



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE BIOELECTRÓNICA

Desarrollo de un sistema electroquímico integral de laboratorio para
sensores químicos

Tesis que presenta

Ismael Gabriel Cosme Cisneros

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Ingeniería Eléctrica

Director de la Tesis: Dr. Juan Manuel Gutiérrez Salgado

México D.F.

Mayo 2015

A mi Madre y Hermanos

Por su apoyo incondicional.

A mi Padre

En su memoria.

A Cotzareli

Porque un día coincidimos.

Agradecimientos

A Dios por todas las bendiciones que me ha dado.

A mis papás por su comprensión y apoyo. Mamá gracias por tu esfuerzo durante todo este tiempo, eres ejemplo de lucha. Papá a pesar del poco tiempo que estuviste con nosotros fuiste padre y maestro. Este logro también es de ustedes.

A mis hermanos, Tere, Claudia, Alfonso y Uriel, por su apoyo, regaños, consejos y palabras de aliento.

A Cotzareli, porque un día coincidimos y partir de entonces me has acompañado. Gracias amor por tu apoyo y consejos.

A mi asesor, Dr. Juan Manuel Gutiérrez Salgado, por su paciencia y valiosa lección.

Al Dr. Roberto Muñoz por hacer posible el Laboratorio 11.

A mis compañeros de laboratorio por hacer ameno el trabajo, a Diana y Anais por su apoyo.

A mis compañeros de generación, ¿la peor?, porque sin sus irreverencias la estancia en el CINVESTAV no habría sido tan divertida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Contenido

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vii
Resumen	1
Abstract	3
Capítulo I Introducción	5
1.1 Antecedentes y Estado del Arte	5
1.2 Planteamiento del Problema.....	13
1.3 Objetivos.....	14
1.3.1 Objetivo General	14
1.3.2 Objetivos Específicos.....	14
1.4 Estructura de la Tesis	15
Capítulo II Marco Teórico.....	17
2.1 Celdas electroquímicas	17
2.2 Técnicas electroquímicas	21

2.3	Potenciometría.....	22
2.3.1	Sensores potenciométricos	25
2.4	Voltamperometría	31
2.4.1	Voltamperometría Lineal	34
2.4.2	Voltamperometría Cíclica	35
2.4.3	Voltamperometría de Onda Cuadrada	37
2.4.4	Voltamperometría Diferencial de Pulsos	38
Capítulo III	Desarrollo	41
3.1	Solución Propuesta.....	41
3.2	Desarrollo del Sistema Electroquímico Integral	43
3.2.1	Interfaz de Usuario	43
3.2.2	Sistema Potenciométrico.....	46
3.2.3	Sistema Voltamperométrico	48
3.2.4	Fuente de Alimentación.....	56
3.3	Generalidades	57
Capítulo IV	Resultados y Discusión	59

4.1 Sistema Potenciométrico	59
4.2 Sistema Voltamperométrico.....	63
4.2.1 Evaluación del sistema voltamperométrico	68
Capítulo V Conclusiones y Perspectivas.....	75
Referencias	79
Apéndice A. Diagramas Eléctricos y PCBs.....	I
Apéndice B. Programa en LabVIEW.....	VII
Anexo	XIII

Índice de figuras

Figura 1	Número de publicaciones de los últimos cinco años	6
Figura 2	Celda para realizar medidas de potencial utilizando un ISE	7
Figura 3	Celda electroquímica de tres electrodos para voltamperometría	8
Figura 4	Celda Galvánica	18
Figura 5	Celda Electrolítica	19
Figura 6	Celda electroquímica de tres electrodos	20
Figura 7	Resumen de los métodos electroquímicos comunes	22
Figura 8	Celda para mediciones potenciométricas.....	23
Figura 9	Diagrama de un electrodo de referencia de doble unión.....	24
Figura 10	Respuesta de la membrana potenciométrica ideal	29
Figura 11	Respuesta super-Nernstiana de un ISE	31
Figura 12	Señales voltamperométricas más comunes.....	32
Figura 13	Potenciostato con amplificadores operacionales.	33
Figura 14	Voltamperograma de barrido lineal	34
Figura 15	Voltamperograma cíclico.....	36
Figura 16	Señales de excitación en voltamperometría diferencial	38
Figura 17	Voltamperograma de barrido diferencial de pulsos	39

Figura 18 Sistema Electroquímico Integral propuesto.....	42
Figura 19 Interfaz de usuario.....	45
Figura 20 Interfaz para voltamperometría	46
Figura 21 Módulo de acondicionamiento de señales potenciométricas	47
Figura 22 Sistema de voltamperometría	48
Figura 23 Circuito de salida analógica de los dispositivos de la Serie M	49
Figura 24 Controles para el pretratamiento	50
Figura 25 Controles para configurar los diferentes barridos.....	51
Figura 26 Circuito del potencióstato	54
Figura 27 Módulo convertidor de corriente a voltaje.....	55
Figura 28 Diagrama a bloques de las entradas analógicas del PXI 6221	56
Figura 29 Sistema Integral de Laboratorio	57
Figura 30 Equipo utilizado para la caracterización del sistema potenciométrico..	59
Figura 31 Calibración del Sistema Potenciométrico	60
Figura 32 Mensaje de calibración del sistema.....	61
Figura 33 Medición de una señal con el sistema potenciométrico.	62
Figura 34. Características de la señal medida con el sistema potenciométrico ...	62
Figura 35 Medición del Barrido Lineal	63
Figura 36 Medición del Barrido Cíclico	64

Figura 37 Medición del Barrido de Onda Cuadrada.	65
Figura 38 Medición del Barrido Diferencial de Pulsos.	66
Figura 39 Repetitividad del sistema	70
Figura 40 Factor de forma para la determinación de repetibilidad.	72
Figura 41 Comparación de las señales obtenidas.....	73
Figura A.1 Modelo de Acoplamiento para señales potenciométricas.	I
Figura A.2 Módulos convertidores de corriente a voltaje.....	II
Figura A.3 PCB del módulo convertidor de corriente a voltaje	II
Figura A.4 Tarjeta principal del sistema	III
Figura A.5 Pines de la tarjeta PXI-6221	IV
Figura A. 6 PCB de la placa principal.....	V
Figura B.1 Diagrama de bloques para generar el Barrido Lineal (LSV)	VII
Figura B.2 Diagrama de bloques para generar el barrido cíclico (CV)	VIII
Figura B.3 Diagrama de bloques para generar la forma de onda cuadrada.....	VIII
Figura B.4 Diagrama de bloques para generar el barrido diferencial de pulso.....	IX
Figura B.5 Configuración de los canales de entrada y salida.....	X
Figura B.6 Diagrama a bloques para calibrar.	XI

Índice de tablas

Tabla 1 Algunas aplicaciones de ISEs	26
Tabla 2 Controles utilizados para la configuración de la señal de barrido.....	52
Tabla 3 Principales parámetros de los diferentes barrido	67
Tabla 4 Composición de los electrodos de trabajo.....	69
Tabla 5 Coeficientes de correlación y factores de forma promedios	74

Resumen

En esta tesis se diseña e implementa un Sistema Electroquímico Integral para sensores electroquímicos potenciométricos y voltamperométricos. El sistema es capaz de adquirir las señales de hasta seis sensores por medio de los 12 módulos de acondicionamiento con los que cuenta, seis para sensores potenciométricos y seis para sensores voltamperométricos, y al sistema PXI formado por el chasis PXI-1033 y la tarjeta de adquisición de bajo costo PXI-6221 de National Instruments.

El diseño del Sistema Electroquímico se divide en cuatro etapas: la interfaz de usuario, en la que se elige el tipo de medida, el sistema de potenciometría, el generador de barridos y los convertidores de corriente a voltaje. Para la primera y tercera etapa se utilizó LabVIEW® como lenguaje de programación, y para la segunda y cuarta etapa se utilizaron amplificadores operacionales de alta precisión y bajo ruido.

Las señales generadas por el sistema desarrollado fueron caracterizadas utilizando un osciloscopio digital y las señales adquiridas en pruebas voltamperométricas comparadas con un sistema comercial obteniendo factores de correlación y factores de forma superiores al 90% lo que indica la exactitud del sistema.

Abstract

This thesis shows the design and implementation of Electrochemical Integrated System for Electrochemical Sensors. The system is able to acquire signals from six sensors through 12 signals conditioning modules, six for potentiometric sensors and six for voltammetric sensors, and a low-cost multifunction M Series data acquisition (DAQ) board PXI-6221 optimized for cost-sensitive applications.

The design of the Electrochemical System is divided into four stages: the graphical user interface (GUI), wherein the measurement type is selected, the system potentiometry, generator sweeps and current to voltage converters. The programming language used for the first and third stages was LabVIEW®, and for the second and fourth stage used operational amplifiers with high precision and low noise.

The signals generated by the developed system were characterized using a digital oscilloscope and voltammetric signals acquired in tests compared to a commercial system obtaining correlation factors and form factors greater than 90% which indicates the accuracy of the system.

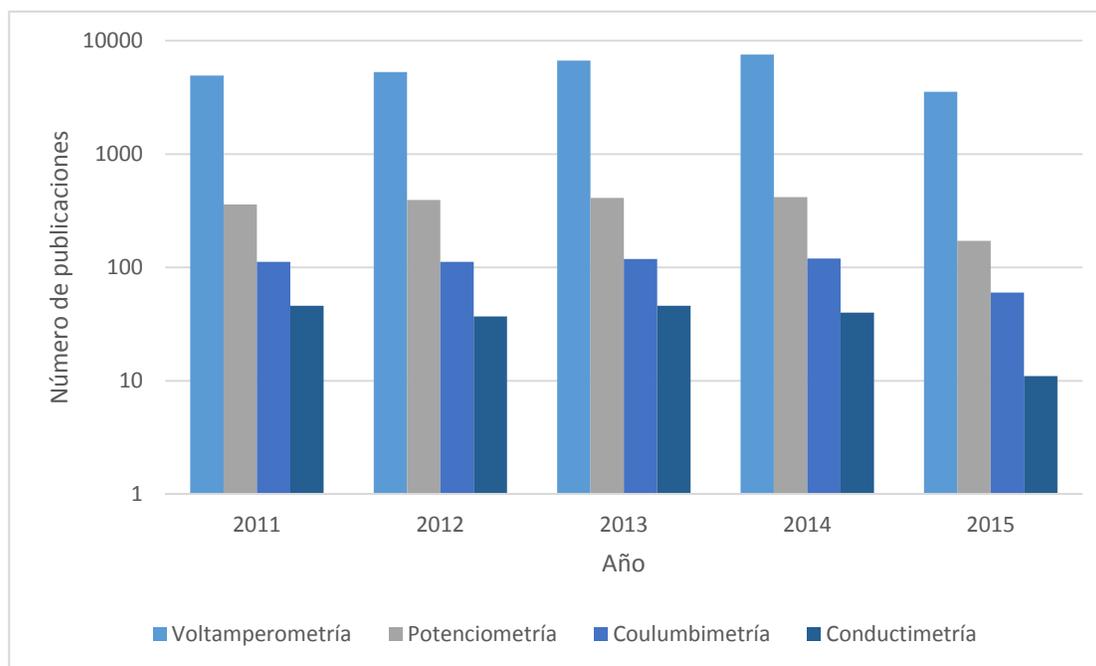
Capítulo I Introducción

1.1 Antecedentes y Estado del Arte

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica, es decir se basan en la medición de magnitudes eléctricas, tales como la corriente, potencial, o la carga y la relación de estos con los parámetros químicos. De forma general, los métodos electroquímicos tienen ciertas ventajas sobre otros tipos de procedimientos como lo son la espectrometría y la cromatografía. En primer lugar, las medidas electroquímicas son a menudo específicas para un estado de oxidación particular de un elemento. Por ejemplo, los métodos electroquímicos hacen posible la determinación de la concentración de cada una de las especies en una mezcla de cerio (III) y cerio (IV), en tanto que el resto de métodos analíticos sólo pueden proporcionar la concentración total de cerio. Una segunda ventaja importante de los métodos electroquímicos es que la instrumentación es relativamente económica [1].

Debido a que las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección excepcionalmente bajos y una abundante información de caracterización, el uso de mediciones eléctricas con fines analíticos ha encontrado una extensa gama de aplicaciones, incluyendo el monitoreo del medio ambiente, el control de calidad industrial y el análisis biomédico [2].

Algunas de las técnicas electroanalíticas son: voltamperometría, potenciometría, coulombimetría y conductimetría. De las cuales las más ampliamente usadas son voltamperometría y potenciometría (Figura 1).



*Figura 1 Número de publicaciones de los últimos cinco años
 Datos tomados de la búsqueda en ScienceDirect de "voltammetry", "potentiometry",
 "conductimetry" y "coulometry".*

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en la medida del potencial de celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables. Desde comienzos del siglo XX, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de puntos finales en los métodos volumétricos de análisis. De origen más reciente son los métodos en los que las concentraciones de los iones se obtienen directamente del potencial de un electrodo selectivo a iones (ISE por sus siglas en inglés). Tales electrodos están relativamente libres de interferencias y proporcionan un medio rápido y conveniente para estimaciones cuantitativas de numerosos aniones y cationes [1].

El potencial del ISE es medido respecto a un electrodo de referencia (RE). Para medir potencial se requiere un voltímetro o potenciómetro con una alta impedancia de entrada debido a la alta impedancia eléctrica de los ISE's

especialmente de los de membrana de vidrio, superior a $10^8 \Omega$ (Figura 2). La impedancia de la celda (Z_{cg}) está determinada por la impedancia de la interface del ISE en serie con la impedancia de la solución entre el ISE y el electrodo de referencia. Si el potenciómetro no tiene una impedancia interna (Z_{int}) lo suficientemente grande, al menos 10 veces la impedancia de la celda, se producen errores notables como consecuencia de la caída de potencial en esta [3].

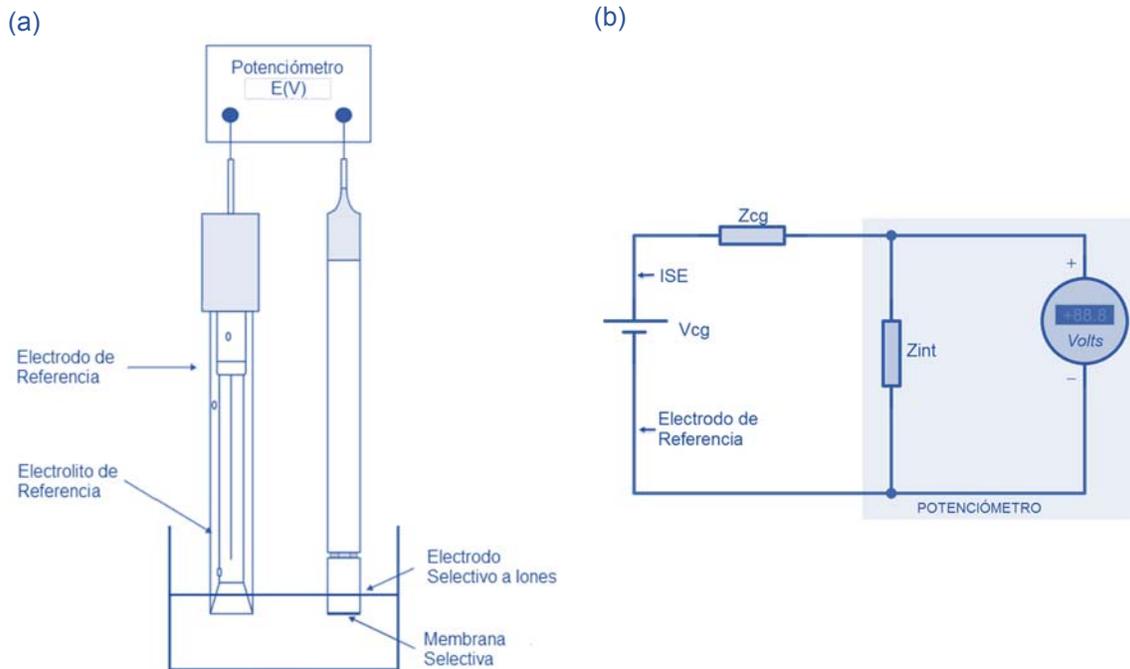


Figura 2 Celda para realizar medidas de potencial utilizando un ISE
 (a) Celda electroquímica, (b) Diagrama eléctrico simplificado del sistema.

Por otra parte, la rama de la electroquímica que ahora llamamos voltamperometría fue desarrollada a partir del descubrimiento de la polarografía en 1922 por el químico checo Jaroslav Heyrovsky, por la que recibió en 1959 el Premio Nobel de Química. Los primeros métodos voltamperométricos experimentaron una serie de dificultades, que los hizo menos que ideales para uso analítico de rutina. Sin embargo, en las décadas de 1960 y 1970 se realizaron importantes avances que aumentaron la sensibilidad y ampliaron el repertorio de métodos analíticos. La

coincidencia de estos avances con el advenimiento de los amplificadores operacionales de bajo costo también facilitó el rápido desarrollo comercial de la instrumentación relativamente barata [4].

El sistema de voltamperometría más sencillo consta de tres electrodos (Figura 3): el contador o electrodo auxiliar (CE), el electrodo de referencia (RE), y el electrodo de trabajo (WE), todos inmerso en un líquido y conectados a un potencióstato. El potencióstato permite mantener estable la distribución de potencial aplicada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El electrodo de referencia debe de colocarse cerca del electrodo de trabajo para minimizar la caída de potencial entre ambos electrodos [5].

