	61	ACH12
ACH13	26	60	ACH5
ACH6	25	59	AIGND
AIGND	24	58	ACH14
ACH15	23	57	ACH7
Reserved	22	56	AIGND
Reserved	21	55	Reserved
Reserved	20	54	Reserved
DIO4	19	53	DGND
DGND	18	52	DIO0
DIO1	17	51	DIO5
DIO6	16	50	DGND
DGND	15	49	DIO2
+5 V	14	48	DIO7
DGND	13	47	DIO3
DGND	12	46	SCANCLK
PFI0/TRIG1	11	45	EXTSTROBE*
PFI1/TRIG2	10	44	DGND
DGND	9	43	PFI2/CONVERT*
+5 V	8	42	PFI3/GPCTR1_SOURCE
DGND	7	41	PFI4/GPCTR1_GATE
PFI5/UPDATE*	6	40	GPCTR1_OUT
PFI6/WFTRIG	5	39	DGND
DGND	4	38	PFI7/STARTSCAN
PFI9/GPCTR0_GATE	3	37	PFI8/GPCTR0_SOURCE
GPCTR0_OUT	2	36	DGND
FREQ_OUT	1	35	DGND

Fig. 6.1.0. Conector pines asignados de entrada y salidas de la tarjeta PCMIA-DAQCard AI-16XE-50.

6.2.2.0. DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES DE CONEXIÓN Y SU CONEXIÓN

Para conectar la tarjeta de adquisición de datos con el procesador de datos usamos un cable plano de protección PSHR68-68M (ver Anexo 05), en el cual mediante un conector de 68 pines de la misma casa comercial, unimos un cable de 8 hilos. En el otro extremo se soldaron los cables respectivos a los pines de un conector micrófono macho.

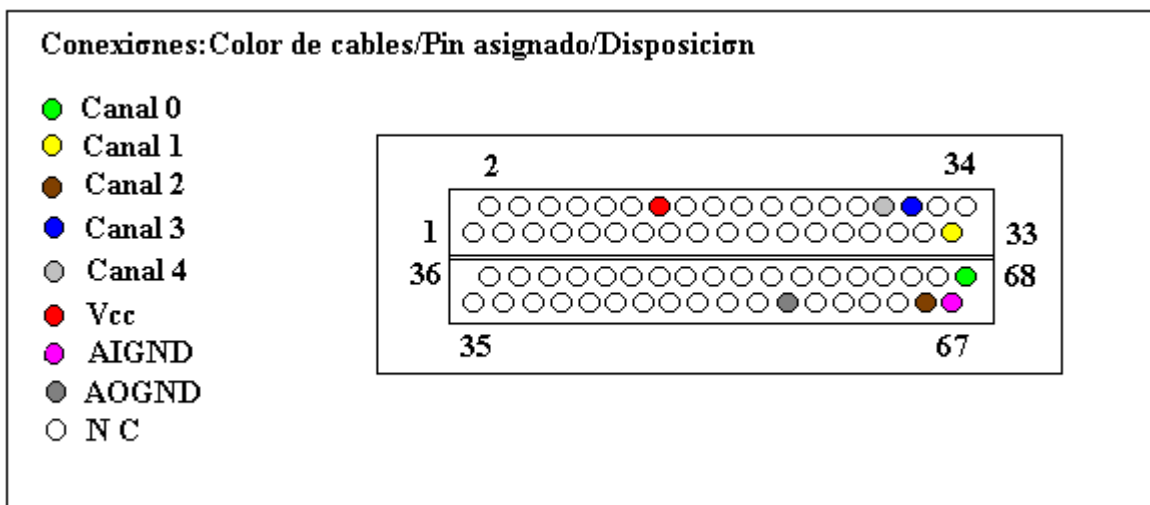


Fig. 6.2.0. Configuración de las conexiones de los cables en el conector apantallado PSHR68-68M.

En la figura se aprecia la disposición de los pines, al que fueron soldados los hilos conductores en sus diferentes colores. El hilo de color verde conectado al pin 68, corresponde al canal (0), el de color amarillo, al pin 33, canal (1); el de color marrón, pin 65, canal (2); el de color azul, pin 30, canal (3); el de color gris, pin 28, canal (4); el de color rojo, pin 14, VCC, el de color rosado, pin 67, entrada analógica de referencia; color negro, pin 55, salida analógica de referencia.

La disposición de los hilos en la base del conector micrófono macho y hembra se muestra a continuación en la figura 6.3.0. según sus colores.

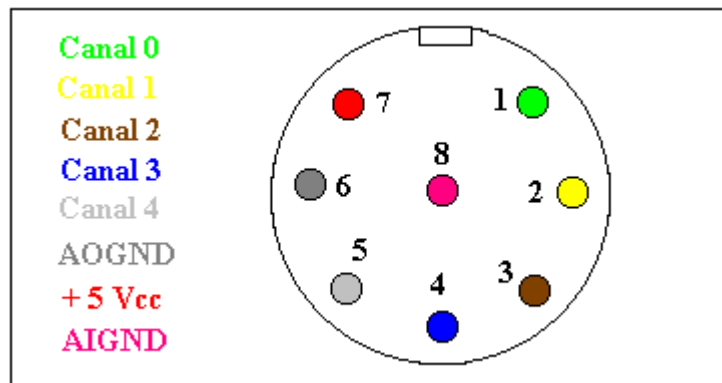


Fig.6.3.0 Configuración de la conexión - Conector micrófono hembra CO5622.

6.2.3.0. INSTALACIÓN DEL SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Se realizó mediante los pasos siguientes:

1. Inserción de la tarjeta PCMIA DAQCard –AI 16XE 50 en el “slot” superior del PC de tipo II, según las instrucciones de la guía de instalación rápida del DAQ y el Manual del usuario –Serie 2100 CDS de TOSHIBA (25,82).
2. Instalación del software NI-DAQ siguiendo las instrucciones del manual de instalación. (25)
3. Conexión entre la tarjeta y el cable apantallado PSHR68-68M que se encuentra conectado al conector de 68 pines.
4. Conexión del conector micrófono macho al conector micrófono hembra que va unido al procesador de señal SPPAE.
5. Sujeción del procesador de señal SPPAE sobre su vaso de muestra y este sobre el agitador magnético portátil.
6. Prueba de la señal procedente de los sensores químicos mediante el protocolo del programa VIPCHES para la operatividad del sistema.

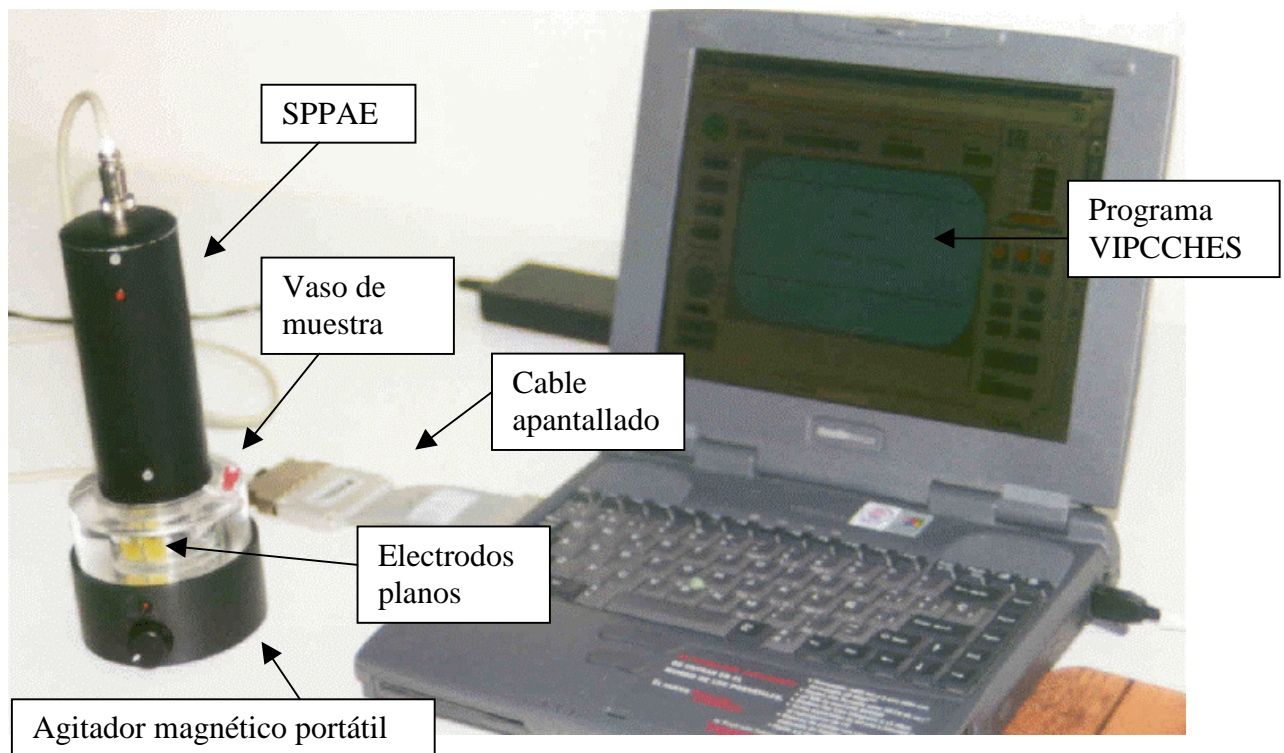


Fig.6.4.0. Instalación de los componentes del SIMA.