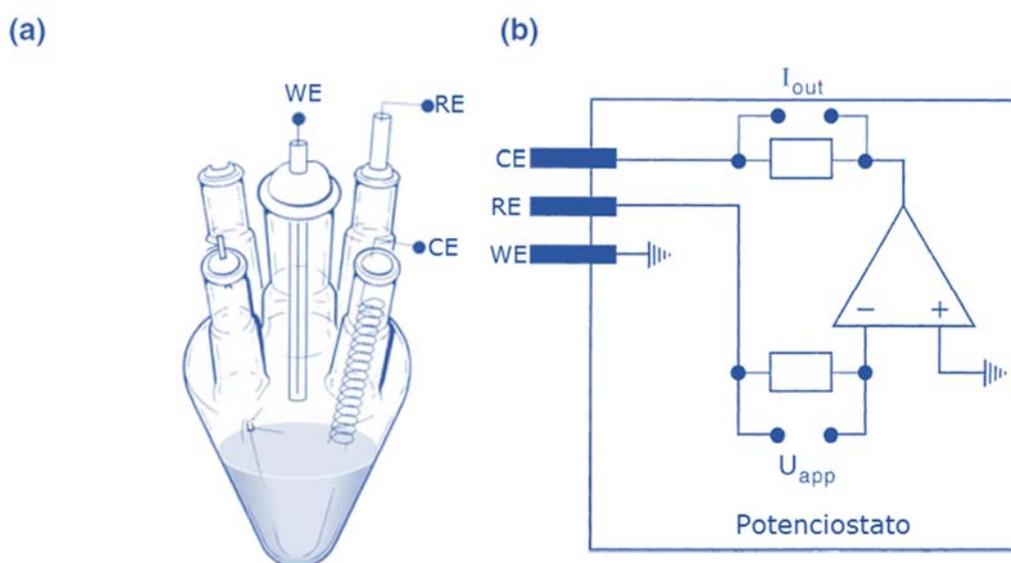


Figura 3 Celda electroquímica de tres electrodos para voltamperometría
(a) Celda electroquímica, (b) Diagrama esquemático del potencióstato [5].

Respecto a los avances instrumentales para las técnicas electroquímicas existen pocos reportes que incluyan características como portabilidad y/o versatilidad. Algunos de los primeros trabajos que pueden asociarse con los inicios de esta vertiente instrumental son:

El desarrollo por parte de M. Nakamura et al. de un instrumento virtual de electroanálisis para voltamperometría de onda cuadrada en el año 2002, donde el analizador se basa en un potencióstato miniatura alimentado por dos baterías de 9V. El programa de control electroquímico fue desarrollado en LabVIEW 5.1™ y es capaz de generar la señal de modulación de onda cuadrada (SW), escanea el potencial del electrodo de trabajo, adquiere la corriente y muestra los resultados en forma de un voltamperograma. El diseño final utiliza una tarjeta de adquisición de datos PCI 6025E [6]. Un año después Nakamura desarrolla una técnica para medir el potencial en nano volts de materiales orgánicos conductores, este sistema emplea un preamplificador de alta impedancia comercial [7].

En 2005 V. Beni et al. [8] desarrollaron un sistema de electroanálisis portátil para la voltamperometría de redisolución de metales. El hardware incluye partes analógicas y digitales alimentadas a partir de dos fuentes de tensión. La parte analógica proporciona control potencióstático de la señal de estimulación aplicada (la forma de onda voltamperométrica) y la medición de la corriente. La parte digital, que consiste en un microcontrolador ADuC812 (Analog Devices) y una interfaz digital para el control de hardware proporciona la conexión a un PC a través del puerto de comunicaciones RS232. Además, se genera la forma de onda voltamperométrica aplicada a la celda a través del convertidor digital a analógico (DAC) y recoge la señal experimental a través del convertidor analógico digital (ADC). Tanto el DAC y el ADC están contenidos dentro del microprocesador ADuC812. La parte digital del instrumento también lleva a cabo el tratamiento preliminar de datos para la auto-calibración. El sistema incluye el microcontrolador

y el software necesario para controlar, procesar y analizar las señales electroquímicas.

Otro instrumento electroquímico basado en un microcontrolador fue desarrollado en 2007 por K. Christidis et al. [9] para la realización *in situ* de mediciones voltamperométricas con el objetivo de determinar metales pesados en el suelo. El sistema genera la señal de excitación en forma binaria y es convertida a su forma analógica a través DAC del microcontrolador. Esta señal es aplicada al electrodo de referencia y al electrodo auxiliar a través de un potenciostato. La corriente del electrodo de trabajo es convertida a voltaje, digitalizada con el ADC de 16 bits del microcontrolador y almacenada en la memoria para su procesamiento posterior. Ese mismo año P. A Serra et al. desarrollaron un sistema de telemetría para aplicaciones de sensores amperométricos. Este sistema consta de un potenciostato-convertidor I/V miniatura de una sola entrada, un microcontrolador, un transmisor de señal y una fuente de alimentación estabilizada. La corriente se convierte en un valor digital por medio del convertidor analógico digital integrado en el microcontrolador. Los datos digitales se envían a un ordenador personal mediante un transmisor de amplitud modulada a una frecuencia de 433,92 MHz con un intervalo lineal de hasta 30 m. El receptor de radio está conectado a un PC a través del puerto USB. Software personalizado desarrollado, escrito en C y Basic, permite que el PC grabe, trace y gestione los datos recibidos [10]. Este sistema fue modificado para lograr un sistema de telemetría bidireccional y completamente automatizado en el 2007 [11]. A finales de 2007 se presenta el diseño, la construcción y la evaluación preliminar de un instrumento miniaturizado de electroquímica basado en un microcontrolador Zilog Encore F082A [12].

También en el año 2007 en la República de Corea Yoon et al. construyeron una sonda miniaturizada a partir de un electrodo de oro de tamaño nanométrico y un potenciómetro de alta impedancia de entrada utilizando un amplificador

operacional con ultra-alta resistencia de entrada (LMC6001AIN, National Semiconductor; fuga de corriente de entrada ≤ 10 fA a 25 °C) para reducir la corriente electroquímica y el gradiente de concentración de electrolito cerca de la superficie de la sonda durante el experimento. Conectaron los componentes electrónicos directamente al amplificador operacional para evitar la corriente de fuga y la interferencia en una placa de circuito impreso [13]. Mientras que en España Daniel Calvo et al. implementaron un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA) dividido en dos partes: un sistema de fluido y un sistema de medición. El sistema de fluido consistía en una Crison 2030 microbureta automático (Crison, España), equipado con una jeringa de 5 ml (Hamilton, Suiza) controlado por un ordenador utilizando un instrumento virtual desarrollado en Labview. El sistema de medición estaba compuesto por el sistema de detección (la matriz de 5 sensores colocados en serie), un electrodo de referencia de doble unión Ag / AgCl (Orion 900200) y un multipotenciométrico de ocho canales conectado al ADC PCL-812PG multifunción I/O (Advantech, Taiwan), que también fue controlado por el instrumento virtual diseñado [14].

En 2010 S. I. Ravelo desarrolló en el CINVESTAV un sistema portátil para realizar titulaciones voltamperométricas con biosensores enzimáticos del tipo serigráfico. El sistema basa su funcionamiento en el dsPIC30f6014 el cual tiene almacenada en forma binaria el barrido. La señal es convertida a su forma analógica a través del DAC del dsPIC. El sistema cuenta con una interfaz gráfica GUI programada en Matlab® para el análisis de la señal adquirida [15].

Otros desarrollos de sistemas potenciométricos son los presentados por Shirmardi-Dezaki y Cuartero en el año 2012. El sistema presentado por el grupo de trabajo de Shirmardi consta de sistema de conmutación programado combinado con un conjunto de siete sensores potenciométricos conectados directamente a un pH/potenciómetro y un ordenador (PC) para adquirir secuencialmente el potencial

correspondiente a las muestras de agua. Los potenciales adquiridos fueron grabados y guardados en el PC y se utilizaron como variables de entrada para una red neuronal artificial [16].

Cuartero et al. utilizan la potenciometría dinámica diferencial (DDP) como una herramienta para la caracterización de drogas utilizando un potenciómetro casero de doble canal, un multiplexor, un convertidor analógico/digital, un PC conectado en serie y software elaborado por ellos y utilizado para controlar simultáneamente el potencial de cualquiera de los dos electrodos selectivos a iones (ISE) inmersos en la misma solución con respecto a un electrodo de referencia común [17]. Un año más tarde, en 2013, modifican el sistema para poder graficar la respuesta de cada uno de los electrodos y la diferencia de potencial entre ellos y lo utilizan para obtener la respuesta de electrodos selectivos a aniones [18].

En comparación con los analizadores electroquímicos comerciales, los instrumentos presentados tienen características de bajo costo, tamaño reducido, uso simple y consumo reducido de energía. Sin embargo todos están diseñados para generar solo un tipo de señal de barrido y ninguno incluye la funcionalidad de manejar potenciometría y voltamperometría en el mismo instrumento.

1.2 Planteamiento del Problema

Aunque el desarrollo de instrumentación electroquímica ha tenido un estrecho lazo con el desarrollo de sensores electroquímicos, los sistemas portátiles de medida propuestos hasta el momento solo emplean métodos simplificados de análisis que distan mucho de las capacidades que un equipo no portátil es capaz de realizar. Este hecho es más evidente en las técnicas voltamperométricas en donde dependiendo del patrón de excitación del potenciostato es posible tener diferentes respuestas del mismo electrodo de trabajo por lo que se pueden mejorar los niveles de detección y la selectividad.

En este sentido, el diseño de los equipos electroquímicos actuales se ha enfocado sobre todo en incrementar las características de portabilidad valiéndose del uso de dispositivos electrónicos dedicados de bajo costo. Sin embargo, en la búsqueda por disminuir el tiempo de análisis así como el uso de equipo sofisticado de laboratorio se ha dejado de lado la versatilidad y precisión en las determinaciones químicas de dichos sistemas. Por ello, las virtudes de los sistemas de medida deben ser reinterpretadas para favorecer no solo la portabilidad, sino también considerar capacidades tales como la comunicación de datos y la reprogramación sin un detrimento significativo de la precisión debido a la simplificación de medida en los métodos electroquímicos.

Por ello, se vuelve primordial el diseño y construcción de un Sistema Electroquímico Integral (SEI) que permita realizar tanto medidas potenciométricas simples como voltamperométricas (basadas en al menos dos tipos de barrido) de un arreglo de sensores electroquímicos para uso en laboratorio.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Desarrollar un sistema modular de seis canales capaz de realizar análisis electroquímicos utilizando arreglos de sensores potenciométricos y voltamperométricos.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Diseñar un sistema electrónico modular basado en el sistema de potencimetría existente en el laboratorio 11 de la sección de bioelectrónica.
- Diseñar un generador de señales de excitación para voltamperometría.
- Diseñar y construir un potencióstato.
- Diseñar una interfaz gráfica para controlar el tipo de medida electroquímica (potenciométrica o voltamperométrica), capaz de seleccionar el número de canales deseados así como manipular la generación de barridos de excitación para sensores voltamperométricos.

1.4 Estructura de la Tesis

La presente tesis se encuentra dividida en cinco capítulos. En este primer capítulo se han expuesto las desventajas de los sistemas actuales, y se han establecido los objetivos de este trabajo.

En el segundo capítulo se mencionan las técnicas electroquímicas de potenciometría, voltamperometría y también se realiza una descripción de los amplificadores operaciones y las configuraciones utilizadas en la instrumentación química junto con los lenguajes de programación comúnmente empleados.

El tercer capítulo contiene la descripción y diseño del sistema propuesto dividido en las diferentes secciones que lo componen: voltamperometría, potenciometría e interfaz de usuario.

El cuarto capítulo comprende la presentación de los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, y por último en el quinto capítulo se presentan las conclusiones sobre el desarrollo del trabajo y las líneas de trabajo futuro.

En los apéndices se incluyen los diagramas eléctricos y los programas empleados para la construcción del sistema

Las ventajas de los métodos electroquímicos son que las señales que se miden son eléctricas y pueden ser analizadas directamente para extraerles información analítica. Algunos de estos métodos son bastante específicos y por lo tanto pueden ser utilizados para detectar solamente las especies químicas de interés. Sin embargo, otros métodos no son lo suficientemente específicos, pero pueden utilizarse ventajosamente para detectar sólo ciertos tipos de compuestos tales como especies iónicas [19].

Todos los métodos electroquímicos se basan en la interacción de la energía eléctrica y la materia. Las mediciones se realizan en una celda electroquímica donde se colocan la muestra y al menos dos electrodos. Una celda electroquímica posee una gran variedad de características físicas dependientes de la concentración que pueden ser explotadas para el análisis químico. Los métodos se utilizan principalmente en el análisis de muestras acuosas, pero también son aplicables a las soluciones y gases no acuosos. En la mayoría de los métodos un parámetro eléctrico como tensión, corriente, resistencia, o la carga, es dependiente de la concentración y se mide mientras que los otros se mantienen constantes o manipulados para recibir la respuesta deseada que se correlaciona con la composición de la muestra [20].

2.1 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica de corriente continua consta de dos conductores eléctricos, llamados electrodos, sumergidos, cada uno de ellos, en una solución diferente de electrolitos. Para que circule una corriente en la celda es necesario: 1) que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, 2) que las dos soluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento

de los iones de una a otra y 3) que pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de una celda galvánica sencilla.

Si se reemplaza el medidor de alta impedancia de la Figura 4.a por una carga, como se muestra en la Figura 4.b, empieza a circular corriente, por lo que el voltaje de esta celda es una medida de la tendencia de la reacción neta, que tiene lugar en la celda, hacia el equilibrio.

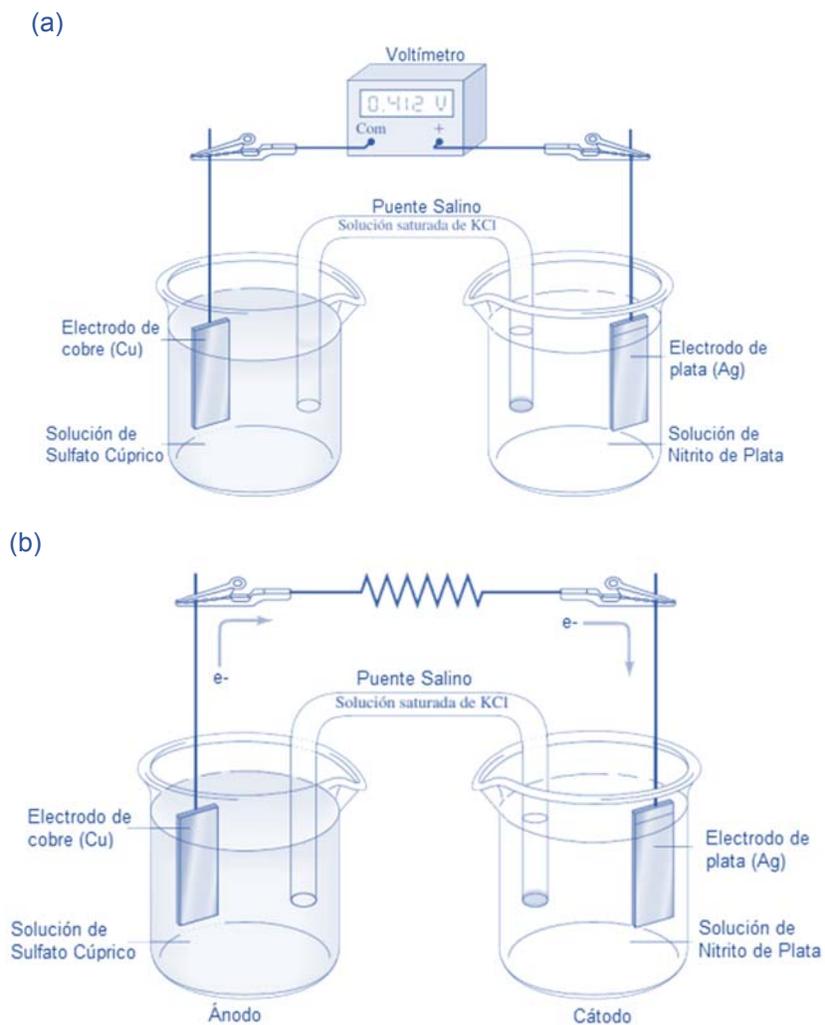


Figura 4 Celda Galvánica

Por otro lado si se conecta una fuente de voltaje entre los electrodos, Figura 5, se forma una celda electrolítica. Las celdas electrolíticas consumen energía eléctrica mientras que las celdas galvánicas, Figura 4.a y Figura 4.b, producen energía eléctrica.

Por definición, el cátodo de una celda electroquímica es el electrodo en el que tiene lugar la reducción, y el ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación.