En la figura 6.4.0. a la izquierda se observa el SPPAE (cilindro de color negro) insertado sobre su vaso de muestra y estos a su vez, sobre un agitador magnético portátil. A su costado se tiene el cable apantallado PSHS68-68 conectado a la tarjeta de adquisición de datos insertada en el ordenador portátil.

6.3.0.0. CALIBRACIÓN DEL INSTRUMENTO

Dadas las dificultades de controlar todas las variables en un sensor químico y de reproducir con exactitud elevada los valores, hemos considerado conveniente facilitar el trabajo de calibración del instrumento virtual, con la ayuda de un dispositivo que genere valores analógicos en orden de milivoltios de diferente signo, positivo y negativo.

Se construyó un Sensor Electrónico (SE), que genera señales analógicas de valores fijos manipulables positivos y negativos, en milivoltios. Este SE está constituido por los siguientes materiales:

1 generador de tensión LM 336. 1.5 V
 10 resistencias de 100Ω 1% y 01 resistencia de 10 KΩ al 1%.
 1 potenciómetro de 500 Ω y 2 KΩ .
 1 selector de 12 canales.
 1 batería de 9 voltios
 Conectores.
 Caja plástico 15cm x 10cm.
 Ver los diseños en los anexos del 03 hasta 10.

6.3.1.0. CORRECCIÓN DEL ERROR DE GANANCIA Y DEL ERROR CERO

La corrección del error de ganancia y el error cero se realizó mediante software. El error de ganancia se corrigió multiplicando por 100 el valor obtenido a la salida de un **VI AI Samples Channels vi** y una función **Index Array** que previamente había extraído los datos correspondientes a un canal específico en cada panel diagrama en el que exista la necesidad de la adquisición de datos.

Los errores de cero, se corrigieron empleando una fórmula de interpolación basada en dos o más puntos de referencia determinados mediante calibración para el caso de una relación lineal entrada-salida [81].

La ecuación de la lectura corregida (**Y***) es:

$$\mathbf{Y^*} = \mathbf{K} (\mathbf{Y} - \mathbf{eo}) \quad (\mathbf{A})$$

Donde:

K = Es el cociente entre **p/p'** que representa el factor de escala.

p/p' = Es el valor de la pendiente prevista respecto a la pendiente obtenida.

Y = Valor obtenido.

eo = Error de cero que es igual a **q' - q**, en el cual, **q = 0** y **q'** la magnitud del error, en el eje de la ordenada.

Para ajustar el **Error Cero** mediante Software, se construyó una sub-rutina **Adjust vi**, que incorpora la ecuación A para corregir los valores de entrada.

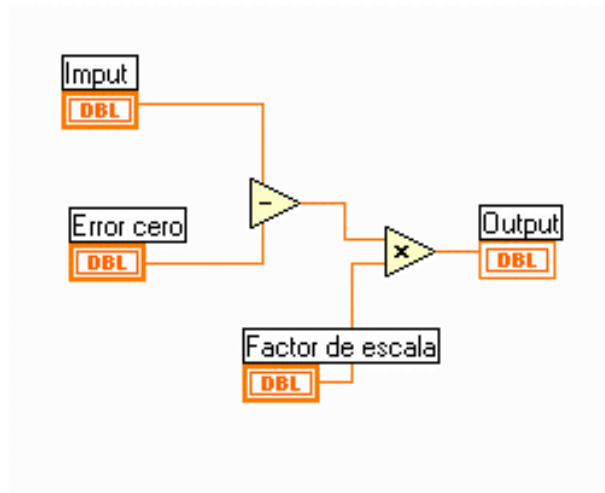


Fig. 6.5.0. Panel diagrama de la sub-rutina **Adjust vi**.

La inclusión de esta sub-rutina se realiza en la línea de entrada de datos después de haber corregido el **Error de Ganancia** y puesto a escala de milivoltios en cada panel diagrama del sistema **VIPCCHES**, en el que exista la necesidad de la adquisición de datos. En la figura siguiente, a manera de ejemplo se muestra la inclusión en línea de la sub-rutina **Adjust vi**, y se señalan el ajuste de los Errores de Ganancia y Cero después de haber realizado la calibración para cada canal.

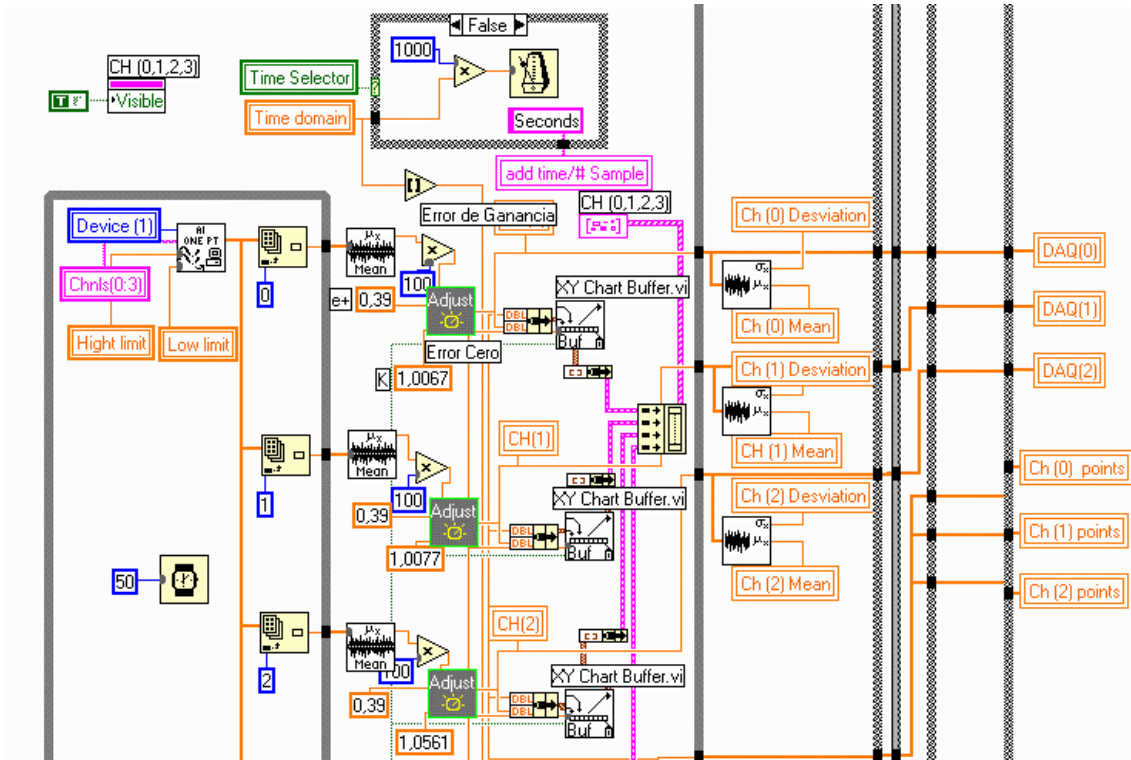


Fig. 6.7.0. Panel diagrama, que pertenece a la función adquisición de datos en el modo Array, en el que se muestra la inclusión de los ajustes en línea de entrada de datos, para corregir los Errores de Ganancia y Cero, para tres canales de entrada. Se detallan los valores constantes para el Factor de escala (K) y el error cero.

6.3.2.0. PROCEDIMIENTO, RESULTADOS Y ANÁLISIS COMPARATIVO

Aplicando valores fijos conocidos mediante un sensor electrónico, por un lado, al instrumento de pH-meter Crison Mod. GLP 22 y por otro lado, al Instrumento virtual SIMA- botón funcional DAQ, para el modo individual (canal 0), se obtuvieron los siguientes valores en los display de ambos equipos:

Log C	Crison (mV)	SIMA (Y) (mV)	e ₀	K	Y* (mV)	Er = Y* - Y. (mV)
-4	10,0	11,7	1,7	29,6/29,3	10,1	0,1
-3	39,6	41,0	1,4	29,6/29,3	39,6	0,0
-2	69,2	70,4	1,2	29,6/29,3	69,3	0,1
-1	98,9	99,7	0,9	29,6/29,3	98,9	0,0

Tabla. 6.1.0. Valores obtenidos con el pH/mVmetro Crison modelo GLP 22 (columna 2) y el SIMA Y (columna 3) para el canal cero al inicio de la corrección de lecturas. Valor del error de cero e₀ (columna 4), factor de escala K (columna 5), lectura corregida Y* (columna 6) y su error relativo Er (columna 7) al final del ajuste numérico.

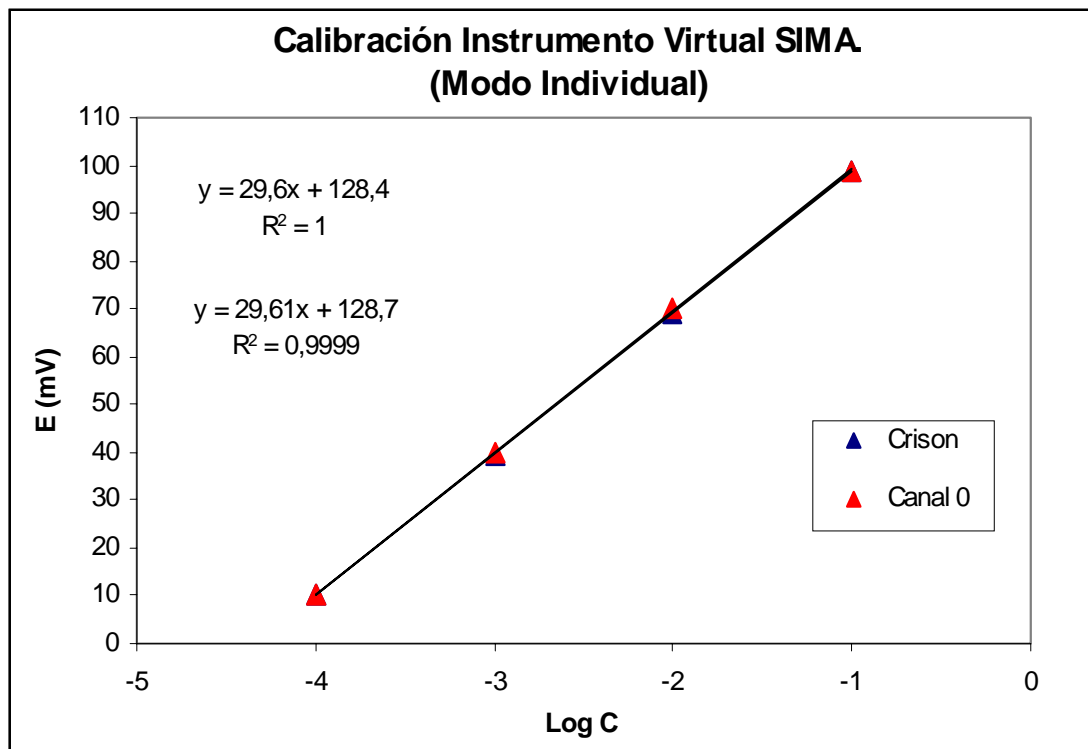


Fig. 6.8.0 Gráfica de comparación de las rectas de calibración de valores obtenidos por el pH/mVmetro Crison modelo GPL 22 y el Instrumento virtual SIMA, mediante la simulación de calibración externa discontinua para cuatro valores ajustados con el Sensor Electrónico. Mediante ensayos repetitivos se obtuvo la relación: $Y^* = 1.01 (Y -$

1.7); que mejor aproxima los valores numéricos obtenidos con el Instrumento Virtual, respecto a los valores obtenidos por el potenciómetro Crison (columna 1) con un error relativo (E_r) entre 0.0 - 0.1.

La calibración de los demás canales en modo array se realizó de la misma manera, solamente se tuvo que conectar la salida positiva del sensor electrónico a los tres canales de entrada (0), (1) y (2) y la salida negativa al pin que corresponde al electrodo de referencia. Seguidamente, se corrigieron los valores para cada canal de entrada mediante ensayos rutinarios, ajustando los valores en la sub-rutina **Adjust vi** comparando con los valores registrados por el pH/mVmetro Crison en cada instante.

Log C	Crison (mV)	SIMA Ch (0) (mV)	SIMA Ch(1) (mV)	SIMA Ch(2) (mV)
-4	10,0	10,3	9,8	10,0
-3	40,2	40,1	39,8	39,9
-2	70,4	70,3	70,1	70,2
-1	100,6	101,0	100,7	101,0

Tab.6.2.0. Lecturas obtenidas con el pH/mVmetro Crison modelo GLP 22 (columna 2) y el SIMA (columnas, 3,4,5) como resultados de la corrección de los errores de ganancia y cero, para los canales (0), (1) y (2) respectivamente.

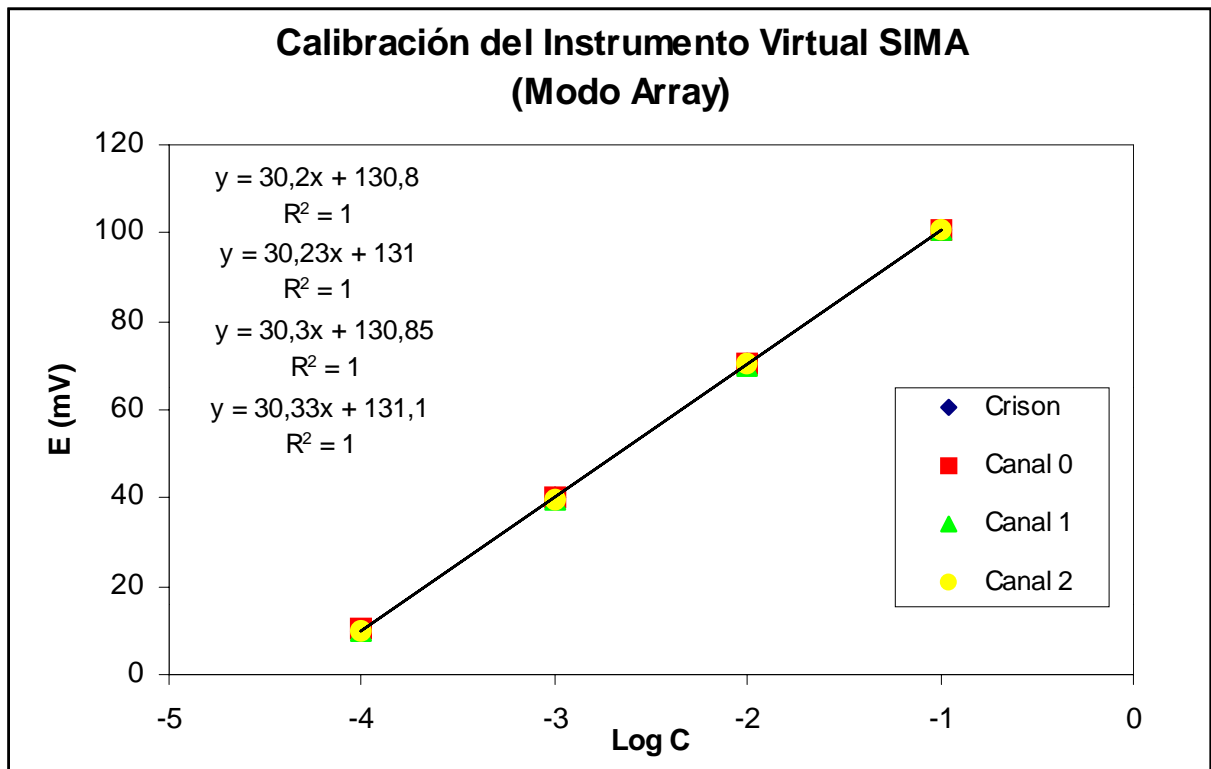


Fig. 6.9.0. Gráfica de comparación de las rectas de calibración de valores obtenidos por el Instrumento pH Crison modelo GPL 22 y el Instrumento virtual, mediante la simulación de una calibración por el método de la calibración externa discontinua, para tres canales de entradas (0), (1) y (2).

6.4.0.0. PROTOCOLO NORMALIZADO DE TRABAJO DEL SIMA (PNT-SIMA).

Instrucciones generales y específicas para operar correctamente el Sistema Integrado para Monitorización Ambiental.

I. Instalación del SIMA.

1. Colocar los electrodos selectivos a los iones (canal 0, 1, 2) y el de referencia (canal R) en el procesador de señal SPPAE.

2. Insertar el SPPAE en el vaso de muestra, conteniendo la solución muestra y el imán, y colocarlo sobre el agitador magnético.
3. Conectar el conector del micrófono macho del cable extensor, al conector hembra que se encuentra en la tapa superior del procesador de señal SPPAE.
4. Conectar el cable extensor al cable apantallado PSHR68-68M y este a su vez a la tarjeta de adquisición de datos (tener siempre cuidado de no mover el ordenador portátil una vez conectado el cable apantallado).
5. Prender el portátil y activar el sistema VIPCCHES.

II. Instrucciones para operar el sistema VIPCCHES.

Arranque del sistema.

1. “Clic” en el botón parte superior izquierda (color rojo= Off).
2. “Clic” en el primer icono superior izquierdo (Run)(forma de flecha en un solo sentido).

Apagado del sistema.

1. “Clic” en el tercer icono superior izquierdo (Stop) (color rojo).

Pausa del sistema.

1. “Clic” en el cuarto icono superior izquierda (pausa)(forma de dos barras).

Funciones del sistema.

A) Función calibración.

1. Arranque del sistema.

2. “Clic” en el botón funcional de calibración.
3. Asignar el canal o canales de entrada.
4. Seleccionar el método de calibración: calibración externa continua (CEC) (por defecto) o calibración externa discontinua (DEC). Si la selección del método fue, CEC verificar la concentración de trabajo de la disolución estándar.
5. Seleccionar el modo individual (Single) ó colectivo (Array).
6. Hacer “clic” en el botón del canal (single) o en el botón Start (Array).
7. Agregar el volumen de la disolución estándar cuando el sistema lo requiera (chequear luces del sistema).
8. Si la selección del método fue DEC, escribir los valores de las concentraciones y el número de concentraciones que se van a emplear.
9. Seleccionar modo Array y “clic” en Start. Al finalizar la calibración, se presentará automáticamente un análisis de los resultados de manera gráfica y numérica.
10. Salvar o cancelar (ver nota al final).

B) Función Adquisición de datos.

1. Arranque del sistema.
2. “Clic” en el botón de función DAQ.

Modo Single por defecto.

1. Asignar el canal o canales de entradas.
2. Escribir el número de medidas a realizar (measurements).

3. Seleccionar el tiempo (Segundos o minutos).
4. Fijar el dominio del tiempo que requiere el sistema para la adquisición de los datos (por ejemplo, 2 segundos o 5 minutos).
5. “Clic” en el botón del canal.

Seleccionando el modo Array.

Todos los pasos anteriores excepto el último.

6. “Clic” en el botón Start.
7. Al finalizar, salvar o cancelar (ver nota al final).