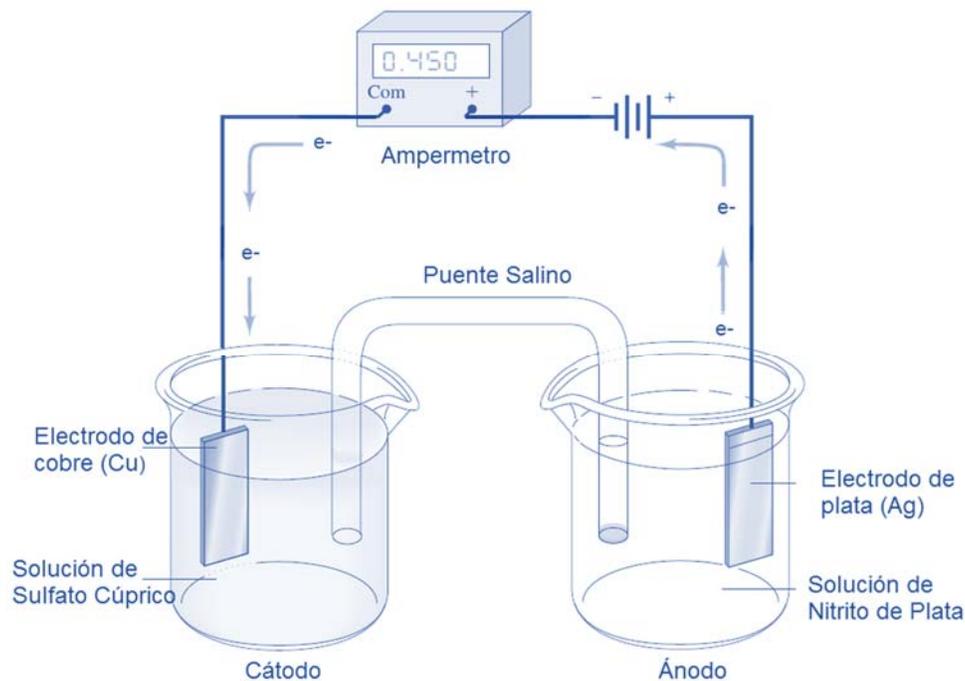
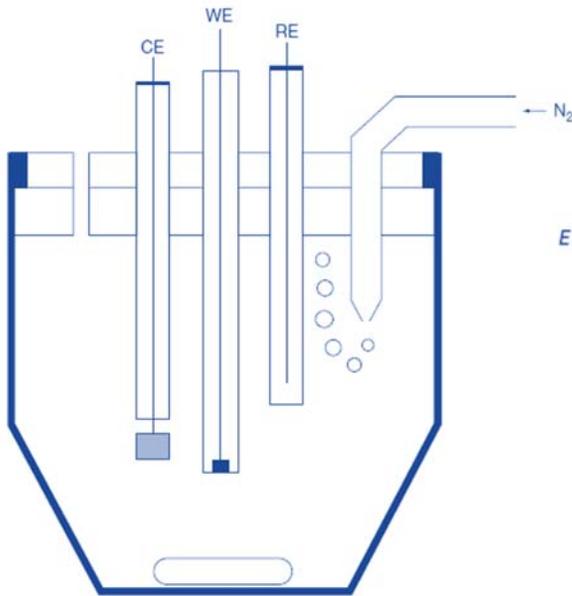


Figura 5 Celda Electrolítica

Las celdas de tres electrodos (Figura 6.a) se utilizan comúnmente en experimentos de potencial controlado, generalmente consisten en un vaso de precipitados cubierto conteniendo la muestra y en donde se sumergen los tres electrodos (de trabajo, de referencia, y auxiliar). El electrodo de trabajo es el electrodo en el que la reacción de interés ocurre, el electrodo de referencia proporciona un potencial estable y reproducible (independiente de la composición de la muestra), contra el que se compara el potencial del electrodo de trabajo [21].

(a)



(b)

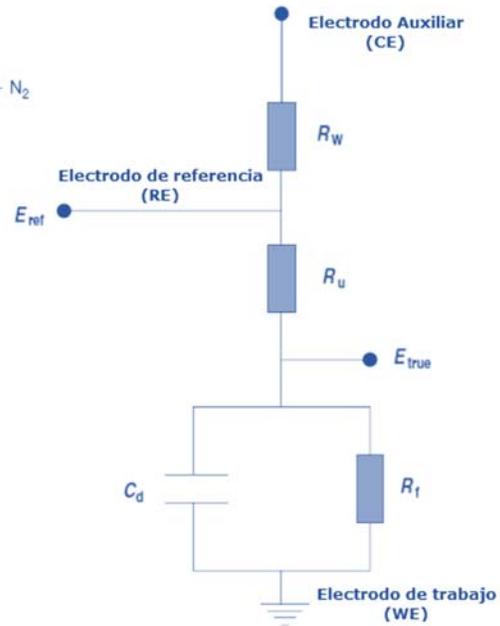


Figura 6 Celda electroquímica de tres electrodos

Cuando se sumerge cualquier electrodo en una solución de electrolito se forma una región interfacial llamada “doble capa”. Las propiedades eléctricas de una capa de este tipo son importantes, ya que afectan de manera significativa las mediciones electroquímicas.

En un circuito eléctrico utilizado para medir la corriente que fluye en un electrodo de trabajo en particular, la doble capa se puede ver como un condensador. La Figura 6.b ilustra esta situación en la que la celda electroquímica está representada por un circuito eléctrico y el condensador C_d corresponde a la capacidad diferencial de la doble capa. Para obtener el potencial deseado en los electrodos de trabajo, el condensador de doble capa debe ser primero adecuadamente cargado, lo que significa que una corriente capacitiva, no relacionado con la reducción u oxidación de los sustratos, fluye en el circuito

eléctrico. Si bien esta corriente capacitiva lleva alguna información relativa a la doble capa y su estructura, en algunos casos se puede utilizar para fines analíticos, en general interfiere con las investigaciones electroquímicas [2, 22].

2.2 Técnicas electroquímicas

Los métodos electroanalíticos se dividen en métodos interfaciales y métodos del seno de la solución. Los primeros se basan en fenómenos que tienen lugar en la interface entre las superficies de los electrodos y la delgada capa de solución adyacente a estas superficies. Por el contrario, los segundos se basan en fenómenos que ocurren en el seno de la solución, en los que se hacen todos los esfuerzos para impedir los efectos interfaciales.

Los métodos interfaciales se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de si hay o no corriente en las celdas electroquímicas. Los métodos estáticos que implican medidas potenciométricas, son de particular importancia debido a su rapidez y selectividad. Los métodos dinámicos, en los cuales las corrientes en las celdas electroquímicas desempeñan una parte esencial, son de varios tipos, por ejemplo: la coulombimetría, voltamperometría y electrogravimetría. La Figura 7 muestra un resumen de los métodos electroquímicos comunes.

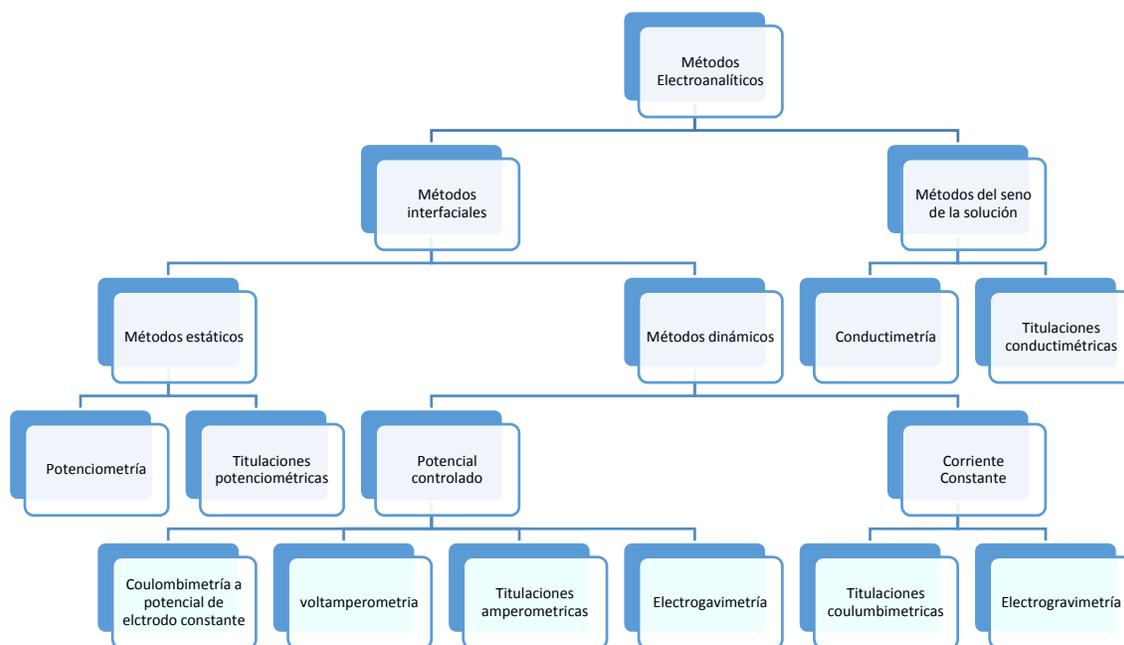


Figura 7 Resumen de los métodos electroquímicos comunes

2.3 Potenciometría

En potenciometría la información sobre la composición de una muestra se obtiene a través del potencial que aparece entre dos electrodos. Es una técnica analítica clásica desarrollada en el siglo XX. Sin embargo, el desarrollo de electrodos selectivos y de componentes electrónicos más sensibles y estables ha expandido la gama de aplicaciones de análisis de mediciones potenciométricas. La velocidad a la que este campo se ha desarrollado es una medida del grado en el que las mediciones potenciométricas satisfacen las necesidades de la química analítica para el análisis exacto, rápido y de bajo costo [23].

Para realizar medidas electroquímicas basadas en métodos potenciométricos se requiere un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para medir el potencial (Figura 8).

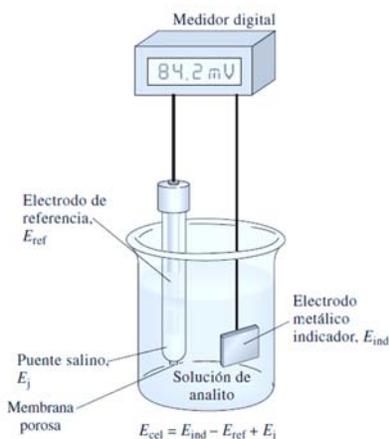


Figura 8 Celda para mediciones potenciométricas

Una consideración fundamental en el diseño de un instrumento para medir potenciales de celda es que su impedancia debe ser grande respecto a la celda por lo cual los voltímetros convencionales no son utilizados. Se puede demostrar con facilidad que para reducir el error de carga a 1%, la resistencia del dispositivo de medición de voltaje debe ser alrededor de 100 veces mayor que la resistencia de la celda; en el caso de un error relativo de 0.1%, la resistencia debe ser 1000 veces mayor. Como la resistencia eléctrica de las celdas que contienen electrodos selectivos de iones puede ser de $100M\Omega$ o más, los dispositivos para medir el potencial que se utilizan con estos electrodos tienen generalmente una resistencia interna de por lo menos $10^{12}\Omega$.

El potencial del electrodo indicador se mide frente a un electrodo de referencia, que debe proporcionar un potencial altamente estable durante un

período prolongado de tiempo (E_{ref}). El electrodo indicador, en contacto directo con la solución de analito, produce un potencial, E_{ind} , que normalmente es directamente proporcional al logaritmo de la actividad del analito en la solución [24].

Para evitar errores causados por la contaminación de la muestra con iones de fuga se emplean electrodos de referencia de doble unión (Figura 9). Estos electrodos están formados por dos cámaras una adentro de la otra. La cámara interior contiene un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) sumergido en un electrolito de referencia. La cámara interior es conectada con la otra cámara a través de un puente salino hecho de un material poroso. La cámara exterior contiene un electrolito que consta de iones diferentes de los que se desea medir [3].

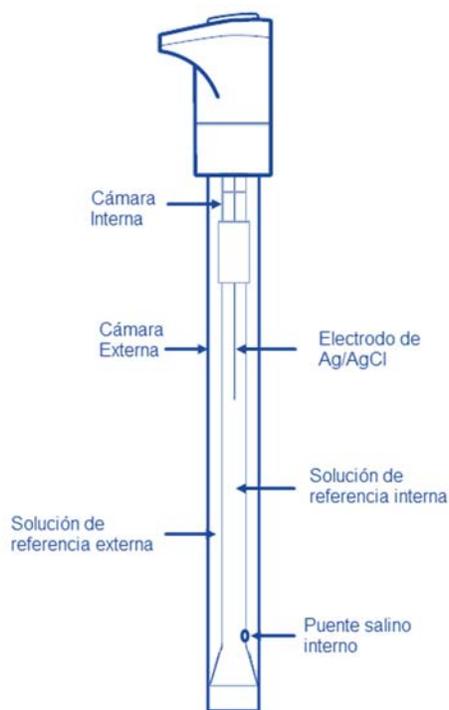


Figura 9 Diagrama de un electrodo de referencia de doble unión

En cada uno de los extremos del puente salino se forma un potencial. Estos dos potenciales tienden a anularse mutuamente si las movilidades del catión y del anión en la solución del puente son aproximadamente iguales. Debido a esto la diferencia de potencial neta en el puente salino, E_j , se reduce a unos pocos milivolts o menos. El potencial de celda se obtiene mediante la ecuación:

$$E_{cel} = (E_{ind} - E_{ref}) + E_j \quad (1)$$

2.3.1 Sensores potenciométricos

Estos sensores utilizan el efecto de la concentración en el equilibrio de las reacciones redox que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito en una celda electroquímica [25]. Basan su funcionamiento en el potencial eléctrico que se genera en esta interfaz debido a la reacción redox que tiene lugar en la superficie del electrodo [26].



Donde O_x denota el oxidante, Z_i^- es el número de iones que participan en la reacción redox, y R_{ed} el producto reducido.

En condiciones de cuasi-equilibrio termodinámicas, la ecuación de Nernst es aplicable y se puede expresar como

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (3)$$

Donde C_O^* y C_R^* son las concentraciones de O_x y R_{ed} , respectivamente, n es el número de iones transferidos, F es la constante de Faraday ($96446 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta, y

E_0 es el potencial normal del electrodo, que es el potencial que corresponde a las condiciones estándar de la celda [25].

Electrodos Selectivos a Iones

La selectividad es una de las ventajas más importantes de sensores potenciométricos por lo que el electrodo indicador es clave en las mediciones potenciométricas [27]. De los diferentes electrodos indicadores los Electrodos Selectivos a Iones (ISE, Ion Selective Electrode) son de los más importantes debido a las diferentes ramas de aplicación: estudios geomorfológicos [28], medioambiental [29], alimentos [30], detección de drogas [31] y farmacéutica entre otros [32].

La Tabla 1 enlista algunas de las ramas en las que se aplican los electrodos selectivos a iones así como las muestras típicas que se utilizan para la determinación de los compuestos.

Tabla 1 Algunas aplicaciones de ISEs

Rama de aplicación	Muestras típicas
Análisis clínico	Suero sanguíneo, plasma, sangre, saliva, orina, linfa
Industria agrícola	Suelo, verduras, frutas, leche, carne
Industria manufacturera	Soluciones de chapado de metal, soluciones de blanqueo de papel, fertilizantes
Industria farmacéutica	Medicamentos, ungüentos, mezclas
Industria alimentaria	Zumos, bebidas, pasta, pastelería, vinos
Control de gases	Aire en fabricas
Control de actividad enzimática	Líquidos y tejidos médicos y biológicos, suelos y plantas contaminadas con pesticidas
Monitoreo ambiental	Aguas residuales, suelo, plantas, tejidos animales y humanos

El ISE es un tipo de sensor electroquímico basado en membranas que presentan respuesta selectiva a una familia de iones con propiedades similares. El reconocimiento de las especies se basa en la reacción de equilibrio químico entre la superficie de la membrana y la disolución debida a la interacción del analito con el elemento de reconocimiento que se encuentra confinado en el seno de la membrana [33].

Al poner en contacto la superficie de la membrana con una disolución que contenga el ion al cual el ISE es sensible, se produce un intercambio de iones que provocan una separación de cargas a lo largo de la interfaz disolución-membrana; esto crea un potencial de interfaz comúnmente llamado potencial de membrana en el cual se establece un equilibrio entre el ion y el elemento de reconocimiento [34].

La cantidad de iones presentes en la solución determina las condiciones de este equilibrio y por tanto la magnitud de potencial de membrana. Este potencial es descrito por la ecuación (4), donde E_{mem} es el potencial de membrana y $a_{i(ext)}$, $a_{i(int)}$ son las actividades del ion a cada lado de la interfaz.

$$E_{mem} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i(ext)}}{a_{i(int)}} \quad (4)$$

Si sustituimos en la ecuación (1) el potencial del electrodo indicador (E_i) por el potencial de la membrana (E_{mem}) y el potencial en el puente salino (E_j) por el potencial de la unión líquida (E_{ul}), que se origina entre la disolución por analizar y la disolución interna del electrodo de referencia, tendremos que el potencial presente en la celda (E) se puede representar como sigue:

$$E = E_{mem} - E_{ref} + E_{ul} \quad (5)$$

El convenio de signos de esta ecuación viene dado teniendo en cuenta que el electrodo indicador se considera siempre como el cátodo y el electrodo de referencia como el ánodo de la celda electroquímica.

Teniendo en cuenta que $a_{i(int)}$, E_{ref} y E_{ul} son constantes, se puede observar que el potencial medido solo depende la actividad del ion en el seno de la solución.

$$E = E_{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(ext)} \quad (6)$$

Comúnmente, para cada analito existe un cierto número de sustancias perturbadoras que causan interferencias. El ion interferente 'simula' la presencia de una determinada concentración de iones de la muestra. Esta distorsión no es constante sino que afecta en función de la concentración de la muestra. Para superar este problema, se han descrito diferentes intentos [35], siendo el enfoque más conocido la ecuación Nikolskii o ecuación de Nikolskii-Eisenman (ecuación (7)). Esta ecuación considera la muestra del ion i , que está en competencia con el ion interferente j . El grado de interferencia se expresa en términos del coeficiente de selectividad K_{ij} . El números z_i y z_j son los números de carga de los iones de la muestra y los interferentes, respectivamente [27, 36].

$$E = E_{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_j K_{ij}^{pot} \cdot a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \quad (7)$$

El coeficiente de selectividad expresa la relación de sensibilidad entre el ion interferente y el ion de la muestra. Como un ejemplo, el valor $K_{ij}=10^{-2}$ significa que el interferente debe estar presente en un exceso de 100 veces en comparación con la muestra para producir un efecto igual en el sensor.

De las expresiones anteriores resulta evidente que el potencial del electrodo varía con los cambios de actividad iónica y no con la concentración [37]. Esta característica adquiere una importante relevancia en muchos estudios, tanto teóricos como aplicados, en los cuales se necesita conocer la actividad de los iones. Sin embargo, normalmente el dato de interés científico es la concentración del analito, y la determinación de esta cantidad a través de mediciones potenciométricas requiere los datos de coeficientes de actividad. El valor de la actividad es asimilable al de la concentración cuando el analito está en presencia de un exceso de electrolito soporte inerte, que permite ajustar la fuerza iónica de la disolución.

La relación del potencial con la actividad iónica es semi-logarítmica, lo cual permite determinar la cantidad de una especie iónica en un amplio intervalo de actividades manteniendo la misma precisión ya sea en disoluciones concentradas como diluidas.