C) Función Análisis.

1. Arranque del sistema.
2. Asignar el canal o los canales de entradas. Escribir la o las direcciones de los archivos de calibración del electrodo o electrodos que se utilizaran, en el Path File.
3. Asignar el peso atómico en su respectivo canal de entrada.
4. Escribir en el array de datos (DAQ 01) del respectivo canal de entrada, dos veces el mismo valor que se desee simular.
5. “Clic” en Start.

D) Muestreo y análisis automático.

Realizar todos los pasos en la función análisis, excepto los dos últimos.

Realizar todos los pasos según el modo (Single o Array).

Al finalizar salvar en la carpeta respectiva que la ventana desplegable ofrece.

E) Función auxiliar Recuperación de archivos (RTF).

1. Arranque el sistema.
2. “Clic” en el botón de la función Calibración o Adquisición de datos.
3. “Clic” en el botón RTF (Read to File).
4. Seleccionar el archivo que ofrece la ventana desplegable.
5. Para cerrar, hacer “clic” en el botón funcional.

F) Función auxiliar Delete points.

Solamente esta habilitado en la función calibración para eliminar puntos de las rectas de calibración.

1. Recuperar el archivo.
2. “Clic” en Delete points.
3. Seleccionar el punto y enter.
4. Finalizado, salvar datos.

Nota: Al salvar toda información, añadir SIEMPRE el nombre del archivo con la extensión .XLS (Excel). Si no se escribe no se podrá recuperar posteriormente el archivo. Por ejemplo E03Cu01.xls donde, E03 será electrodo número 3, para el catión Cu y su primera calibración y la extensión .xls.

6.5.0.0. EVALUACIÓN DEL SIMA.

Para llevar a cabo este apartado, se preparó una disolución estándar de nitrato de cobre(II) a una concentración de 0.1 M a fuerza iónica 0.5 M y pH 4 con la finalidad de calibrar electrodos de configuración plana selectivos al catión cobre(II) en el modo “single” y “array” mediante la calibración externa continua.

Instalado el sistema integrado para monitorización ambiental y siguiendo las instrucciones para la instalación del SIMA (apartado 6.2.3.0.) junto a las instrucciones para operar el sistema VIPCCHES (apartado 6.4.0.0.) se procedió, a realizar la funcionalidad del sistema, mediante las diversas funciones operativas del sistema para el modo single.

6.5.1.0. CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO.

6.5.1.1. Calibración externa continua (modo “single”).

Se insertaron los electrodos de configuración plana selectivo al catión cobre(II), el electrodo de referencia plano y el electrodo plano auxiliar en el SPPAE posición A, R y 0 respectivamente. En el vaso de muestra se puso una disolución de 10 ml de KNO_3 , 0.5 M a pH 4 juntamente con un imán y se colocó éste, sobre el agitador magnético portátil ajustando la velocidad de agitación. Se inició el sistema VIPCCHES, escribiendo en principio datos de cabecera (Location y Operator), y presionando la función **Calib**, realizamos los pasos que señala el protocolo del sistema como, asignar el canal y seleccionar la concentración molar (cabe recalcar que por defecto se encuentra el método de calibración externa continua y en el modo de operar “single”). Iniciamos la ejecución del programa, mediante la función **RUN** y a medida que el sistema solicita la adición de volúmenes de las disoluciones patrón se van agregando. Al finalizar, muestra automáticamente su gráfica obtenida con los parámetros de calibración como se aprecia en la siguiente figura:

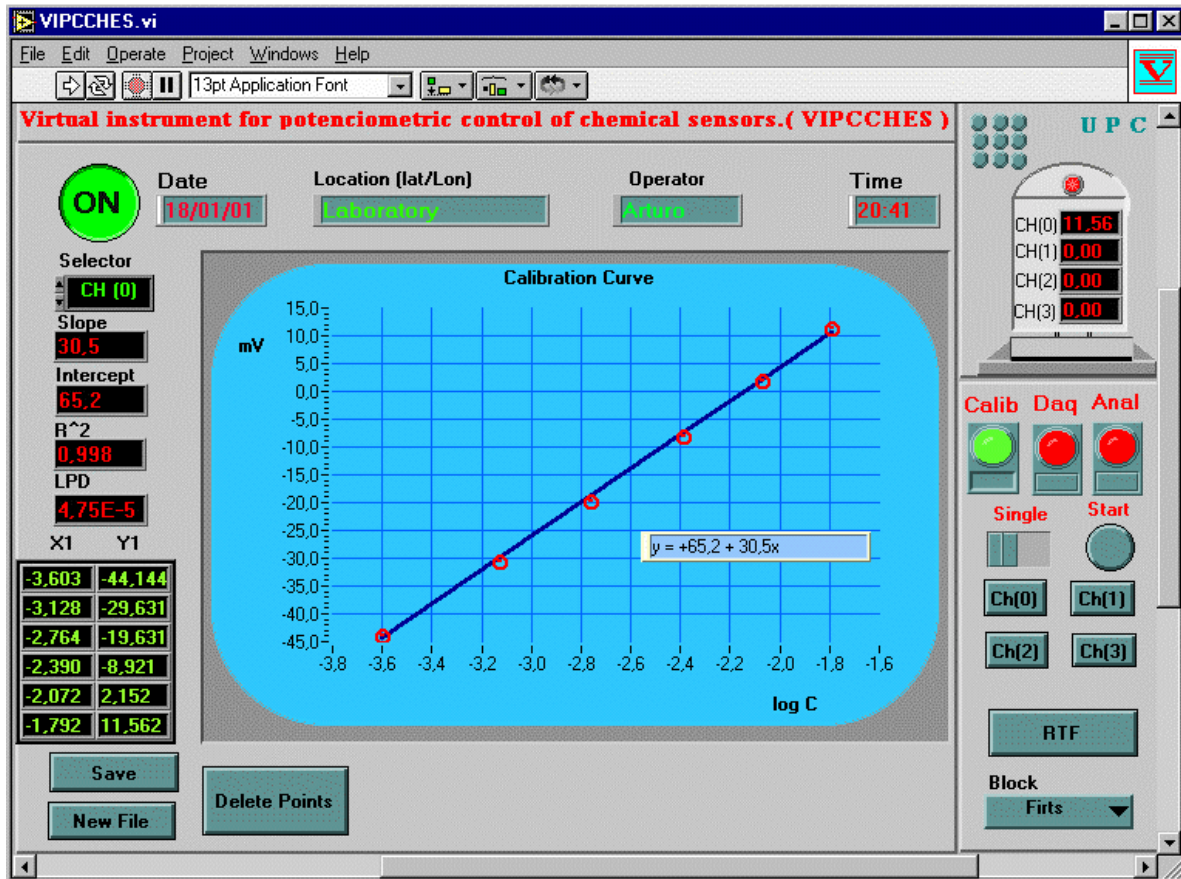


Fig. 6.10.0. Análisis de los resultados en la calibración por el método de calibración externa continua en el modo “single” para el electrodo plano CuO2.

Los parámetros de calibración obtenidos fueron: potencial estándar (65.2 mV), pendiente (30.5 mV/década), coeficiente de correlación lineal (0.998) y límite práctico de detección (4.75×10^{-5} M).

La figura siguiente presenta una gráfica obtenida con el electrodo plano E02Cu, calibrado conjuntamente con el electrodo de referencia plano (ER-01) en el pH/mV metro Crison modelo GLP 22 por calibración externa continua.

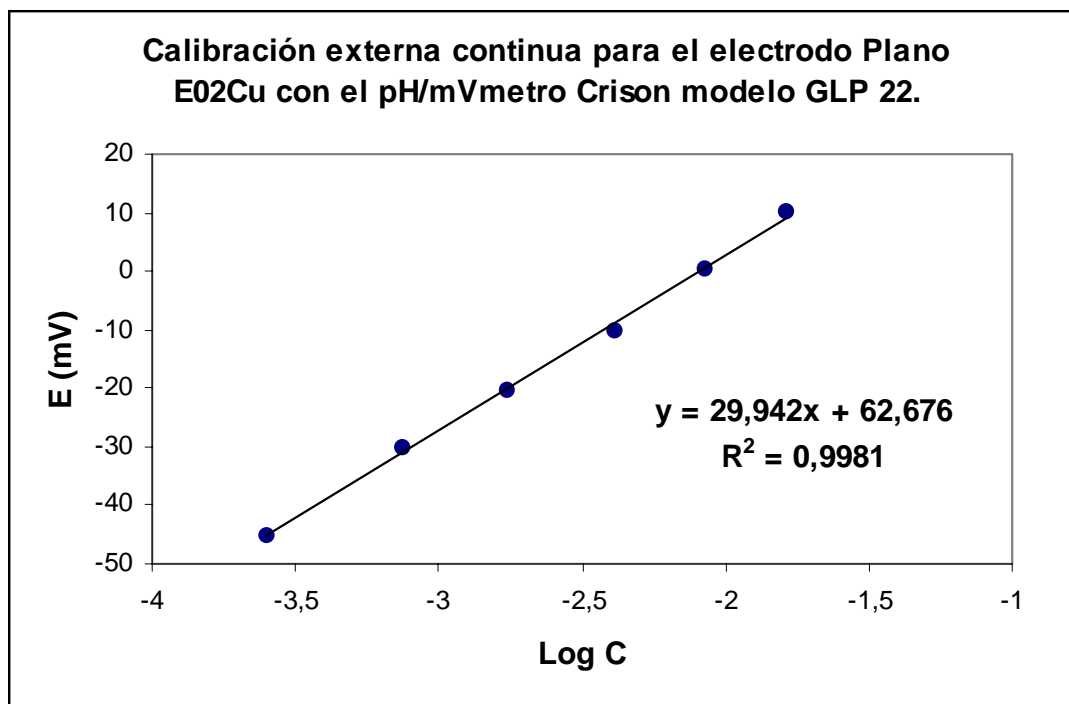


Fig. 6.11.0. Curva de calibración para el electrodo E02Cu realizado mediante calibración externa continua con disolución estándar 0.1 M ajustada a 0.5 M y pH 4 con el instrumento pH/mVmetro Crison GLP 22.

Al comparar los resultados en las dos gráficas (figuras 6.10.0 y 6.11.0), se puede encontrar la similitud en los resultados de sus curvas de calibración.

6.5.1.2. Adquisición de datos (modo “single”).

Activando la función **Daq** por defecto se tiene el modo “single” y, después de verificar el canal (0), escribimos el número de medidas (20) en el control Measurements y presionando el botón Ch(0) siguiendo el procedimiento protocolar se observan al final de la ejecución los resultados para el electrodo (E02Cu):

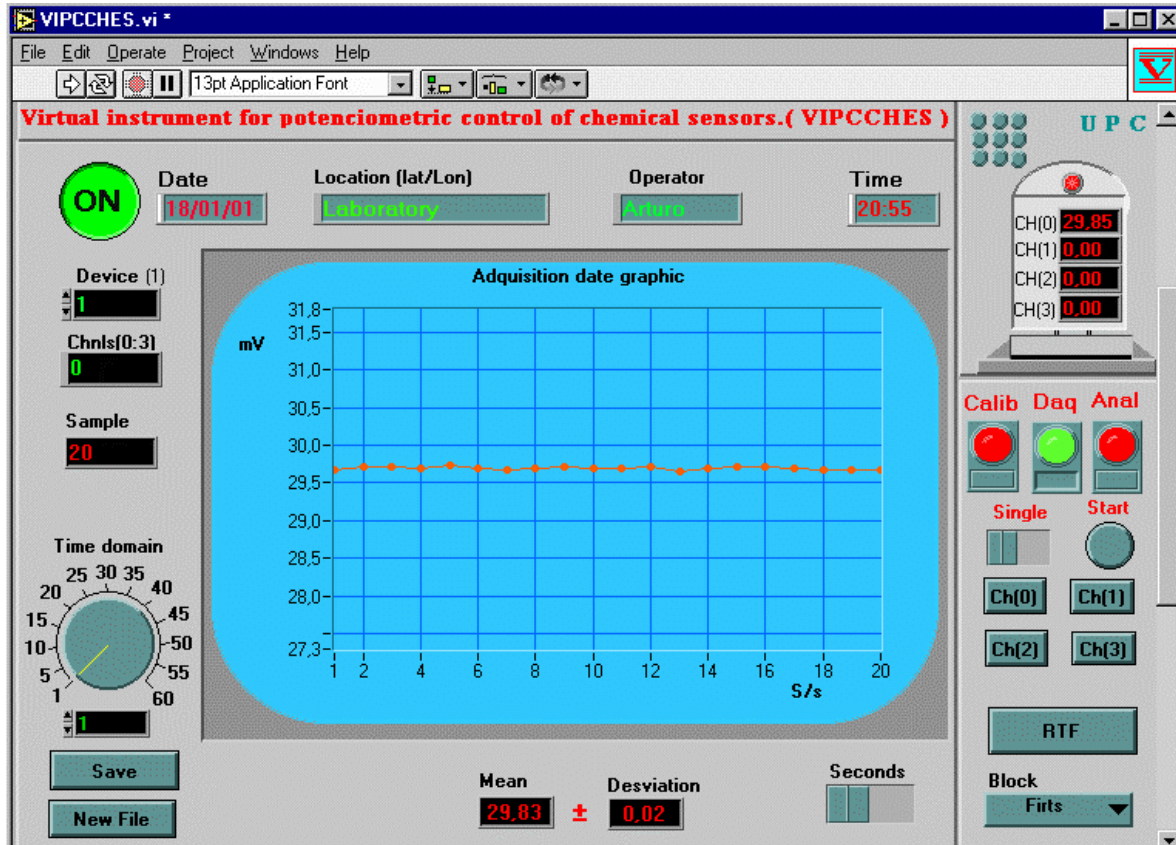


Fig. 6.12.0. Adquisición de datos en el modo “single” para el electrodo (E02Cu) selectivo al catión cobre(II) sumergido en una disolución de nitrato de cobre(II) 7.0×10^{-4} M.

6.5.1.3. Análisis de catión cobre(II) (modo “single”)

El electrodo (E02Cu) fue sumergido en el vaso de muestra conteniendo una disolución de cobre(II) de concentración de 7.0×10^{-4} M. A continuación se programa el sistema para la adquisición de su señal para 20 medidas. A su término, automáticamente compara el valor promedio (-29.83 mV) obtenido con su curva de calibración. Ver figura siguiente:

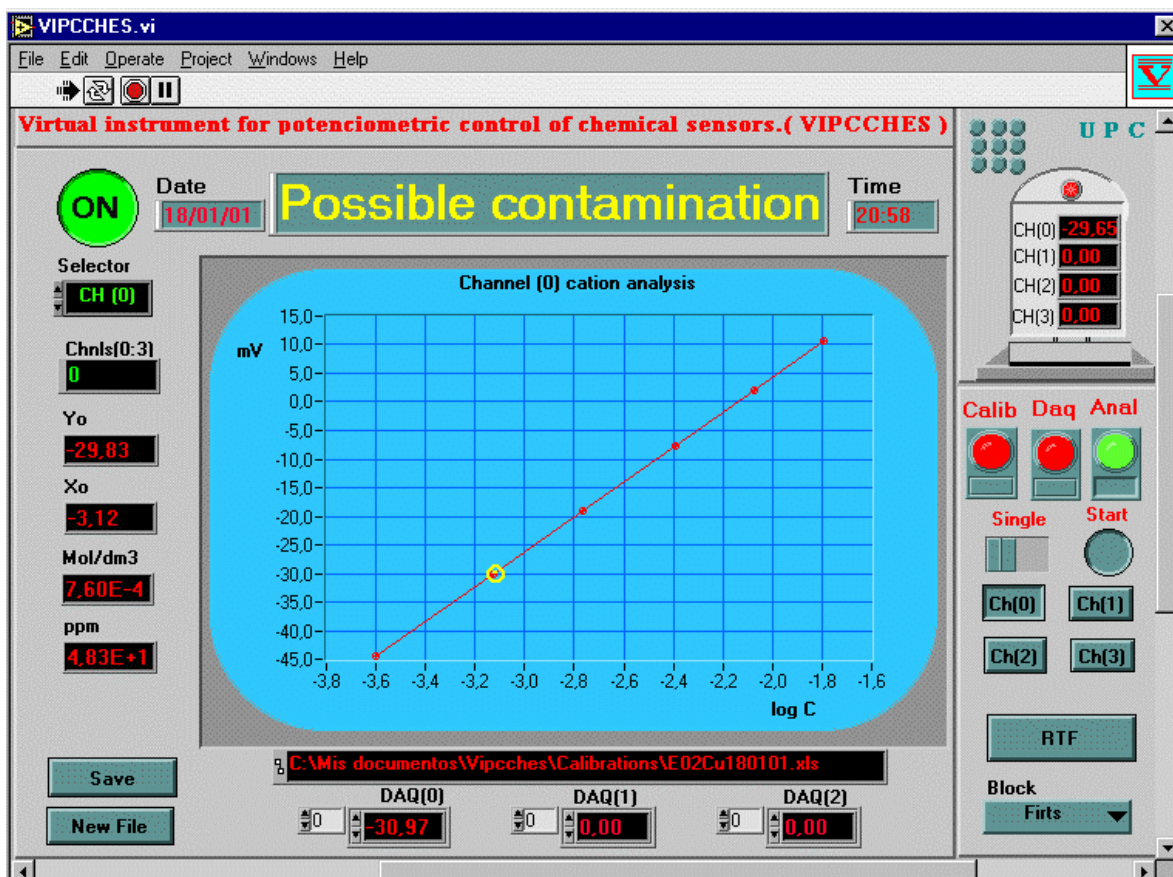


Fig. 6.13.0. Resultados de los análisis de una muestra conteniendo cobre(II) a una concentración de 7.0×10^{-4} M determinado con el sistema integrado.

En la figura anterior, se observan los valores determinados por el sistema integrado en el análisis del catión de cobre(II). En ella, se puede encontrar a la derecha, la señal promedio obtenida del analito ($Y_o = -29.83$ mV), el valor de Log C ($X_o = -3.12$), la concentración determinada de 7.6×10^{-4} mol/dm³ y su correspondiente valor de 48.3 ppm.

El valor obtenido en el pH/mVmetro Crison del electrodo E02Cu y ER-01 en la misma disolución muestra del catión (7×10^{-4} M) una vez estable fue de -30.1 mV. Este valor se interceptó con su curva de calibración (gráfica 6.11.0) de electrodo determinando un Log C de -3.13 que corresponde a una concentración de 7.9×10^{-4} M y 50.5 ppm.