La interpretación gráfica de la ecuación de Nikolskij cuando solo existe la presencia del ión principal, permite observar tres zonas principales (Figura 10):

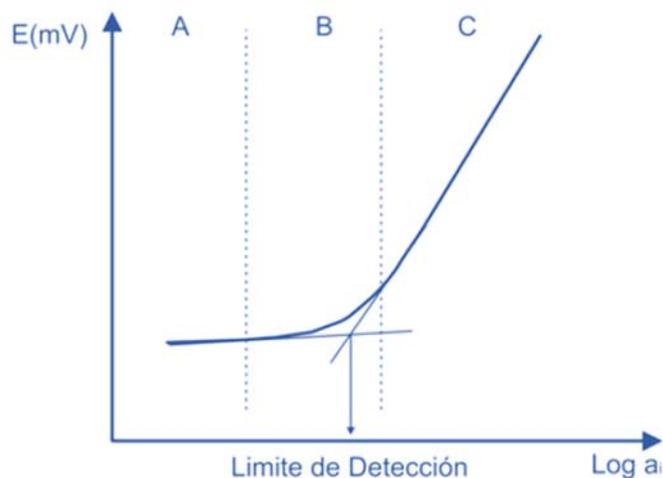


Figura 10 Respuesta de la membrana potenciométrica ideal

1. Zona A. Identificada como la zona plana. En esta zona no existe respuesta respecto del ión principal y por tanto la medida está determinada por la contribución de los iones interferentes.

2. Zona B. Esta zona corresponde a una situación en que la contribución de iones interferentes y el ión principal es similar. Esta zona presenta una respuesta residual del ión principal por lo que recibe el nombre de zona sub-Nernstiana.

3. Zona C. Conocida como zona Nernstiana. Corresponde a una situación en donde la contribución de los iones interferentes es despreciable, de forma que es posible deducir la actividad del ión principal en una muestra por comparación con patrones adecuados y de ajuste de la ecuación de Nernst.

El rango de trabajo y la curva de respuesta de un ISE se determinan directamente de la curva de calibración. El rango de trabajo se caracteriza por la detección de los límites superiores e inferior del ISE. Tradicionalmente, estos límites se definen por la IUPAC [38] y Buck y Lindner [39] como los valores de las concentraciones (actividades) del analito donde el error del análisis es igual a 100%. Esta definición implica que la concentración medida (actividad) es dos veces más grande o dos veces menor que el valor objetivo.

Existen dos razones que ponen en tela de juicio la definición tradicional de la IUPAC del límite de detección. La primera son los avances en la mejora del límite de detección inferior [40, 41] y superior [42] donde la definición tradicional del límite de detección no es aplicable. Sin embargo, la respuesta ISE dentro de este rango ampliado, por lo general, no es lineal, y la curva de calibración contiene una parte super-Nernstiana (Figura 11).

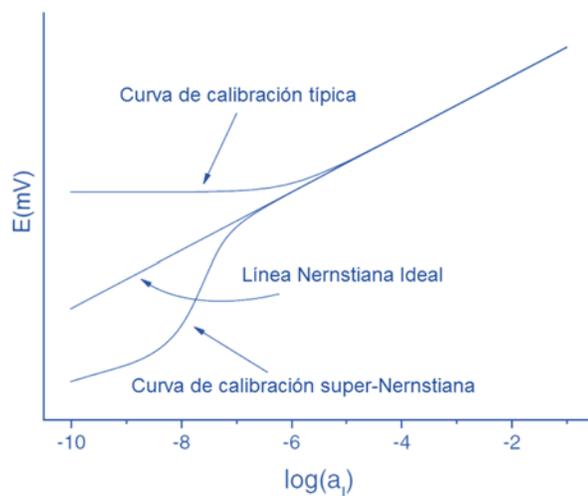


Figura 11 Respuesta super-Nernstiana de un ISE

La otra razón es que la definición de la IUPAC del límite de detección no es consistente con las respectivas definiciones utilizadas en otras ramas de la ciencia, donde se fija el límite de detección para una cierta proporción del valor de lectura sobre el error de medición estándar. Sin embargo, la definición tradicional sigue siendo ampliamente reconocida y utilizada [43].

2.4 Voltamperometría

La voltamperometría se basa en la medición de la corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización. Se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica.

La celda consta de tres electrodos sumergidos en una solución que contiene al analito y también un exceso de un electrolito no reactivo llamado electrolito soporte. Uno de los tres electrodos es el de trabajo, cuyo potencial se hace variar linealmente con el tiempo. Sus dimensiones se conservan de tamaño reducido con el objetivo de intensificar su tendencia a ser polarizado. El segundo electrodo es

uno de referencia, casi siempre uno de calomel saturado o de plata-cloruro de plata, cuyo potencial permanece constante durante todo el experimento. El tercero es un contraelectrodo o electrodo auxiliar, que a menudo es una espiral de alambre de platino que simplemente conduce la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución, hasta el electrodo de trabajo.

La señal de excitación causa una respuesta de corriente característica, que es la cantidad mensurable en este método. En la se Figura 12 muestran las formas de las señales de excitación más comunes en voltamperometría, aunque la clásica es el barrido lineal que se muestra en la Figura 12.a.

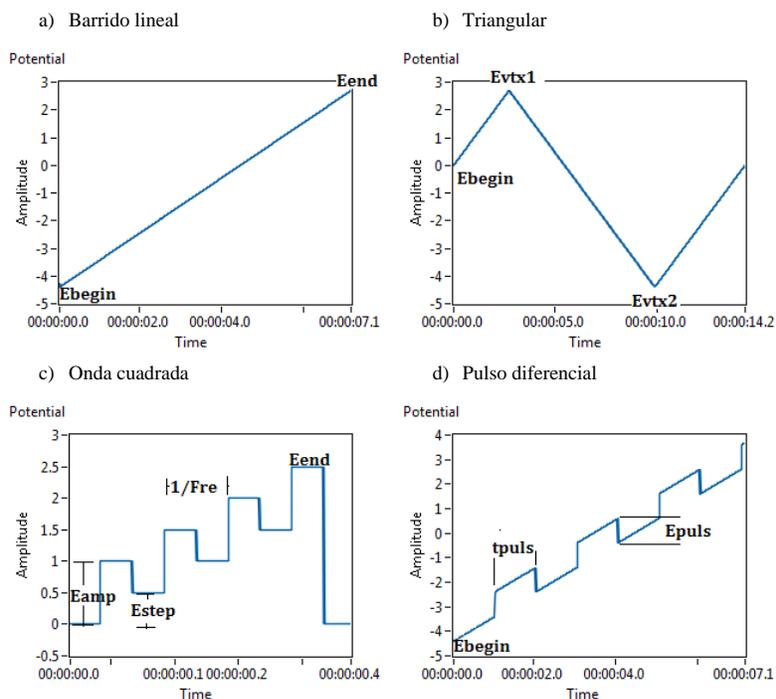


Figura 12 Señales voltamperométricas más comunes

a) el barrido lineal es el más sencillo de todos inicia en un potencial E_{begin} y termina en E_{end} . b) para el barrido triangular es necesario indicar el potencial de inicio (E_{begin}) así como los potenciales de inversión (E_{vtx1} y E_{vtx2}). c) barrido de onda cuadrada donde E_{amp} es la amplitud del pulso, E_{step} el tamaño del escalón, Fre la frecuencia de los pulsos y E_{end} la amplitud final del barrido. d) muestra el barrido de pulso diferencial donde E_{puls} es la amplitud de los pulsos, $tpuls$ la duración del pulso y E_{begin} el voltaje inicial.

La señal de salida procedente de la fuente se alimenta a un circuito potencioestático (Figura 13). La resistencia eléctrica del circuito de control que contiene el electrodo de referencia es tan grande ($>10^{11}\Omega$) que prácticamente no pasa corriente por él. Por tanto, toda la corriente de la fuente circula del electrodo auxiliar al electrodo de trabajo. Además, el circuito de control ajusta esta corriente de manera que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es idéntica al voltaje de salida procedente del generador de voltaje lineal. La corriente resultante, que es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre el par electrodo de trabajo-electrodo de referencia, se convierte entonces en un voltaje que el sistema de adquisición de datos registra en función del tiempo y por tanto, en función del voltaje aplicado. Es importante destacar que la variable independiente en este experimento es el potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia, y no el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo está a un potencial virtual común durante todo el curso del experimento.

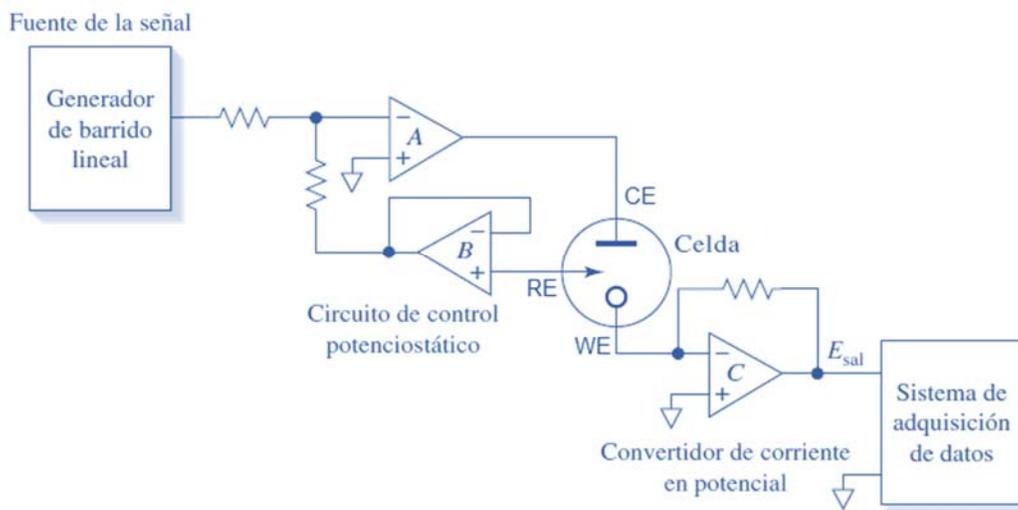


Figura 13 Potencioestato con amplificadores operacionales.
 La celda de tres electrodos tiene un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE).

2.4.1 Voltamperometría Lineal

La señal de excitación clásica en voltamperometría es el barrido lineal, en la que el potencial de corriente continua aplicado a la celda aumenta linealmente (normalmente en el intervalo de 2 a 3 V) en función del tiempo.

En la Figura 14 se ilustra la apariencia de un voltamperograma de barrido lineal típico para una electrólisis en la que hay reducción de una especie del analito A para dar un producto P en un electrodo de película de mercurio. En este caso se supone que el electrodo de trabajo está conectado al polo negativo del generador de barrido lineal de manera que los potenciales aplicados se dan con signo negativo tal como se muestra. Por convención, las corrientes catódicas se tratan siempre como positivas y las corrientes anódicas se dan con signo negativo.

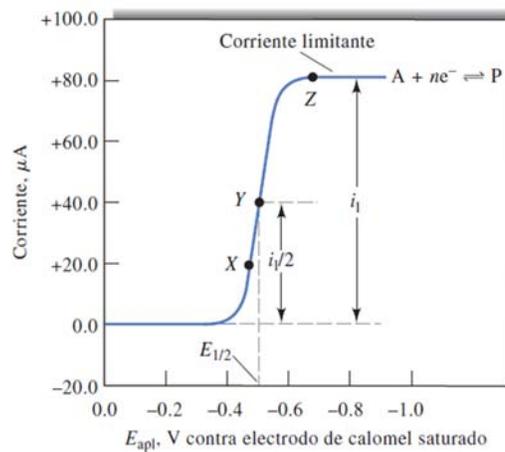


Figura 14 Voltamperograma de barrido lineal

La corriente limitante i_l es proporcional a la concentración del analito y se usa en el análisis cuantitativo. El potencial de semionda $E_{1/2}$ se relaciona con el potencial estándar de la semireacción y a menudo se usa en la identificación cualitativa de especies. El potencial de semionda es el potencial aplicado al cual la corriente i es $i_{l/2}$. [1]

En general, los voltamperogramas de barrido lineal adquieren la forma de una curva sigmoidea y se denominan ondas voltamperométricas. La corriente

constante que aparece después del aumento de la pendiente se llama corriente de difusión limitada o simplemente corriente limitante i_l porque la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa limita la corriente. Por lo regular, las corrientes limitantes suelen ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo.

2.4.2 Voltamperometría Cíclica

En voltamperometría cíclica (VC) la respuesta de corriente en un electrodo estacionario colocado en una solución no agitada es provocada por una señal de potencial de forma de onda triangular (Figura 12.b). Los voltajes extremos a los cuales tiene lugar la inversión, potenciales de inversión, son elegidos para un experimento dado y en su intervalo tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos.

La dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva, lo cual depende de la composición de la muestra. Un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina barrido directo y uno en la dirección opuesta se llama barrido inverso. En general, los tiempos del ciclo oscilan desde 1 ms o menos hasta 100 s o más.

El análisis y la metodología para la extracción de parámetros característicos obtenidos a partir de voltamperogramas cíclico se muestran en la Figura 15. Una línea de corriente cero tiene que ser elegida como línea de base para la determinación de la corriente de pico catódica. Para los datos de barrido inverso se extiende una línea discontinua con decaimiento que sirve como línea de base para la determinación de la corriente de pico anódico[5]. Este procedimiento puede ser difícil y una expresión aproximada para el análisis basado en las corrientes de pico

y la corriente en el potencial de conmutación ha sido propuesta como una alternativa [44].

En la Figura 15 se observa una pequeñísima corriente anódica (punto A), potencial inicial de +0.8 V, que inmediatamente llega a cero cuando continúa el barrido. No se observa ninguna corriente entre un potencial de +0.7 y +0.4 V ya que no hay especie reducible ni oxidable en este intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0.4 V, se empieza a formar una corriente catódica (punto B).

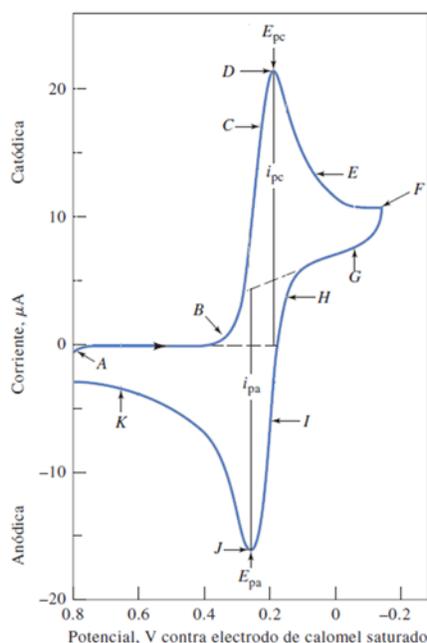


Figura 15 Voltamperograma cíclico

En la región entre B y D tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial se hace cada vez menor. La corriente del pico se debe a dos componentes. Uno es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. El segundo es la corriente controlada por la difusión

normal. La primera corriente disminuye rápidamente (puntos D a F) a medida que la capa de difusión se extiende más y más lejos de la superficie del electrodo. En el punto F (-0.15V) se invierte la dirección del barrido. Pero la corriente continua siendo catódica aun cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos porque los potenciales actuales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción del analito. Una vez que el potencial se hace más positivo, la reducción del analito ya no ocurre con el paso del tiempo y la corriente cae a cero, entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la reoxidación del material acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo [45]. Las variables importantes en un voltamperograma cíclico son el potencial catódico pico E_{pc} , el potencial anódico pico E_{pa} , la corriente catódica pico i_{pc} , y la corriente anódica pico i_{pa} .

2.4.3 Voltamperometría de Onda Cuadrada

Se trata de un tipo de voltamperometría de pulsos que ofrece la ventaja de una gran velocidad y una elevada sensibilidad. La voltamperometría de onda cuadrada se utiliza comúnmente con electrodos de mercurio de gota colgante y con otros electrodos y sensores. La Figura 12.c muestra la señal de excitación en voltamperometría de onda cuadrada que se obtiene al superponer un tren de pulsos sobre una señal en escalera. La longitud de cada etapa de la escalera y el periodo de los pulsos t son idénticos y casi siempre de unos 5 ms. El escalón de potencial de la escalera E_{step} es normalmente 10 mV. La magnitud del pulso $2E_{amp}$ es a menudo de 50 mV. Al operar en estas condiciones, que corresponden a una frecuencia del pulso de 200 Hz, un barrido de 1 V requiere 0.5 s. En una reacción de reducción reversible, el tamaño de un pulso es lo bastante elevado para que durante el pulso inverso tenga lugar la oxidación del producto formado en el pulso directo. Debido a la velocidad de la medición, es posible y también práctico aumentar la precisión de los análisis al promediar las señales de varios barridos

voltamperométricos. Se han publicado límites de detección para voltamperometría de onda cuadrada de 10^{-7} a 10^{-8} M.

2.4.4 Voltamperometría Diferencial de Pulsos

En la Figura 16 se muestran las dos señales de excitación más comunes que se utilizan en los instrumentos comerciales de voltamperometría diferencial de pulsos. La primera (Figura 16.a), que se utiliza en los instrumentos analógicos, se obtiene al superponer un pulso periódico sobre un barrido lineal. La segunda forma de onda (Figura 16.b), que se utiliza por lo regular en instrumentos digitales, es la suma de un pulso y una señal de escalera. En ambos casos se aplican pulsos pequeños, casi siempre de 50 mV, durante los últimos 50 ms del periodo de la señal de excitación.