Los resultados obtenidos en las funciones de Calibración, Adquisición de datos y Análisis en sus dos modos funcionales “single y “array” se guardan en archivos con extensión xls que pertenece a una hoja Excel. En el diseño del sistema VIPCCHEs se ha considerado que las hojas Excel deben llevar datos de cabecera a fin de identificar las hojas en la comunicación documentada vía Internet. Estos datos son: La función (calibración, adquisición de datos ó análisis), la nomenclatura del electrodo y el tipo de catión, canal de entrada empleado, el nombre del operario, el lugar que corresponde a la toma de muestra descrito ó en grados, minutos y segundos leídos con la ayuda de un instrumento Global Position System (GPS), la fecha, valores que corresponde a Log C o número de medidas, valores de potencial en milivoltios, promedio de los valores y su desviación estándar la hora de la realización del o los ensayos la concentración determinada en Mol/dm³ y en ppm según sea el caso funcional. Dos ejemplos se muestran en las figuras siguientes:

	A	B	C	D	E	F
1	Calibration Electrodes single Mode					
2						
3	Date :	18/01/01	Time :	20:43	Operator :	Arturo
4						
5	Moles/dm3 :	0,1	Vol. (ml) :	10		
6						
7	log C	CH(O)Cu01				
8						
9		0	-66,482			
10		-3,603	-44,144			
11		-3,128	-29,631			
12		-2,764	-19,631			
13		-2,39	-8,921			
14		-2,072	2,152			
15		-1,792	11,562			
16						
17						

Fig. 6.14.0. Ejemplo de datos guardados y generados automáticamente en una hoja Excel que corresponde a la curva de calibración en el modo “single” para el electrodo (E02Cu).

En la parte superior del segmento de la hoja Excel se encuentran los datos de cabecera, como la fecha, el operador, la hora, la concentración de la disolución estándar, el volumen del medio y los datos de la calibración en el eje de la abscisa (log C) y la diferencia de potencial determinada a cada concentración.

	A	B	C	D	E	F
1	Analysis cation		Location : Lab-Quim-Planta 4			
2						
3	Date :	18/01/01	Time :	21:08	Operator :	Arturo
4						
5	File :	\\E02Cu180101.xls	Sample :	20		
6						
7	Mean(Yo):	-29,83				
8	LogC(Xo):	-3,12				
9	C (Moles/dm ³)	7,60E-04				
10	C(ppm):	48,3				
11						
12	Condition:	Possible contamination				
13						

Fig. 6.15.0. Datos guardados y generados automáticamente en una hoja Excel que corresponde al análisis del catión cobre(II) y comparado con la respectiva curva de calibración en el modo “single” para el electrodo (E02Cu).

Es esta hoja solamente se encuentra el resumen de los datos del análisis. La función realizada, el lugar, fecha, hora, operador, archivo al cual pertenece la curva de calibración, el numero de medidas realizadas para obtener el promedio, el promedio, el logaritmo de la concentración calculada, la concentración calculada en moles/dm³ y en ppm, y por último, indica una posible contaminación del lugar donde se tomó la muestra.

6.6.0.0. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

En este capítulo se ha logrado poner en marcha el SIMA, especificando el procedimiento de rutina que el usuario debe seguir para instalar el sistema, ejecutar las diversas funciones principales y auxiliares que ofrece el diseño del sistema VIPCHES

mediante los procedimientos que se establecen en el protocolo normalizado de trabajo (PNT-SIMA).

La evaluación realizada con el sistema SIMA en las funciones de calibración, adquisición de datos y análisis, nos permite validar el sistema SIMA frente al pH/mVmetro comercial marca Crison modelo GLP 22, alcanzando una similitud en la precisión de los valores de potencial registrados.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas.

7.1.0.0. CONCLUSIONES

En la presente memoria se ha desarrollado un Sistema Integrado para Monitorización **in situ** de metales pesados, mediante sensores químicos “thick film” selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) (de configuración plana miniaturizada).

Los resultados obtenidos han permitido llegar a las siguientes conclusiones relacionadas con:

7.1.1.0. DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS.

1. Los electrodos de configuración convencional selectivos a los cationes de cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) (de punta reemplazable sobre sustrato de cobre), fabricados y evaluados en la primera etapa del estudio, presentaron características de respuesta similares comparados con electrodos elaborados de manera similar por Lima (38), quien usó como sustrato una resina con base de plata.

2. Se desarrollaron nuevos sensores químicos selectivos a los cationes cobre(II), cadmio(II) y plomo(II), de configuración plana, utilizando tecnología “thick film”. Para ello se estableció un procedimiento de fabricación mediante la técnica de moldeo (“casting”), de forma que se obtuvieron unos electrodos miniaturizados (4 mm de diámetro por 35 mm de altura), soportados en fibra de vidrio, robustos, prácticos y con un coste económico estimado entre 400 y 500 pesetas por unidad de electrodo fabricado.

3. Las características de respuesta de los electrodos de configuración plana desarrollados, son similares a las de los electrodos convencionales, excepto en sus tiempos de respuesta, que son mucho mejores.

4. Se fabricaron electrodos de referencia planos usando una adaptación de la técnica de moldeo para electrodos planos, con características de respuesta aceptables para trabajar en potenciometría. Una ventaja adicional, es su capacidad para ser reciclados.

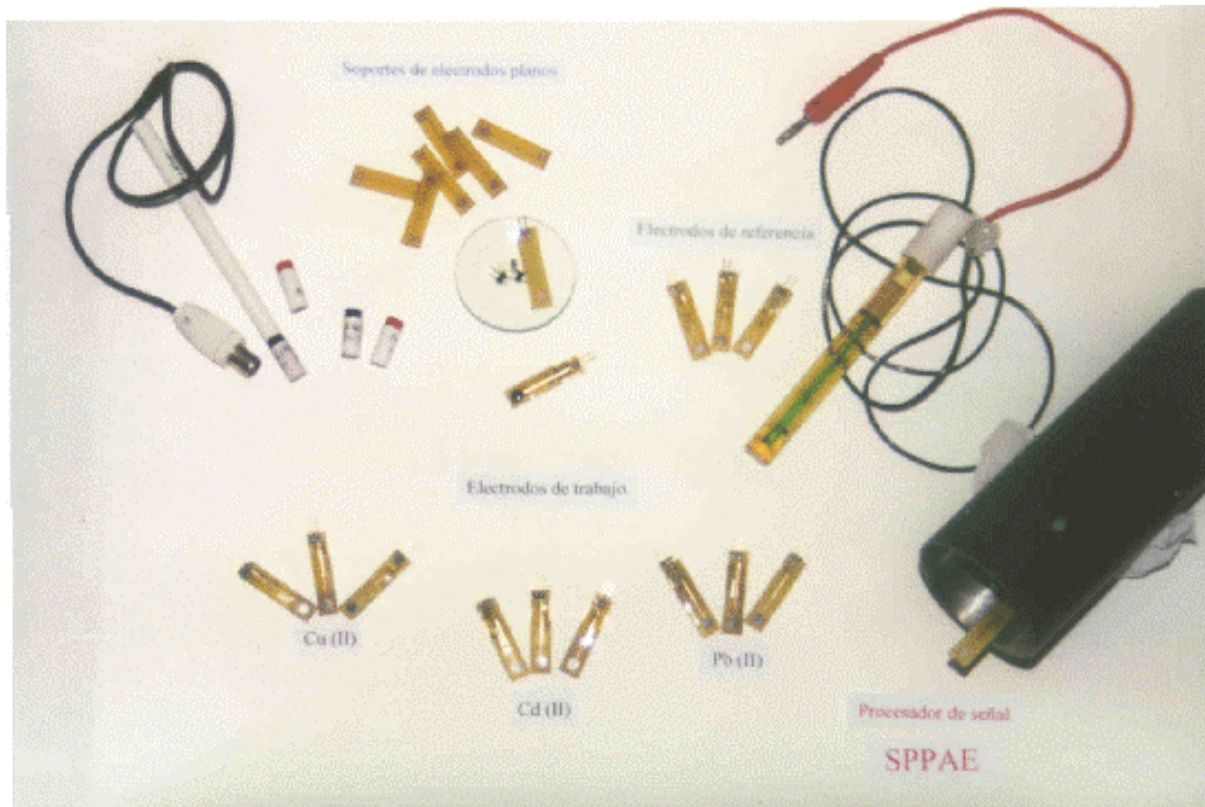


Fig. 7.1.0. Comparación de electrodos convencionales (de trabajo y de referencia) respecto a los nuevos electrodos de configuración plana.

7.1.2.0. DESARROLLO DEL PROGRAMA VIPCCHES.

5. El programa de instrumentación virtual para el control potenciométrico de sensores químicos “VIPCCHES” fue creado en soporte de programación gráfica en entorno LabVIEW versión 5.1.

6. Este programa está capacitado para realizar funciones de calibración de electrodos por los procedimientos de calibración externa continua y discontinua, la adquisición de datos de manera continua que permita realizar seguimientos en el estudio de la estabilidad del potencial y de las dinámicas de respuesta, y el análisis

cuantitativo del contenido de metales pesados en muestras acuosas de manera automática.

7. Las funciones auxiliares permiten salvar la información directamente en hojas Excel con datos de cabecera (hora, fecha, operador, catión, número de medidas, la concentración en moles/dm³ y ppm, etc.), ajustes de la recta de calibración de electrodos y re-lecturas de los archivos salvados mostrando los resultados de manera gráfica y numérica.

8. El paquete de herramientas “VIPCCHEs”, ocupa un espacio de 10 MBites y se procesa a la velocidad mínima de 100 ms y máximo establecido por el usuario.

7.1.3.0. DESARROLLO DEL PROCESADOR DE SEÑAL (SPPAE).

9. El procesador de señal de electrodos “array” planos “SPPAE” está diseñado con filosofía de expansión para incrementar el número de canales de entrada. Así, aunque el presente Bus de alimentación solamente esta capacitado para cinco unidades modulares, su re-diseño permitiría la extensión hasta 16 canales (sujetos a las características técnicas de la tarjeta de adquisición de datos de tipo PCMIA de la National Instruments) (fig.7.1.0. ó 7.2.0).

10. Cada unidad modular es un sistema de amplificación y filtrado, constituido por un amplificador instrumental de muy baja impedancia (INA 116 PA) que amplifica las señales analógicas procedentes de los electrodos químicos, con una ganancia de 10 unidades y lleva un filtro anti-aliasing para una frecuencia de corte de 16 Hz.

11. El SPPAE se soporta de forma vertical insertado en un vaso de muestra de material de metacrilato que está a su vez soportado en un agitador magnético portátil de polipropileno de diseño exclusivo, que permite la homogeneización de la muestra.

7.1.4.0. INSTALACIÓN Y EVALUACIÓN DEL SISTEMA INTEGRADO PARA MONITORIZACIÓN AMBIENTAL (SIMA).

12. La integración de los distintos elementos desarrollados (electrodos planos, programa VIPCCHES y el procesador de señal SPPAE) ha llevado a la obtención del Sistema integrado para Monitorización Ambiental (“SIMA”), que tiene un alto grado de definición y permite al usuario ajustar los ensayos analíticos en cada momento según las necesidades experimentales.

13. El sistema de instrumentación electroanalítica es portátil, ligero, práctico, versátil y de fácil manejo operativo, diseñado para medidas potenciométricas de sensores químicos en el laboratorio y preferentemente en el campo. Su uso no es exclusivo para un tipo de usuario (especialista o no especialista), y se encuentra totalmente automatizado permitiendo realizar los análisis potenciométricos de manera rápida y segura.

14. El coste económico del instrumento SIMA no supera el millón cuatrocientos mil pesetas, que incluye la computadora, tarjeta de adquisición de datos, el programa de LabVIEW con el paquete VIPCCHES, gastos de taller mecánico, elaboración de placas, etc.

Especificaciones técnicas del SIMA.

Escalas de medida	:	Configurable [± 100 mV y ± 10000 mV]
Resolución	:	Configurable [0.003 mV y 0.15 mV]
Deriva térmica	:	0,0004 mV /°C.
Voltaje de sobre protección		
	Off :	± 25 V.
	On :	± 15 V
Entradas	:	01 electrodo de referencia. 03 electrodos indicadores. 01 electrodo auxiliar.
Condiciones de trabajo	:	- 40 °C hasta 85 °C .

Peso : 4.0 Kg.

7.2.0.0. PERSPECTIVAS.

Algunos trabajos de interés en el futuro podrían ser:

1. Validar el sistema SIMA para análisis “in situ” de muestras reales.
2. Adaptar el sistema SIMA para análisis “on-line”, modificando el soporte de electrodos en el “SPPAE” para líneas de flujo de procesos industriales o sistemas experimentales de investigación científica o tecnológica en la industria o el laboratorio.
3. El sistema SIMA se puede adaptar para la determinación de gases tóxicos obteniendo datos analíticos procedentes de sensores químicos para gases e incorporando un ventilador de extracción, un filtro para sólidos en suspensión y una celda analítica especial para gases.
4. Elaborar electrodos de configuración plana para pH y temperatura para ofrecer una mayor funcionalidad del sistema de instrumentación y poder efectuar medidas analíticas con registro de temperatura y pH, incorporando en el panel frontal del sistema “VIPCHES” un indicador numérico para el pH y la temperatura y sus respectivas Sub-rutinas en el panel diagrama, además de extender los canales de entrada en el “hardware” del sistema “SPPAE”.
4. Construir una subrutina E-Mail con soporte de LabVIEW, que de manera automática permita enviar los resultados documentados de las diferentes funciones, vía Internet o Fax.

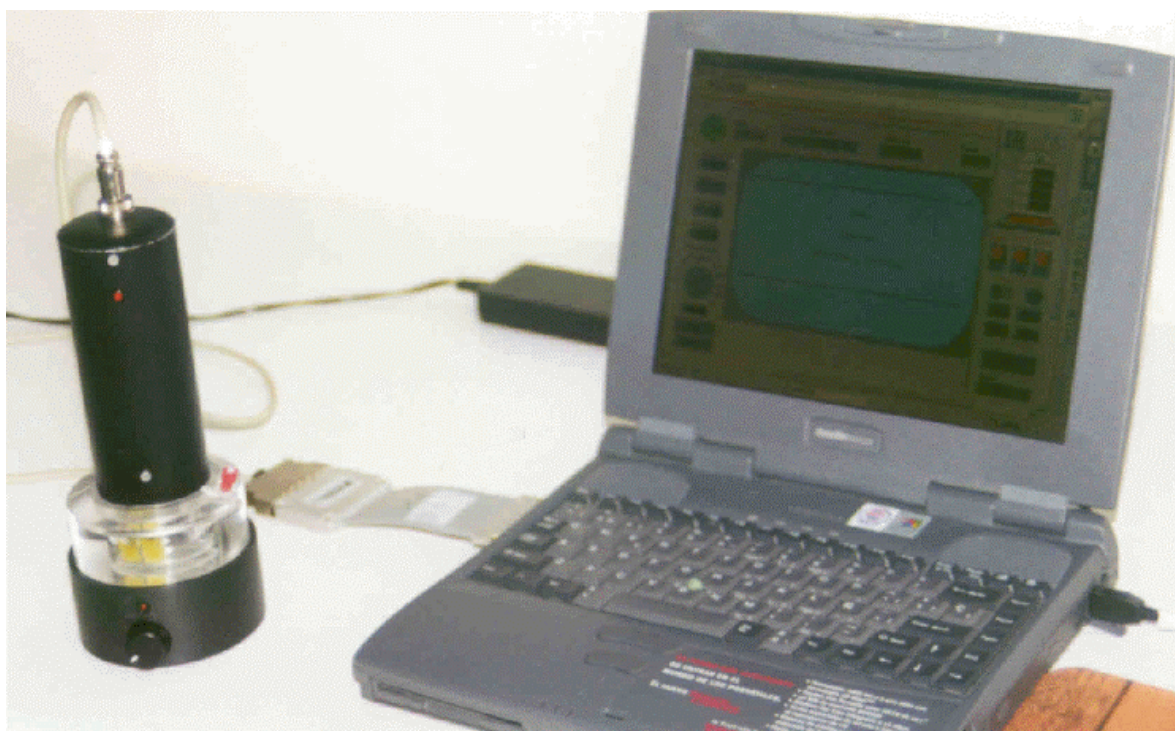


Fig. 7.2.0. Sistema Integrado para la Monitorización "in situ" de metales pesados (SIMA).

Referencias Bibliográficas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Doménech X. *Química del suelo. El impacto de los contaminantes*. Edit. Niraguano S. A. Madrid, 1995.
2. Nriagu J. *Toxic metals in the atmosphere*. Edit by John Wile & Sons. N.Y. 1986.
3. Casas J. M^a. *Contaminación por metales pesados*. Editado en la UPC – 1998.
4. ITSEMAP ambiental. *Manual de contaminación ambiental*. Edit. MAPFRE S.A. Madrid 1994.
5. Delgado F. y otros. *Legislación del medio ambiente*. Edit. Tecnos S.A. 3ra edición, España 1997.
6. Guía ambiental de la UPC. *Medi ambient i tecnologia-* ediciones UPC – 1998.
7. Persaud K y otros. *A smart gas sensor for monitoring environmental changes in closed systems: results from the MIR space station*. Sensors and Actuators B 55, 1999, 118-126.
8. Madou M. J. y Morrinson. S.R. *Chemical Sensing with Solid State services*. Academic Press USA 1989.
9. Liu. J.H. y otros. *Study othick film pH sensors*. Sensors and actuadors B, 13-14 (1993) 556-567.
10. Lambrechts M. *Biosensors macrochemical devices*. IOP Publishing. Great Britain 1992.
11. Lázaro A. *LabVIEW- Programación gráfica para el control de instrumentación*. Editorial Paraninfo, Madrid 1996.
12. Orion Research, Inc. *Sensing the future*. Manual of products. USA 1998.
13. National Instruments. *G Programming. Reference Manual*. Printed Texas - USA 1998.
14. National instruments. *Function and VI. Reference Manual*. Printed Texas - USA 1998.
15. National instruments. *Data Acquisition. Basics Manual*. Printed Texas -USA. 1998.
16. National instruments. *User Manual*. Printed Texas - USA. 1998.