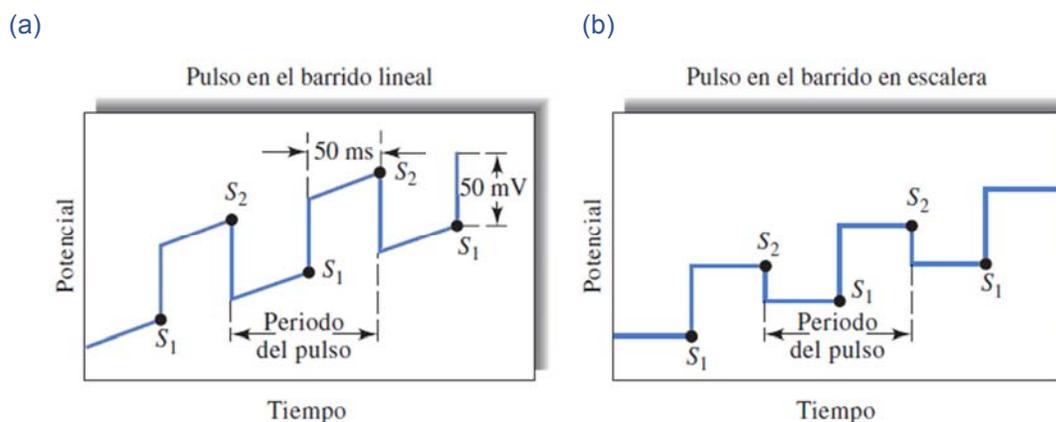


Figura 16 Señales de excitación en voltamperometría diferencial

Se toman en forma alternada dos mediciones de la corriente, una (en S1), antes de aplicar el pulso de cd y otra (en S2) al final del pulso. La diferencia de corriente por pulso (i) se registra como una función del voltaje de excitación que aumenta linealmente. Así se obtiene una curva diferencial en forma de pico (Figura 17) cuya altura es directamente proporcional a la concentración.

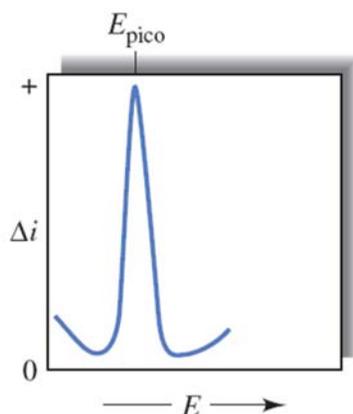


Figura 17 Voltamperograma de barrido diferencial de pulsos

Una ventaja del voltamperograma del tipo derivada es que se pueden observar los máximos de picos individuales en el caso de sustancias que tienen potenciales de semionda que difieren en tan sólo 0.04 o 0.05 V; en cambio, la voltamperometría clásica o la normal de pulsos requieren una diferencia de potencial de casi 0.2 V para distinguir las ondas. Pero lo más importante es que la voltamperometría diferencial de pulsos aumenta la sensibilidad de la voltamperometría que se puede atribuir a dos orígenes. El primero es el aumento de la corriente farádica y el segundo es la disminución de la corriente de carga no farádica.

Por lo regular, la voltamperometría diferencial de pulsos proporciona picos bien definidos a un nivel de concentración 1000 veces menor en comparación con la voltamperometría de barrido lineal. Asimismo, observe que la escala de corriente está en nanoamperes. En general, los límites de detección con la voltamperometría diferencial de pulsos son de dos a tres órdenes de magnitud más bajos que los de la voltamperometría clásica y quedan entre 10^{-7} y 10^{-8} M.

En este capítulo empezaremos por describir la solución propuesta, así como cada una de las etapas de su desarrollo: interfaz de usuario, sistema potenciométrico, sistema voltamperométrico y fuente de alimentación.

El sistema propuesto es un Sistema Electroquímico Integral (SEI) que permite realizar tanto medidas potenciométricas simples como voltamperométricas de un arreglo de sensores electroquímicos para uso en laboratorio.

3.1 Solución Propuesta

El SEI propuesto en esta tesis (Figura 18) utiliza de un chasis PXI-1033, una tarjeta PCI Express para máquinas de escritorio y un módulo de adquisición PXI-6221 todos de la marca National Instruments.

La plataforma PXI es robusta y está basada en PC para sistemas de medidas y automatización, combina características de bus eléctrico PCI con paquete Eurocard modular de CompactPCI y añade buses de sincronización especializada y características clave de software. Esta plataforma fue desarrollada en 1997 y se introdujo como un estándar abierto de la industria para satisfacer las crecientes demandas de los sistemas complejos de instrumentación. Los sistemas PXI se componen de tres componentes básicos: chasis, el controlador y los módulos periféricos [46].

El chasis proporciona los buses de energía, enfriamiento, y la comunicación de PCI y PCI Express para el controlador y los módulos. Los chasis pueden tener características de bajo nivel de ruido, resistencia a temperatura alta o gran número

de ranuras. Todos los chasis PXI contienen una ranura de controlador del sistema situada en la ranura del extremo izquierdo del chasis (slot 1). Este controlador puede ser remoto (computadora de escritorio, estación de trabajo, servidor o computadora portátil) o bien estar embebido en el chasis con un sistema operativo de Microsoft (Windows 7 / Vista / XP) o un sistema operativo de tiempo real (LabVIEW Real-Time).

Debido a sus características un sistema PXI es una plataforma que ofrece un alto rendimiento por lo que es ideal para el desarrollo de un Sistema Electroquímico Integral para pruebas de laboratorio con fines de investigación en el estudio de muestras químicas complejas de menor costo en comparación con un sistema comercial.

Para la adquisición de señales se utiliza el módulo PXI-6221 el cual tendrá conectado en sus entradas analógicas las salidas de los módulos de acondicionamiento de señal para los sensores potenciométricos y voltamperométricos. Cuando se utilicen sensores voltamperométricos se generara una señal por medio de la PXI-6221 que alimentará al potencióstato (Figura 18).

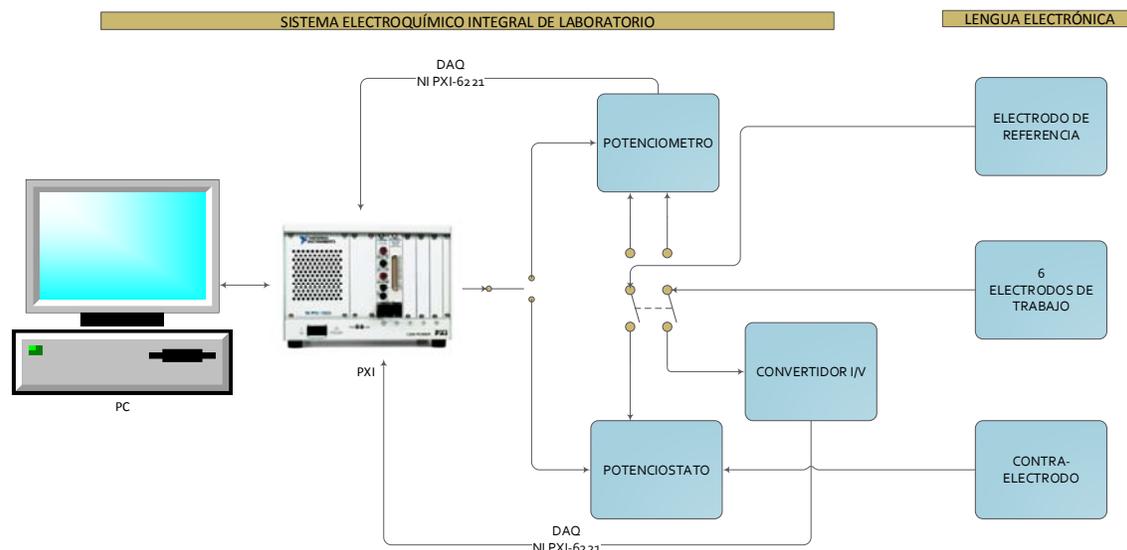


Figura 18 Sistema Electroquímico Integral propuesto

Ya que tanto el PXI como el SEI son instrumentos modulares pueden ser reconfigurados fácilmente lo que adiciona versatilidad para añadir posteriormente módulos que permitan hacer pruebas de alta corriente, corrosión o de frecuencia superior como lo hacen algunos sistemas comerciales.

3.2 Desarrollo del Sistema Electroquímico Integral

3.2.1 Interfaz de Usuario

LabVIEW, abreviatura de *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*, es un entorno de programación en que se crean los programas utilizando una notación gráfica (conectando nodos funcionales a través de cables por los que fluyen datos); en este sentido, se diferencia de los lenguajes de programación tradicionales, como C, C ++ o Java, que se programan con el texto. Sin embargo, LabVIEW es mucho más que un lenguaje de programación. Se trata de un sistema de desarrollo y ejecución. Es un programa interactivo diseñado para personas, como científicos e ingenieros, que tienen que programar como parte de su trabajo. LabVIEW funciona en equipos con Windows, Mac OS X o Linux y puede crear programas que se ejecutan en estas plataformas y en una variedad de plataformas integradas, incluyendo Field Programmable Gate Arrays (FPGAs), procesadores de señal digital (DSP) y microprocesadores [47].

Utilizando un lenguaje de programación comúnmente llamado "G" (para gráficos) LabVIEW puede aumentar su productividad en órdenes de magnitud ya que está diseñado específicamente para tomar mediciones, analizar datos y presentar los resultados al usuario. Debido a que LabVIEW cuenta con una interfaz gráfica de usuario versátil es fácil de programar.

LabVIEW ofrece más flexibilidad que los instrumentos normales de laboratorio, ya que está basado en software. LabVIEW junto con el hardware, en

nuestro caso un PXI, comprenden un instrumento virtual completamente configurable para cumplir las tareas requeridas [48].

Para graficar LabVIEW cuenta con dos herramientas básicas *Waveform Graph* y *Waveform Chart*. Un *Waveform Graph* acepta matrices de datos en diversas formas, por ejemplo, arreglos, forma de onda, o datos dinámicos. A continuación, dibuja todos los puntos recibidos a la vez. Un *Waveform Chart* recuerda y muestra un cierto número de puntos, almacenándolos en una memoria interna. Cuando la memoria se llena, el gráfico comienza a sobrescribir los puntos más antiguos con los nuevos. Como los puntos de datos están disponibles, el gráfico muestra los datos recibidos, además de los puntos ya existentes.

En el Sistema Electroquímico Integral se utiliza un *Waveform Chart* para graficar las señales de potenciometría, mientras que para graficar los voltamperogramas es necesario un *XY Chart* el cual no está incluido en LabVIEW, por lo que se programó. La manera de hacer esto fue almacenando los valores de iteraciones anteriores. Sin embargo cuando la cantidad de valores es muy grande el sistema presenta retardos en el despliegue del voltamperograma debido al redimensionamiento del buffer donde se guardan los datos.

La Figura 19 muestra la interfaz de usuario, en ella se ven dos pestañas para seleccionar la técnica electroquímica a realizar: potenciometría o voltamperometría.

Potenciometría

La interface para potenciometría, Figura 19, contiene los controles para visualizar cada uno de los canales y para seleccionar el nombre y ruta del archivo donde se guardarán los datos. Además contiene un botón de calibración del sistema y uno para detener la aplicación.

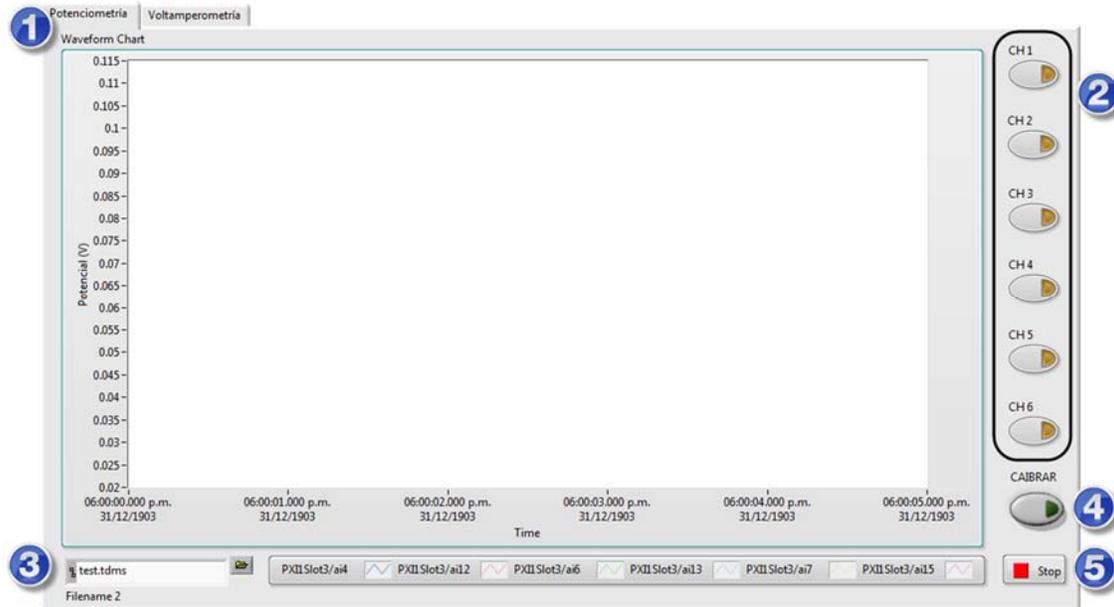


Figura 19 Interfaz de usuario.

La interface tiene un tab control (pestañas) para seleccionar las diferentes técnicas (1). En el caso de la interface para potenciometría se tienen seis controles para visualizar los diferentes canales (2), un control para definir el nombre y la ruta del archivo que contendrá los datos (3), un botón de calibrar (4) y un botón de stop(5).

Para calibrar el sistema de potenciometría se deben conectar los canales de entrada a tierra y activar el botón calibrar antes de iniciar la ejecución del programa. El sistema adquirirá señales durante 5s y al termino de estos mostrara un mensaje de que el sistema esta calibrado. Una vez que se detenga podrá correr de nuevo el programa para realizar las mediciones de potencial.

Voltamperometría

Para utilizar las diferentes técnicas voltamperométricas se debe seleccionar la pestaña Voltamperometría. La interfaz, Figura 20 , muestra entre otros elementos pestañas para poder seleccionar cada una de las diferentes técnicas así como

botones para activar cada uno de los canales a utilizar. También contiene un recuadro con los diferentes controles para configurar el pretratamiento de la celda.

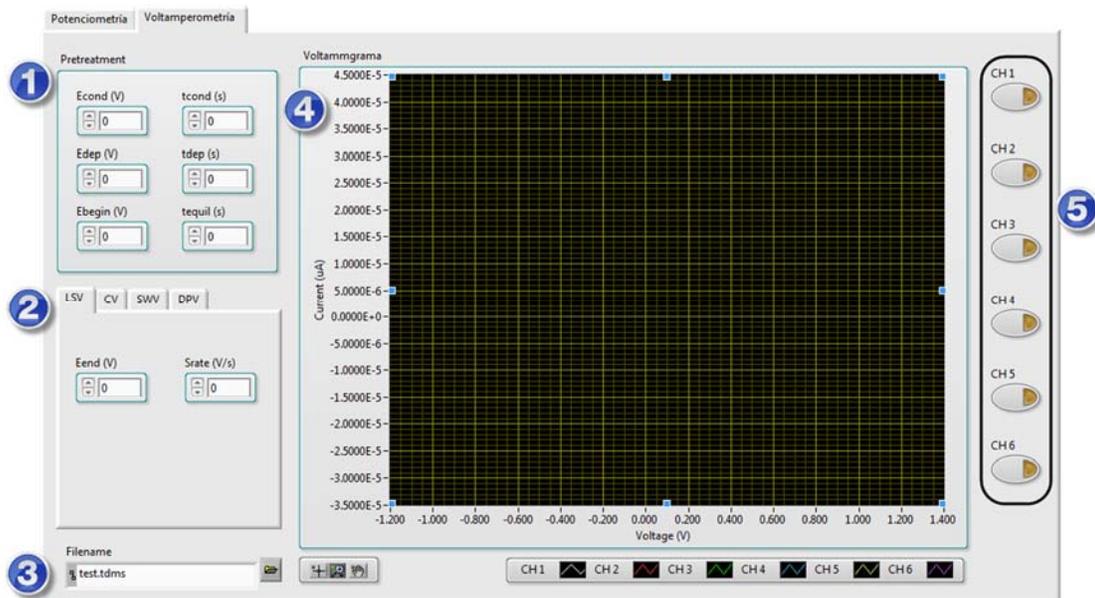


Figura 20 Interfaz para voltamperometría

La interface para voltamperometría consta de controles para el pretratamiento (1), pestañas para seleccionar los diferentes tipos de voltamperometría (2), el control para definir el nombre y la ruta del archivo que contendrá los datos (3), una gráfica donde se muestra el voltamperograma (4) y botones para seleccionar los canales a utilizar(5).

3.2.2 Sistema Potenciométrico

Para realizar técnicas potenciométricas se utilizó, del sistema presentado por J.M Gutierrez en 2008 [49], la unidad de acondicionamiento de señal para procesar las señales provenientes de un arreglo de electrodos selectivos a iones.

Cada tarjeta está constituida por un amplificador de instrumentación INA116 y un filtro activo UAF42 ambos de firma BurrBrown (Figura 21). El amplificador de instrumentación elegido posee una entrada FET-monolítica con entrada de baja

corriente de 3fA e impedancia de $1 \times 10^{15} \Omega$ en paralelo con 0.2pF que permite acoplar la impedancia del electrodo. El amplificador fue configurado con una ganancia de x16, lo que permite tener una relación de rechazo en modo común de 84dB (medida desde CD hasta 60Hz), a la salida de éste le sigue un filtro pasa bajas de segundo orden tipo Butterworth de frecuencia de corte de 2Hz, en configuración inversora.

Dado que las señales potenciométricas poseen una baja frecuencia próxima a la de CD, cualquier perturbación debida al ruido puede provocar errores de medición que se verán reflejadas en determinaciones erróneas de concentración. A fin de evitar esto, el INA116 posee conexiones adyacentes a las de entrada para formar un circuito de guarda que protege de perturbaciones a la señal de interés.

Las etapas de adquisición y comunicación y control desde la PC del sistema desarrollada por J.M Gutierrez fueron reemplazadas por la tarjeta de adquisición PXI-6221 de National Instrument y el software de control basado en LabVIEW®.