17. Box G., Hunter W. y Hunter J. *Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos*. Editorial Reverte S.A., España 1989.
18. Lothar S. *Estadística Aplicada*. Edit Labor S.A., España 1978.
19. Catalogo. *Measurement and Automation* - National instruments, 1999.
20. Catalogo. *Measurement and automation* - National instruments, 2000.
21. Orion. *Manual de productos de laboratorio y electroquímica*. Orion Research, Inc. USA 1999.
22. Ollero C. y Fernández E. *Control e instrumentación de procesos químicos*. Edit. Síntesis S.A., España 1997.
23. Massons J., Ruiz X. y Díaz F. *Métodos y prácticas de cálculo numérico. Ejercicios resueltos con ordenador*. Promociones y Publicaciones Universitarias S.A., Barcelona 1991.
24. Koryta J. *Theory and applications of ion-selective electrodes*. Analytica Chimica Acta, 61, 1972.
25. Manual. *DAQCard E Series User Manual*. Multifunction I/O Cards for PCMCIA, National Instruments Corporation. USA 1999.
26. Rock P. *Termodinámica Química*. Edit. Vicens- Vives. Primera edición, España 1989.
27. White N. y Turner J. *Thick film sensors: past, present and future*. Measure Science and Technology , 8 (1997) 1-20.
28. Cattrall R. W. *Chemical sensors*. Edit. Oxford Science Publications, Oxford 1997.
29. Lorenzo L. *Los electrodos selectivos en el análisis de aguas, Gestión y Promoción*. Editorial, S.A. Barcelona 1996.
30. Galan C. *Desarrollo de sensores químicos y biosensores por tecnología thick film*. Tesis doctoral. UAB. 1996.
31. Hauptmann P. *Sensors, Principles & Applications*. Great Britain, 1991.
32. Cranny A. W. J. y Atkinson J.K. *Thick film silver-silver chloride reference electrode*. Measurements Science and Technology. 9, 1998 1557-1565.
33. Curtis D. Johnson. *Process control instrumentation technology*. Fifth edition. Prentice – Hall International, Inc. New Jersey 1997.
34. Pallàs A. Ramón. *Sensores y acondicionadores de señal*. 2da edición, Edit. Marcombo, S. A. España- 1994.

35. Van deer Linden y Heijne G.J.M. *The formation of mixed copper(II) sulfide-silver(I) Sulfide membranes por copper(II) - Selective electrodes*. Analytica Chimica Acta, 89, 1977, 287-296.
36. Czaban J.D. end Resnick G.A. *Analytica Chimica Acta*, 45, 1973, 471.
37. Heijne, G.J.M., Van deer Linden y Den Boef G. *Analytica Chimica Acta*, 100, 1978, 193-205.
38. Lima, J.L.F.C. *Eléctrodos selectivos de iones com suporte de resina conductora*. Centro de Investigaçao em Química, Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, Porto1985.
39. Hansen E.H.end Ruzicka J. *Analytica Chimica Acta*, 72, 1974, 365.
40. Coughlin R.F. y Driscoll F.F. *Amplificadores operacionales y circuitos integrados lineales*. 4ta edición Edit. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., México 1993
41. CSIC/CDTI. *Introducción a los sensores*. Madrid, 1987.
42. Analog Devices Inc. *Data Acquisition Handbook* , USA 1984.
43. Burr-Brown IC., *Data Book - Linear Products*, USA 1984.
44. Analog Devices Inc., Reference Manual, Printed in USA 1994.
45. Diotronic S.A.; *Catálogo general - Componentes electrónicos* , 1ra Edición Zasoram S.L, España. Dic 1999.
46. Galán C.A., Muñoz J. Dominguez C., García-Raurich J., y Alegret S. *Thick film glucose biosensor in a three electrode configuration*. Química Analítica, 18, suppl 1, 1999, 152-154.
47. Valdés. E.E., Muños F.J. y Dominguez C. *Study of ISFET signal drift by means of virtual instrumentation*. Química Analítica, 18, suppl 1, 1999, 134-135.
48. Ives J.G. y Janz G. *Reference electrodes. Theory and Practice*. Second Printing, Academic press. U.S.A. 1969.
49. Bakker Eric. *Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier based cation selective electrodes*. Anal Chem. 1997, 69. 1061-1069
50. Miller Lewis. *Thick film technology and chip joining*. Gordon and Breach, U.S.A. 1972.
51. Hansen E. H., C.G. Lamm y Ruzicka J. *Selectrode - The universal ion-selective solid-state electrode. Part II. Comparison of copper(II) electrodes in metal buffers and compleximetric titrations*. Analytica Chimica Acta, 59, 1972.

52. Pick J., Tóth K. Y Pungor E. *A new heterogeneous solid-state copper(II)-selective electrode*. Analytica Chimica Acta, 61, 1972.
53. Pick J., Tóth K. Y Pungor E. *Electrochemical study of a heterogeneous copper(II)-selective electrode; study of selectivity and potencial stability*. Analytica Chimica Acta, 65, 1973, 240-244.
54. Van deer Linden y Heijne G.J.M. *The formation of mixed copper(II) sulfide - silver(I) Sulfide membranes por copper(II) - Selective electrodes. Part II - Relation between structure and electrochemical behaviour of the electroactive material*. Analytica Chimica Acta 93, 1977, 99-110.
55. Van deer Linden y Heijne G.J.M. *The formation of mixed copper(II) sulfide-silver(I) Sulfide membranes por copper(II)-Selective electrodes. Part III The electrode response in the presence of complexing agents*. Analytical Chimica Acta, 96, 1978, 13-22.
56. Van deer Linden y Heijne G:J. M.. *The formation of mixed copper(II) sulfide-silver(I) Sulfide membranes por copper(II)-Selective electrodes. Part IV. Selectivity coefficients and compleximetric titrations*. Analytical Chemical Acta 98, 1978, 221-226.
57. Evans Alun. *Potenciometry and ion selective electrodes*. Published by John Wiley & Sons. Great Britain 1987.
58. Florido A., Lima J.L.F.C., Machado A, Alegret S. Y Paulis J.M. *Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy*. Química Analítica, 1985. Vol. 4, núm. 2, pp 145-158.
59. Florido A., Figuerola E., Aguilar M., Alegret S. Y De Pablo J. *Sequential flow-injection determination of cyanide and weak metal-cyanide complexes with flow-through heterogeneous membrane electrodes*. Analytica Chimica Acta, 215, 1988, 283-288.
60. Florido A., Alegret S., Lima J.L.F.C., y Machado A. *Iodide and bromide selective electrodes with epoxy based heterogeneous membranes*. Química Analítica, 1987 Vol. 6, núm. 4 pp. 418-426.
61. Cai X., Glidle A. y Cooper J. *Miniaturized elctroanalytical sensor systems in micromachined structures*. Electroanalysis 2000, 12, N° 9, 631-639.
62. Taillefert M., Luther G., y Nuzzio D. *The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems*. Electroanalysis 2000, 12, N° 9. 401-412.
63. Taner A. H. Y Brignell J.E. *Virtual instruments and intelligent sensors*. Sensors and actuadors A 61, 1997, 427-430.

64. Changting W. Y Gao R. *A virtual instrumentation system for integrated bearing condition monitoring*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol 49 N° 2 April 2000, 325-332.
65. Hansen E. H., Lamm G.G. end Ruzicka J. *Analytica Chimica Acta*, 59, 403, 1972.
66. Van deer Meer J.M., den Boef G., Van Der Linden W.E. *Analytica Chimica Acta*, 85, 317, 1976.
67. Czaban J.D. y Rechnitz G.A.. *Solid state ion- selective microelectrodes for heavy metals and halides*, *Analytical chemistry*. Vol. 45, N° 3, March, 1973.
68. CIBA.. *Resina multipropósito*. Publicación T 163 España, Febrero 1998.
69. Epoxy Technology Inc. Epo-tek E 410, USA, 1996.
70. Ruger P., Bilitewski U. y Schmid R.D. *Glucose and ethanol biosensors based on thick film technology*. *Sensors and actuators B*, 4 1991, 267-271.
71. Lambrechts M, Sansen W., Suls J. y Paszczynski S. *Thick film voltammetric sensors based on ruthenium dioxide*. *Sensors and actuators*, 13, 1988, 287-292.
72. Achim Walter Hassel y otros.. *An agar-based silver-silver chloride reference electrode for use in micro –electrochemistry*. *Electrochemistry Communications* 1, 1999, 180-183.
73. Hiroaki Suzuki y otros. *Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor*. *Analytical Chemistry*, 71, 1999, 5069-5075.
74. Ruger, U. y otros. *Miniaturized disposable biosensors*. *Sensors and actuators B*, 7, 1992, 351-355.
75. T. Schalkhammer y otros. *Electrochemical glucose sensors on permselective non-conducting substituted pyrrole polymers*. *Sensors and actuators B*, 4, 1991, 273-281.
76. IUPAC; Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature. *Recommendations for Nomenclature of ion selective electrodes*. *Pure Application Chemistry*, 48, N° 1, 1976.
77. Mascini M. y Liberti Arnaldo. *Preparation and analytical evaluation of a new Lead (II) heterogeneous membrane electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 60, 1972. 405-412.
78. Aguilar M, Cortina J.L., Martinez M. y Miralles N. *Tablas de constantes de equilibrio*. ETSEIB. UPC 1996.

79. González C. José. *Circuitos impresos Teoría, Diseño y Montaje*. Edit. Paraninfo. Madrid 1997.
80. Rudolf F. Graf. *Circuitos amplificadores*. Edit. Paraninfo, Madrid 1999.
81. Pallàs Ramón. *Adquisición y distribución de señales*. Marcombo, S.A., Barcelona 1993.
82. TOSHIBA - Satellite. *Manual del usuario*. - Modelo Serie 2100CDS. 1999.
83. Norton N. Harry. *Sensores y Analizadores*. Edit. Gustavo Gili, S.A. España 1982.
84. Currel Grahan. *Instrumentation Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley and Sons.- Great Britain -1987.
85. 86. Skoog D.A y West D.M. *Análisis instrumental*. Edit. Interamericana, México 1984.
87. Mazda F.F. *Electronic instruments & measurement techniques*. Publishes for the University of Cambridg, USA 1987.
88. Silverman G. Silver H. *Modern instrumentation: A Computer Approach*. Printed in the UK by J. W. Arrowsmith Ltd, Bristol 1995.

Anexos.