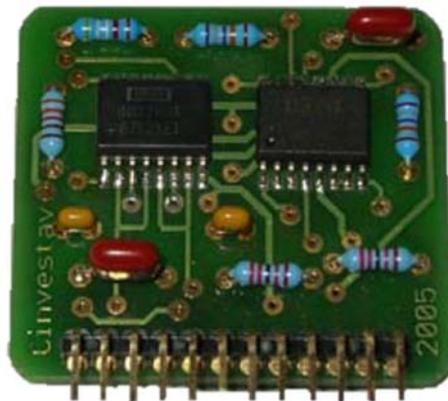
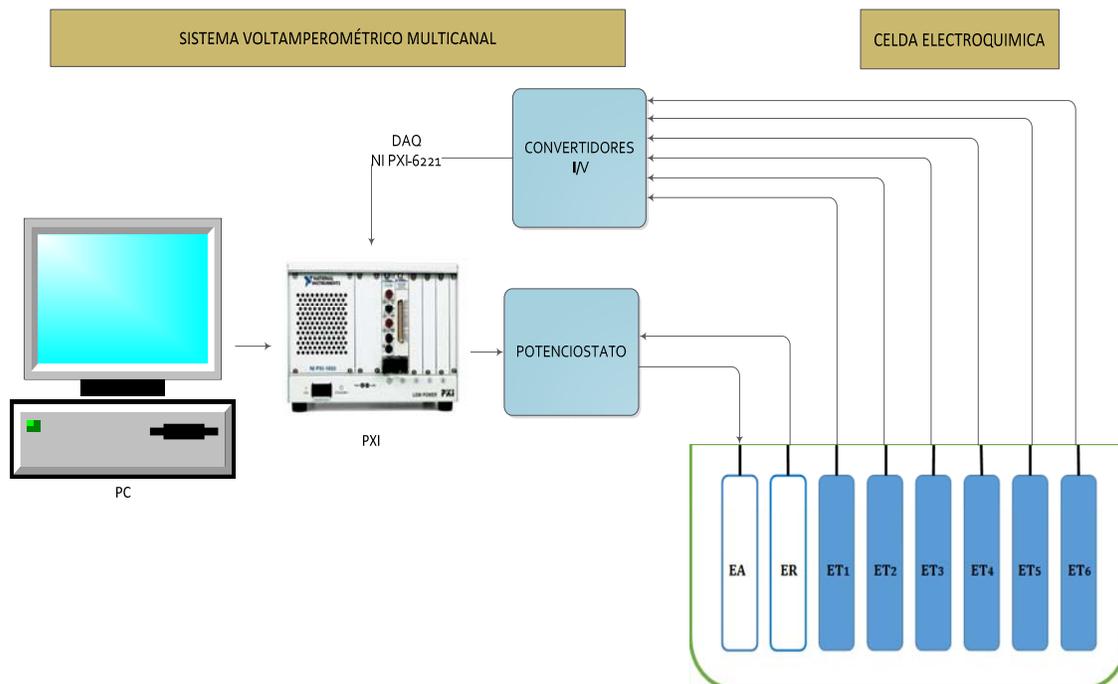


Figura 21 Módulo de acondicionamiento de señales potenciométricas

3.2.3 Sistema Voltamperométrico

Como se menciona en la sección 2.3 un sistema de voltamperometría consta de un generador de barrido, un potencióstato, un circuito convertidor de corriente a voltaje y un sistema de adquisición de datos. El sistema construido, Figura 22, integra el generador de barridos y la adquisición en la PXI-6221.



*Figura 22 Sistema de voltamperometría
El PXI funciona como generador de barridos y sistema de adquisición*

Generador de barrido

El generador de barrido fue implementado con el módulo PXI6221 de National Instruments el cual es un dispositivo de adquisición de datos de la serie M. Los dispositivos de la Serie M con salida analógica tienen dos o cuatro canales de

salida analógica (AO) que son controlados por un solo reloj y son capaces de la generación de formas de onda.

La Figura 23 muestra el diagrama a bloques de salida analógica de los dispositivos de la Serie M, hay que recordar que el modulo utilizado únicamente cuenta con dos salidas analógicas por que únicamente tendrá dos convertidores digital-analógico (DAC) los cuales convierten los códigos digitales a voltajes analógicos.

El bloque AO FIFO permite la generación de formas de onda de salida analógica. Se trata de un buffer de memoria tipo FIFO (first in first out) entre el ordenador y los DACs que permite descargar los puntos de una forma de onda en el dispositivo de la Serie M, sin la interacción del ordenador.

El reloj de muestreo de la salida analógica (AO Sample Clock) lee una muestra de la DAC FIFO y genera la tensión de la salida analógica.

Por último los bloques de nivel de offset y selección de referencia (AO Offset y AO Reference Selection) permiten cambiar el rango de las salidas analógicas.

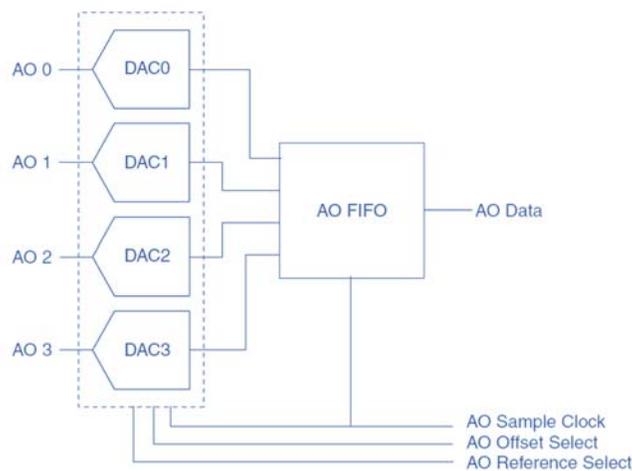


Figura 23 Circuito de salida analógica de los dispositivos de la Serie M

En el módulo NI-6221 no se puede modificar el rango de las salidas analógicas, es decir, el offset de la salida analógica (AO Offset) y la referencia (AO Reference) siempre son los mismos: 0 y 10 V respectivamente. Por lo tanto, para el NI-6221, el rango de las salidas analógica (Range AO) es ± 10 V con una resolución de $\frac{20V}{2^{16}} = 305\mu V$.

Para obtener los diferentes barridos se elaboraron programas en LabVIEW® colocando en el panel frontal (Figura 20) los controles necesarios para configurar cada uno de los barridos. Estos controles se encuentran divididos en dos grupos: pretratamiento (pretreatment) y medida (measurement).

Los controles de pretratamiento son seis (Figura 24) y se describen a continuación:

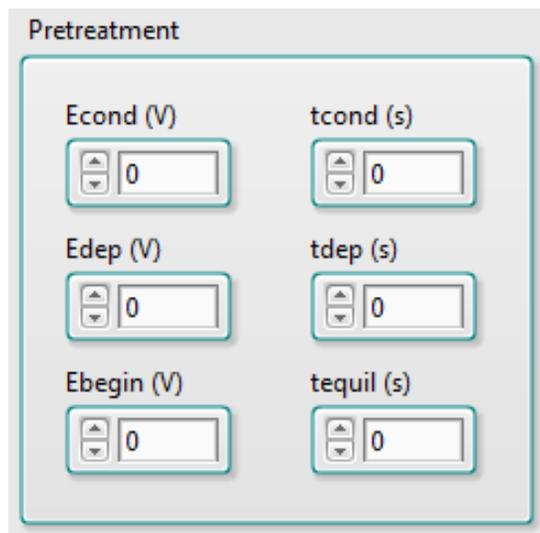


Figura 24 Controles para el pretratamiento

- E_{cond} (V): Voltaje aplicado antes de la deposición. Solamente es relevante cuando t_{cond} es mayor a 0.

- E_{dep} (V): Voltaje aplicado durante la deposición. Únicamente es significativo cuando t_{dep} es mayor a 0
- E_{begin} (V): Potencial cuando comienza el barrido (-4.4 V a +2.7 V)
- t_{cond} (s): Tiempo de acondicionamiento
- t_{dep} (s): Tiempo de deposición
- t_{equil} (s): Tiempo de equilibrio. Durante este tiempo E_{begin} es aplicado

Mientras que los controles de medida dependerán de la técnica voltamperométrica seleccionada (Figura 25): voltamperometría lineal (LSV), voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV) o voltamperometría diferencial de pulso (DPV).

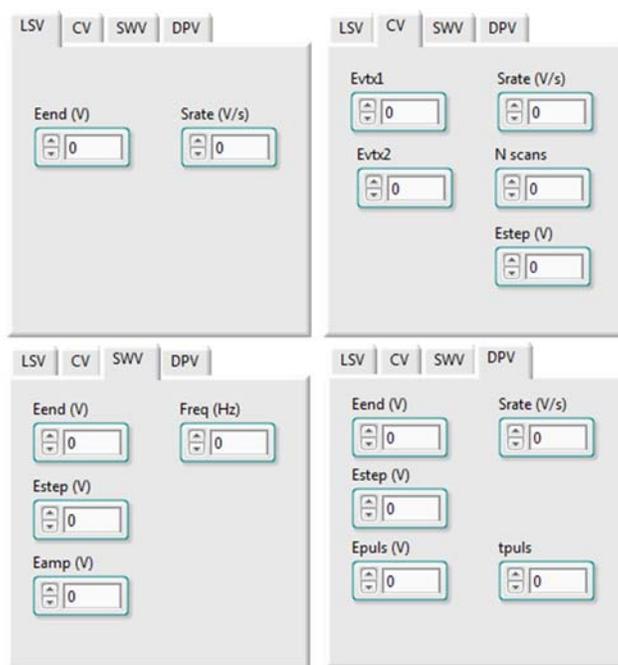


Figura 25 Controles para configurar los diferentes barridos

En la Tabla 2 se describen cada uno de los controles para la configurar los diferentes barridos.

Tabla 2 Controles utilizados para la configuración de la señal de barrido

Control	Técnica				Descripción
	LSV	CV	SWV	DPV	
$E_{end}(V)$	✓	✓			Potencial donde el barrido se detiene.
$S_{rate}(V/s)$	✓				Velocidad del barrido.
E_{vtx1}		✓			Potencial donde la dirección del barrido se invierte.
E_{vtx2}		✓			Potencial donde la dirección del barrido se invierte de nuevo o donde el barrido se detiene si $E_{vtx2}=E_{begin}$.
N_{scans}		✓			Número de barridos.
E_{step}			✓		Amplitud del escalón.
E_{amp}			✓		Amplitud de la señal cuadrada.
F_{req}			✓		Frecuencia de la señal cuadrada.
T_{puls}				✓	Duración del pulso.
E_{puls}				✓	Amplitud del pulso.

La secuencia de aplicación de los potenciales es como sigue:

1. E_{cond} durante t_{cond} segundos.
2. E_{dep} durante t_{dep} segundos.
3. E_{begin} durante t_{equil} segundos.
4. El barrido desde E_{begin} hasta E_{end} .

Potenciostato y Convertidor de Corriente a Voltaje

El objetivo principal del potenciostato es mantener un voltaje entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo para controlar la reacción electroquímica y ofrecer una señal de salida proporcional a la corriente del electrodo de trabajo (WE).

El rendimiento del potenciostato depende en gran medida de los parámetros eléctricos de los amplificadores seleccionados. El diseño de un potenciostato usando un amplificador de corriente de alto sesgo sin especificaciones de precisión impactará en la sensibilidad del sensor y aumentara la variación de su señal. Un amplificador de precisión, de corriente de polarización de entrada ultrabaja, tal como el LMP7702 de Texas Instrument, mejora el rendimiento del circuito potenciostático [50].

En el potenciostato, la corriente de polarización de entrada del amplificador de control es una de las especificaciones críticas. La entrada inversora está conectada al electrodo de referencia (RE), y no se puede extraer ninguna corriente significativa desde el electrodo de referencia. Un amplificador de corriente de polarización de entrada ultra baja asegurará que el electrodo de referencia mantendrá el potencial constante.

La Figura 26 muestra el diagrama del potenciostato armado, como se dijo anteriormente su función principal es asegurar el seguimiento del voltaje aplicada en condiciones de carga variable. La retroalimentación negativa del operacional crea una tierra virtual en el electrodo de trabajo por lo que el voltaje de la celda viene dado por:

$$V_{cell} = -V_{RE} \quad (8)$$

De acuerdo a la Figura 26 el potencial del electrodo de referencia es adquirido por el amplificador operacional OP₁ asegurando que no pase corriente a través del electrodo de referencia. La retroalimentación negativa del amplificador operacional OP₂ (que se conecta a través de la celda) fuerza el nodo x a tierra. El voltaje en el nodo x es un medio de la suma de V_{src} y V_{RE} . De ello se deduce que el voltaje en el nodo x sólo es igual a cero (tierra) cuando $V_{src} = -V_{RE}$ o por la ecuación (8), cuando $V_{src} = V_{cell}$. Por lo tanto, la retroalimentación negativa del potencióstato garantiza que el voltaje de la celda sea igual al voltaje de la fuente [51].

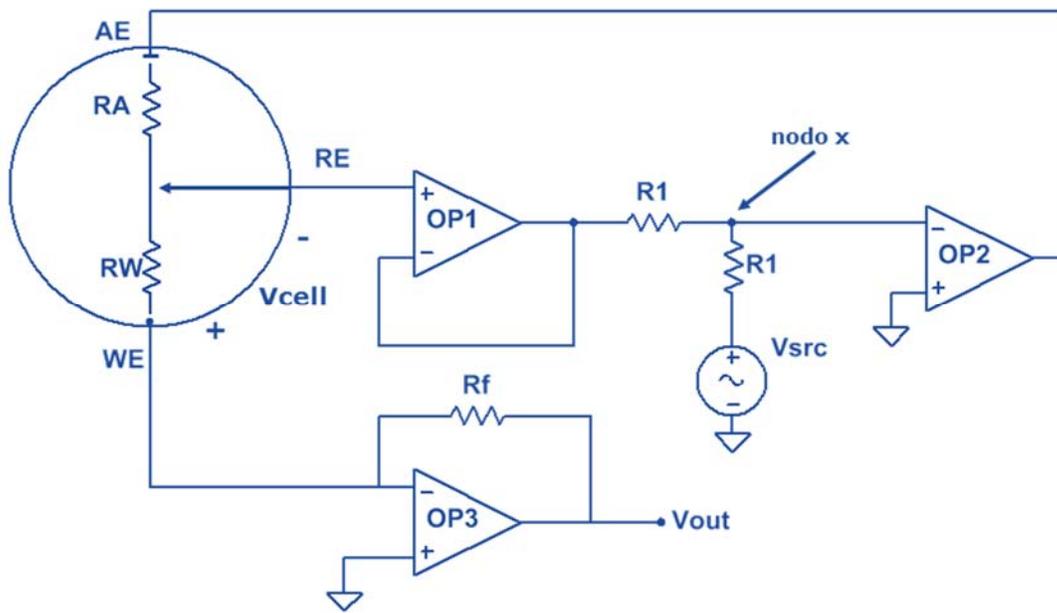


Figura 26 Circuito del potencióstato

El amplificador OP3 de la Figura 26 está configurado como un amplificador de transimpedancia. La corriente del sensor fluye a través de R_f (conectada a tierra virtual) por lo que:

$$V_{out} = -R_f I_f \quad (9)$$

Se utilizó un convertidor de corriente a voltaje por sensor. Cada tarjeta (Figura 27) está constituida por un amplificador de precisión LMP7701. A la salida de estos le sigue un filtro pasa bajas de segundo orden tipo Butterworth de frecuencia de corte de 2 KHz, en configuración inversora. Para el cálculo de los componentes del filtro se utilizó el programa FILTER42 de BURR-BROWN® [52].

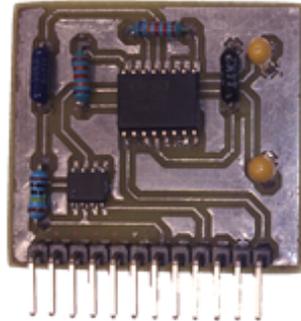


Figura 27 Módulo convertidor de corriente a voltaje

Adquisición de Datos

La adquisición de las señales, tanto voltamperométricas como potenciométricas, se hace a través de los canales analógicos de entrada de la tarjeta PXI-6221. La Figura 28 muestra los principales bloques de las entradas analógicas de los dispositivos de la serie M de National Instruments. Como se muestra en la figura el rango de entrada es configurable y en este caso se utilizó $\pm 5V$, obteniendo una resolución de $160\mu V$.

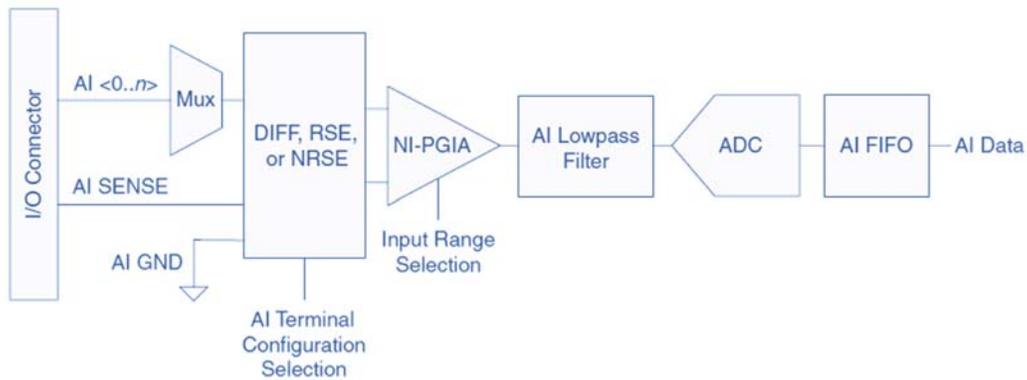


Figura 28 Diagrama a bloques de las entradas analógicas del PXI 6221

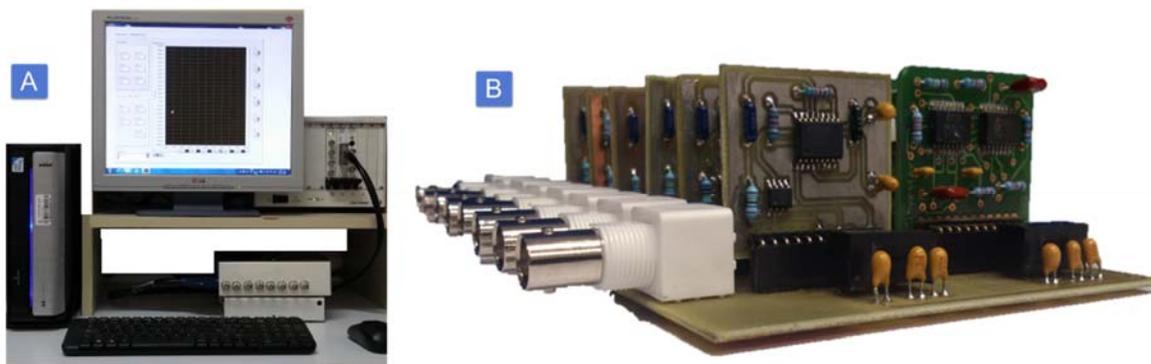
3.2.4 Fuente de Alimentación

Como los amplificadores operacionales utilizados tanto para el sistema de potenciometría como para el de voltamperometría requieren de fuentes de voltaje simétricas y la tarjeta PXI-6221 únicamente nos proporciona terminales con voltaje de salida positivo se requirió la utilización de convertidores DC-DC.

La fuente de alimentación fue colocada en la tarjeta del principal junto con un conmutador de carga TPS22960 de Texas Instruments que conecta a la terminal de voltaje de la tarjeta PXI-6221 (PXI 8), +5V, al sistema voltamperométrico o al potenciométrico de acuerdo a la selección realizada. El TPS22960 soporta una corriente máxima de 500 mA y tiene una resistencia de encendido, r_{ON} , de 342 m Ω . El convertidor DC-DC AM2D-0505DZ de la marca Aimtec convierte +5V en voltajes de salida de $\pm 5V$ y es capaz de suministrar una corriente máxima de ± 200 mA suficiente para la alimentación de todos los circuitos integrados empleados.

3.3 Generalidades

El sistema completo compuesto por la PC, el PXI y los sistemas de acondicionamiento de señales potenciométricas y voltamperométricas se observan en la Figura 29. Los diagramas eléctricos y las placas de circuito impreso de cada sección pueden consultarse en el Apéndice A y los programas realizados en el apéndice B.



*Figura 29 Sistema Integral de Laboratorio
A) Sistema completo, B) Sistema de acondicionamiento de señales voltamperométricas y potenciométricas.*

A continuación se presentan los resultados obtenidos. Primero se describen los resultados para el sistema potenciométrico seguidos de las características del sistema voltamperométrico comenzando por la caracterización del generador de barridos, continuando con las características de sensibilidad, resolución, precisión y exactitud del sistema.

4.1 Sistema Potenciométrico

El funcionamiento del sistema potenciométrico (SP) se comprobó utilizando un generador de funciones arbitrarias marca Agilent modelo 33220A y un osciloscopio Tectronix modelo TDS2014 (Figura 30). El generador se configuró para entregar a la salida señales senoidales de 100mVp y 10mVp con una frecuencia de 1Hz. Las señales adquiridas se compararon con la señal medida en el osciloscopio. Posteriormente se varió la amplitud de la señal senoidal para obtener la amplitud a la que se satura el sistema potenciométrico.

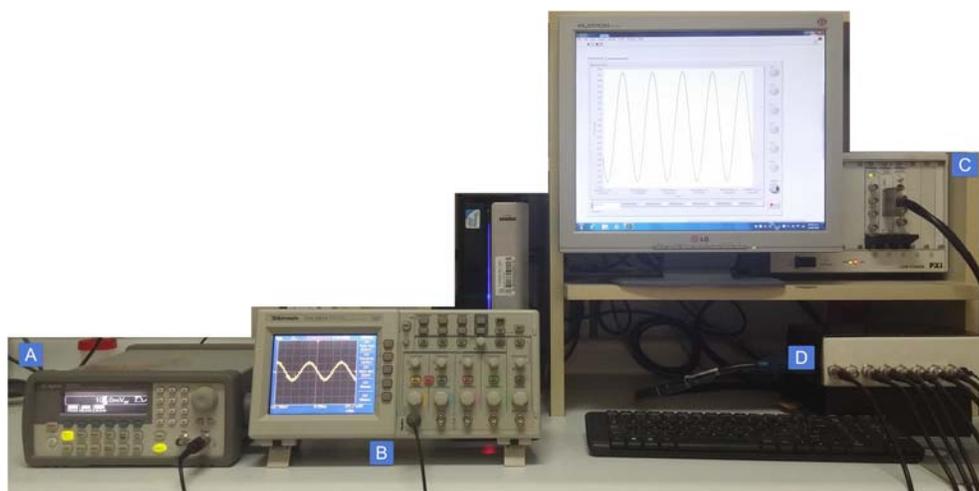


Figura 30 Equipo utilizado para la caracterización del sistema potenciométrico
A. Generador, B. Osciloscopio, C. PXI, D. Tarjetas de acondicionamiento de señal

Como ya se mencionó el SP cuenta con un botón para calibrar. Para utilizar esta función primero se deben conectar los canales a tierra, después presionar el botón calibrar y el sistema empezará a medir el valor promedio de la señal, el voltaje de corriente directa. Una vez que se desactiva este botón el sistema realizará la resta del voltaje promedio al voltaje medido (Figura 31).

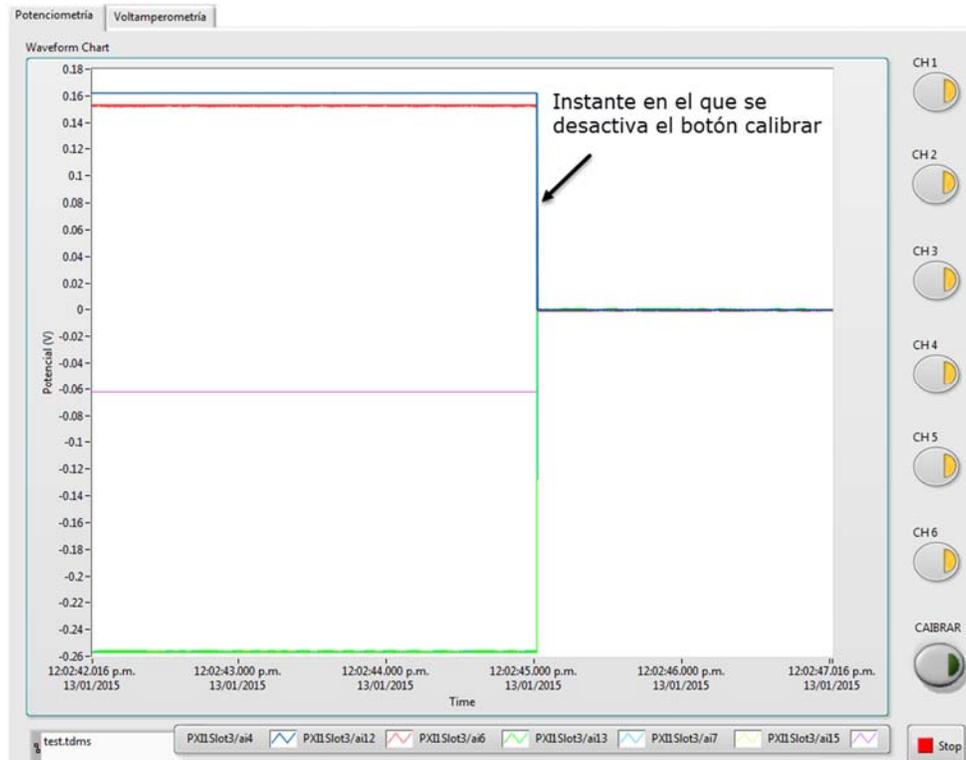


Figura 31 Calibración del Sistema Potenciométrico

Una vez que el sistema termina la calibración se muestra el mensaje “Sistema Calibrado” y un boton de confirmacion “OK” (Figura 32). Cuando se presiona el boton “OK” del mensaje el boton de calibrar se desactiva automaticamente.

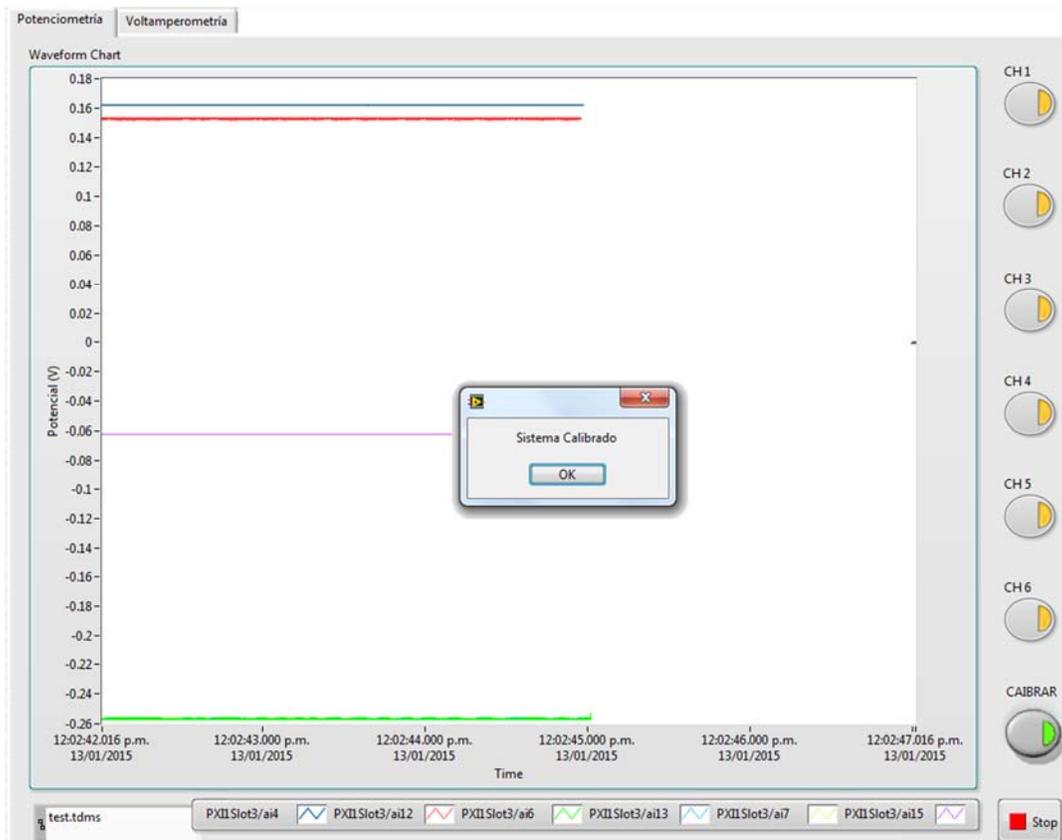


Figura 32 Mensaje de calibración del sistema

La Figura 33 muestra la señal obtenida del generador en el osciloscopio, y la obtenida por cuatro de los canales del sistema potenciométrico, el canal 5 no se conecto al generador para ver la señal de ruido presente, señal de color verde, el cual tiene una amplitud de 0.2mVpp y el canal 6 no se activó para ver el correcto funcionamiento del sistema. La Figura 34 muestra las señales de todos los canales cuando fueron conectados a la señal del generador.

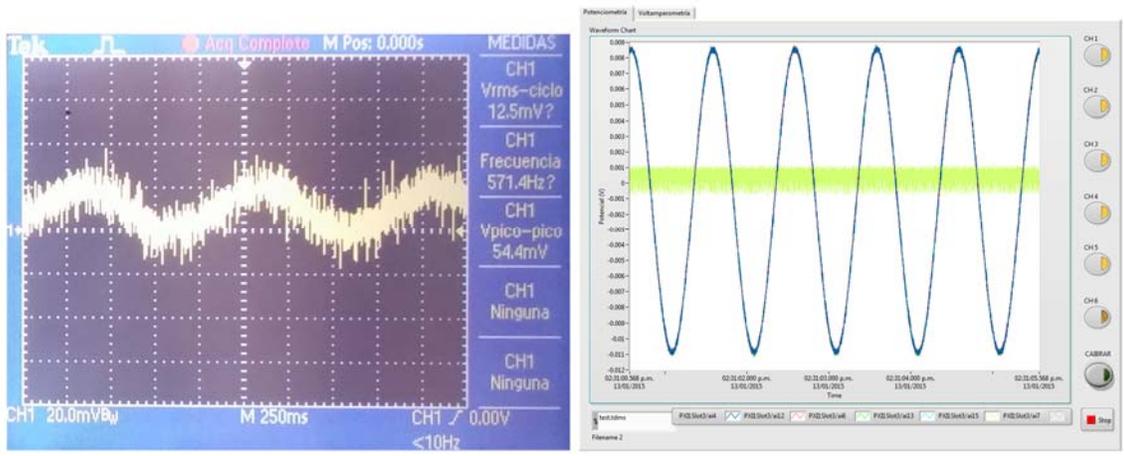


Figura 33 Medición de una señal con el sistema potenciométrico. La señal es obtenida de un generador configurado para una onda senoidal de 1Hz y 10mVp.

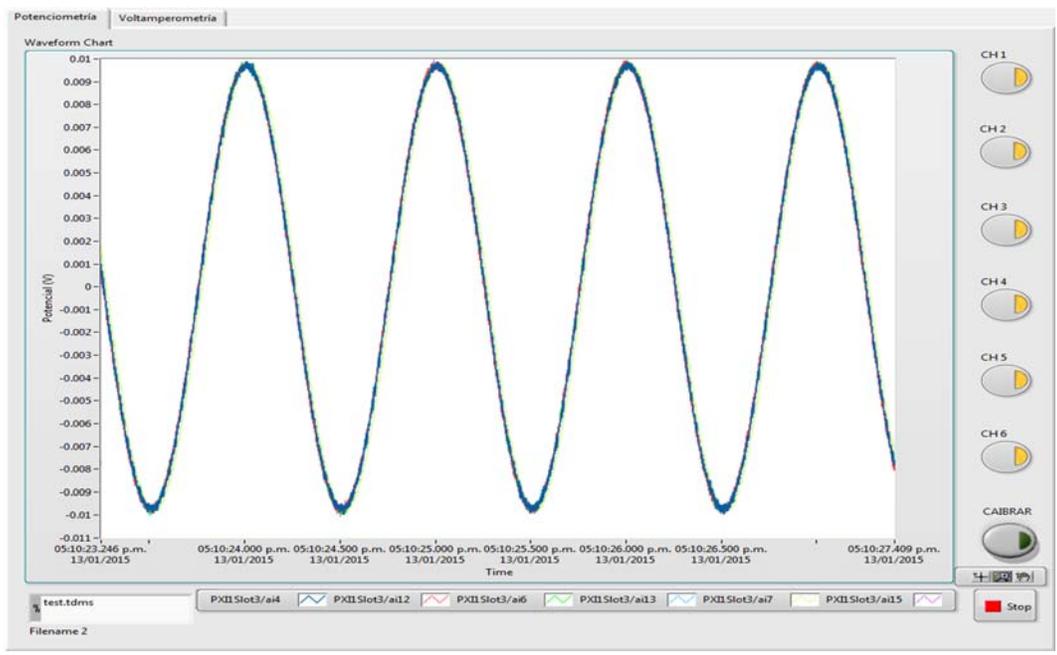


Figura 34. Características de la señal medida con el sistema potenciométrico. La señal tiene un periodo de 1s y una amplitud de 0.01Vp.

4.2 Sistema Voltamperométrico

Para caracterizar cada una de las señales generadas se utilizó un osciloscopio modelo TDS2014 marca Tektronix.

Como se mencionó en el Capítulo II el barrido lineal aumenta típicamente hasta 2V. La Figura 35 muestra la configuración en el sistema diseñado para un barrido lineal donde el voltaje inicial (Ebegin) se configuró en -2V, el voltaje final (Eend) de 2V, y la tasa de muestreo (Srate) de 1V/s. Por lo que el barrido debe tener una amplitud de 4V y una duración de 4s como se muestra en las imágenes del centro y la derecha respectivamente.

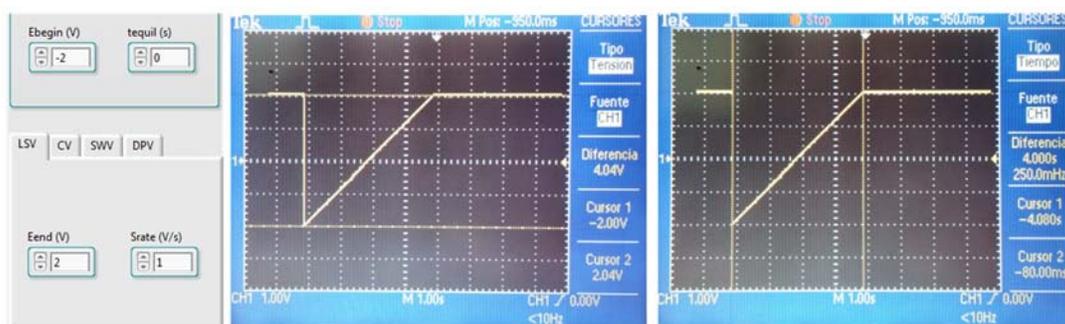


Figura 35 Medición del Barrido Lineal.

Se utiliza un osciloscopio TDS2014 de Tektronix para comprobar que el barrido coincida con los parámetros programados en la interfaz. La imagen del centro muestra la medición de la amplitud de la señal (4.04V) y la de la derecha la duración del barrido (4s).

Los parámetros de un barrido cíclico son elegidos para un experimento dado y en su intervalo tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos. La Figura 36 se configuró, de acuerdo a experimentos realizados en otros trabajos [53], con un voltaje inicial de 0V, el primer voltaje de inversión (E_{vtx1}) de -1.1V, y el segundo voltaje de inversión (E_{vtx2}) de 1.3V con una velocidad de 1V/s e incrementos de voltaje de 0.0036V. Con estos parámetros

la duración de un barrido es de 4.8s. Para los cuatro barridos (Nscan) la duración total es de 19.2s.

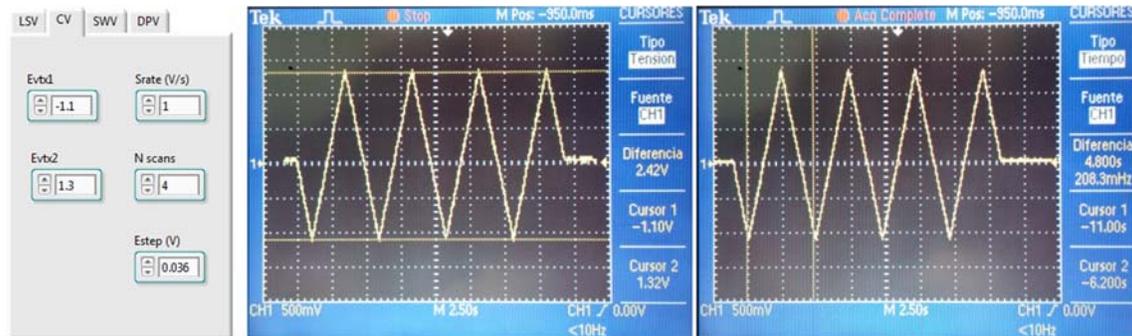


Figura 36 Medición del Barrido Cíclico.

Se utiliza un osciloscopio TDS2014 de Tektronix para comprobar que el barrido coincida con los parámetros programados en la interfaz. En la imagen del centro se mide la amplitud del barrido que es de 2.4V. La imagen de la derecha muestra la duración de 4.8s del primer barrido.

Las señales para voltamperometría de pulsos se muestran en la Figura 37 y en la Figura 38. Ambos barridos presentan las mismas características: voltaje inicial de -2V, voltaje final de 2V, amplitud del pulso de 0.1V e incrementos de 0.05V. Las diferencias radican en la velocidad del barrido y la frecuencia del pulso.

Para el barrido de onda cuadrada se programó una frecuencia de los pulsos de 5Hz. Al operar en estas condiciones el barrido requiere aproximadamente 16 s.

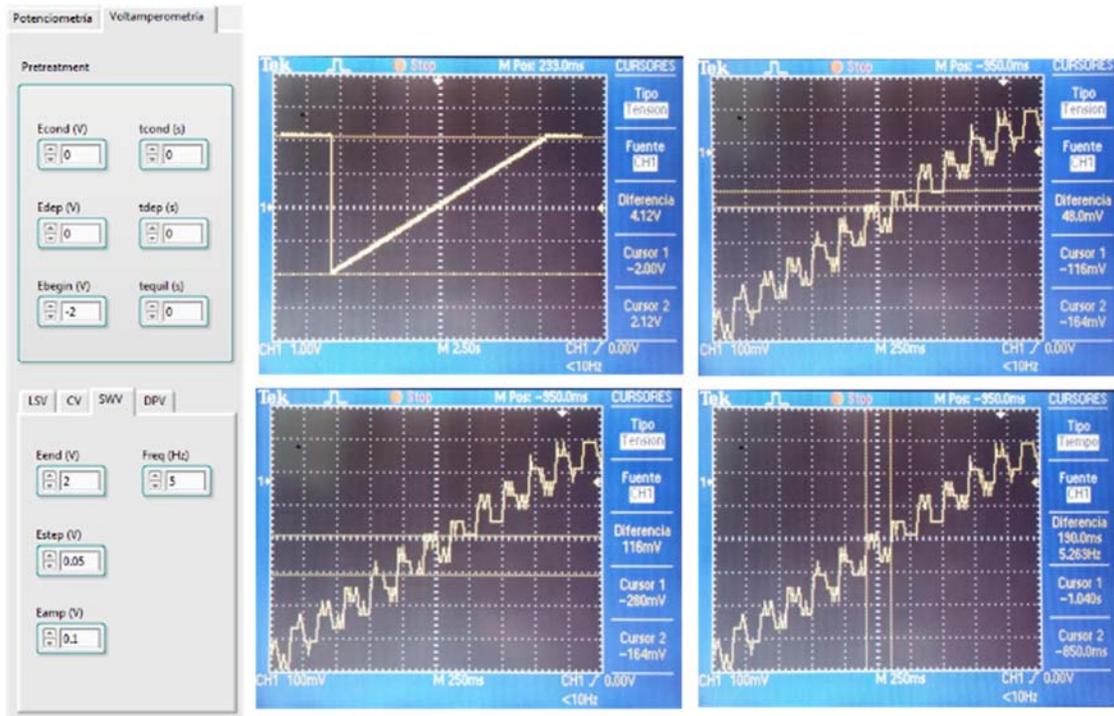


Figura 37 Medición del Barrido de Onda Cuadrada.

El primer oscilograma muestra la amplitud del barrido igual a 4.12 V (Eend-Ebegin). Los otros tres muestran las características de la señal cuadrada un escalón de 48 mV (Estep), una amplitud del pulso (Eamp) de 116 mV y una frecuencia de 5.2 Hz.

Como se mencionó en el Capítulo II en el barrido de voltamperometria de pulso diferencial se aplican pulsos pequeños durante el segundo semiperiodo de la señal de excitación. Para el barrido diferencial programado la frecuencia es de 50Hz ($t_{puls}=0.01s$) y la duración del barrido diferencial, que depende directamente de la velocidad (Srate), de 4s.

La Figura 38 muestra los parámetros de configuración de la señal para voltamperometria diferencial de pulso, así como la señal obtenida con el osciloscopio donde se mide la duración del barrido, la amplitud y duración de los pulsos así como el incremento entre cada pulso.

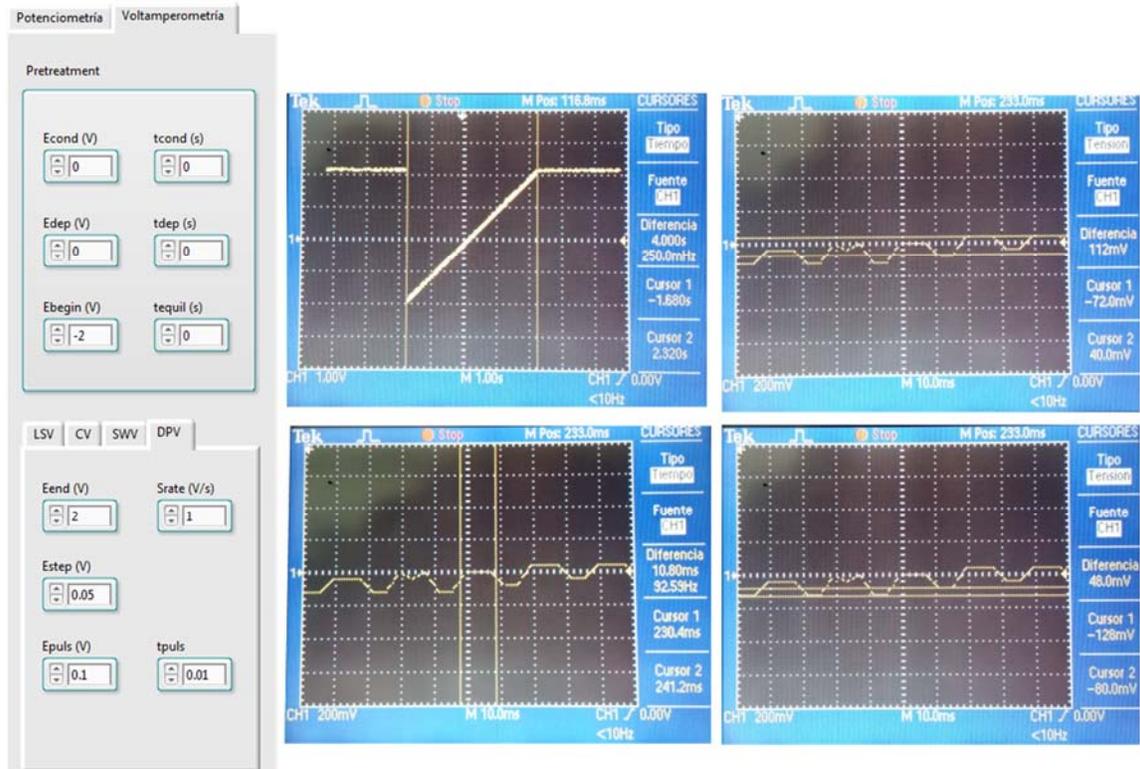


Figura 38 Medición del Barrido Diferencial de Pulsos.

Las características de las señales generadas en el sistema electroquímico integral de laboratorio para lenguas electrónicas (SEI) se enlistan en la Tabla 3 y se comparan por los proporcionados por Metrohm para su sistema PGSTAT128N MBA [54].

Tabla 3 Principales parámetros de los diferentes barrido

Barrido	Parámetro	Rango	
		SEI	PGSTAT128N MBA
LSV	Eend	-4.4 a 2.7 V	---
	Srate (min)	0.001 V/s	.001 V/s a 5 V/s
CV	Evtx1	-4.4 a 2.7 V	---
	Evtx2	-4.4 a 2.7 V	---
	Nscans	1 a 5	---
	Srate (min)	0.001 V/s	.001 V/s a 5 V/s
SWV	Eend	-4.4 a 2.7 V	---
	Estep	.001 a 1 V	---
	Eamp	.010 a 2 V	1 mV a 250 mV
	Freq	0.1 a 500 Hz	1 Hz a 400 Hz
DPV	Eend	-4.4 V a 2.7 V	---
	Epuls	0.010 a 2 V	---
	tpuls	1 a 200 ms	1 a 200 ms

--- no proporcionados por el fabricante

Las características principales de todo instrumento de medición son:

- **Sensibilidad:** es la relación entre la respuesta del instrumento y la magnitud de la cantidad que se mide. En otras palabras podemos entender la sensibilidad como el cociente que resulta del cambio en la indicación del instrumento dividido por el cambio en la variable medida que causa al primero
- **Resolución:** Es el menor incremento de la variable bajo medición que puede ser detectado con certidumbre por dicho instrumento.

- Precisión: Grado de concordancia entre las indicaciones o valores medidos obtenidos por mediciones repetidas sobre los mismos o similares objetos en condiciones especificadas.
- Exactitud: Grado de concordancia entre el valor medido y el valor verdadero del mesurando.

La sensibilidad del instrumento está directamente relacionada con el valor de la resistencia del convertidor de corriente a voltaje ya que un cambio en la corriente medida proporcionara un cambio en el voltaje de salida del convertidor y por ende en la lectura realizada, entre más grande sea la resistencia menor será el cambio de corriente necesario para poder cambiar la cantidad de voltaje medido. En el sistema $100 \mu A$ provoca un cambio de $1 V$ en la medición por lo que la sensibilidad será:

$$Sensibilidad = \frac{1 V}{100 \mu A} = 0.01 \frac{V}{\mu A}$$

La resolución está determinada por la resolución del sistema de adquisición la cual como se mencionó en el capítulo 3 es de $160 \mu V$. Si se convierte este voltaje a corriente, tomando en cuenta que en el convertidor I-V la resistencia es de $10 K\Omega$, tendremos que el menor incremento de corriente que se puede detectar será:

$$Resolución = \Delta I_{min} = \frac{V}{R} = \frac{160 \mu V}{10 K\Omega \pm 1\%} = 16 \pm 0.16 nA$$

4.2.1 Evaluación del sistema voltamperométrico

Para asegurarnos de la precisión del instrumento se realizaron varias mediciones utilizando voltamperometría cíclica. El barrido se configuró para cuatro

ciclos (Nscan=4) comenzando desde -1.1V (Ebegin) con voltajes de inversión en -1.1 y 1.3V, Evtx1 y Evtx2 respectivamente, con pasos, Estep, de 0.001V a una velocidad Srate de 0.1 V/s.

En la práctica suelen descartarse los primeros ciclos del barrido y utilizarse los últimos ciclos, esto debido a la estabilización del sistema. En los experimentos realizados se utilizaron las señales adquiridas durante el último ciclo del barrido.

La celda electroquímica utilizada consta de un electrodo de referencia de doble unión Ag/AgCl, de un electrodo comercial de platino utilizado como electrodo auxiliar y de seis electrodos de trabajo, todos ellos sumergidos en agua bidestilada.

El material composite de los electrodos de trabajo es resina Epo-Tek H77 mezclada con grafito y un catalizador metálico en las proporciones mostradas en la Tabla 4 teniendo presente que se utilizaron aproximadamente 0.4g de pasta para cada electrodo [49, 55].

Estos sensores son utilizados en otros trabajos para la cuantificación de compuestos oxidables[56], mezclas de aminoácidos [57], compuestos fenólicos [58], la determinación de presencia de metales pesados [49] y el análisis de cavas [53].

*Tabla 4 Composición de los electrodos de trabajo
Los composites con mezclas entre metales tienen una proporción 3:2*

Electrodo	Epoxy (%)	Grafito (%)	Catalizador (%)
Grafito	80	20	
Platino	65	15	20
Oro	65	15	20
Paladio	65	15	20
Pt/Pd	65	15	20
Au/Pd	65	15	20

En la Figura 39 se observan los voltamperogramas del último ciclo de cada uno de los sensores en tres pruebas consecutivas.

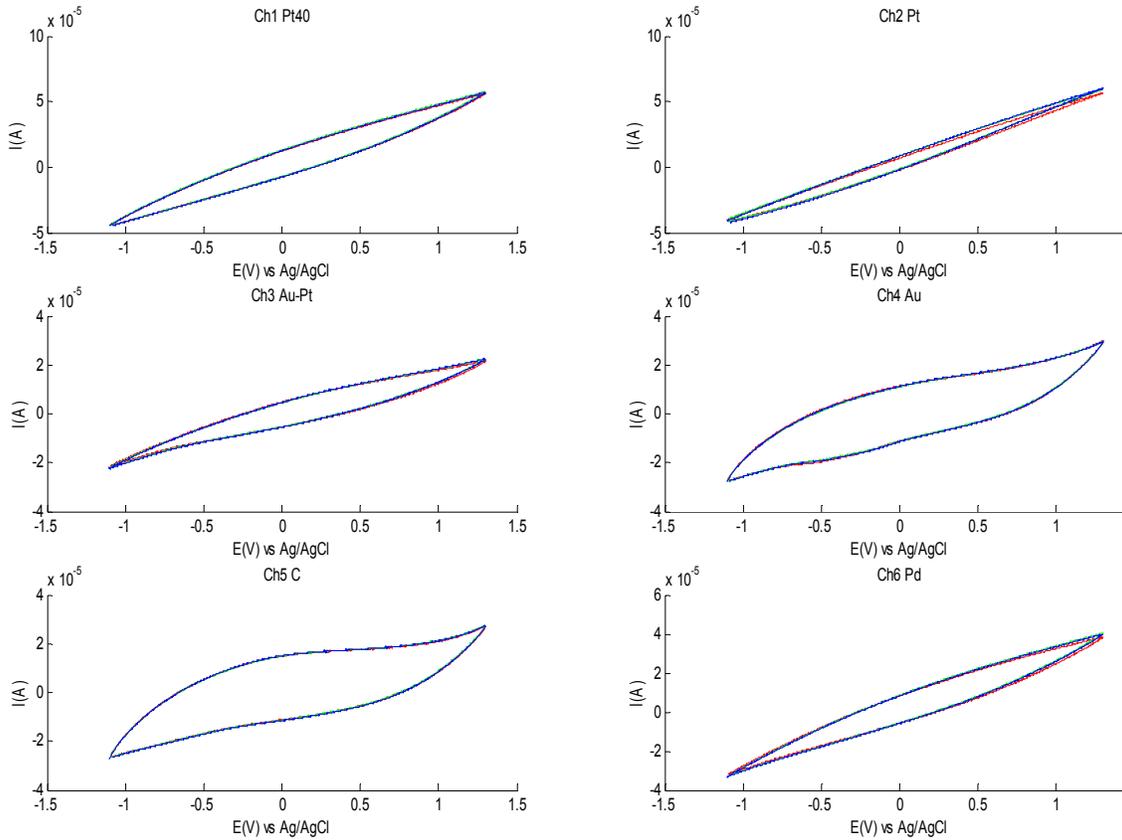


Figura 39 Repetitividad del sistema

Se comparan las señales obtenidas en cada sensor para el mismo barrido en tres pruebas diferentes realizadas consecutivamente para que existan condiciones similares

De las mediciones realizadas se obtuvo el promedio de las desviaciones estándar de cada uno de los canales siendo la máxima $0.46 \mu A$. Si consideramos que las mediciones realizadas son del orden de $40 \mu A$ esta desviación representa el 1.15% lo que da certidumbre de la repetibilidad de las mediciones.

Recordando que la precisión es el grado de concordancia entre los valores medidos obtenidos, y utilizando el factor de forma propuesto por L. Moreno para cuantificar la similitud entre dos señales [59], podemos utilizar este factor como indicador del grado de concordancia o de precisión.

El factor de forma considera el área bajo ambas señales cuando son superpuestas y es definido como la relación de áreas entre el área intersectada de ambas curvas y el área total encerrada por ambas curvas.

Utilizando teoría de conjuntos esto se puede expresar como $f_f = \frac{A \cap B}{A \cup B}$. El rango de este factor es de 0 a 1 según la similitud, 0 cuando ambas señales no tienen similitud y 1 cuando son iguales.

Considerando el valor absoluto de las señales discretas de longitud M, el factor de forma se puede expresar como:

$$f_f = \frac{A \cap B}{A \cup B} = \frac{\sum_{i=1}^{i=M} \min\{|a_i|, |b_i|\}}{\sum_{i=1}^{i=M} \max\{|a_i|, |b_i|\}}$$

Donde a_i es i-ésimo punto de la prueba A y b_i es i-ésimo punto de la prueba B.

La gráfica de la Figura 40 muestra los factores de forma entre las señales correspondientes a las corrientes de cada uno de los sensores utilizados. En ella se observa que los factores de forma son mayores a 0.95 (línea roja) lo que indica gran repetibilidad entre las diferentes pruebas.

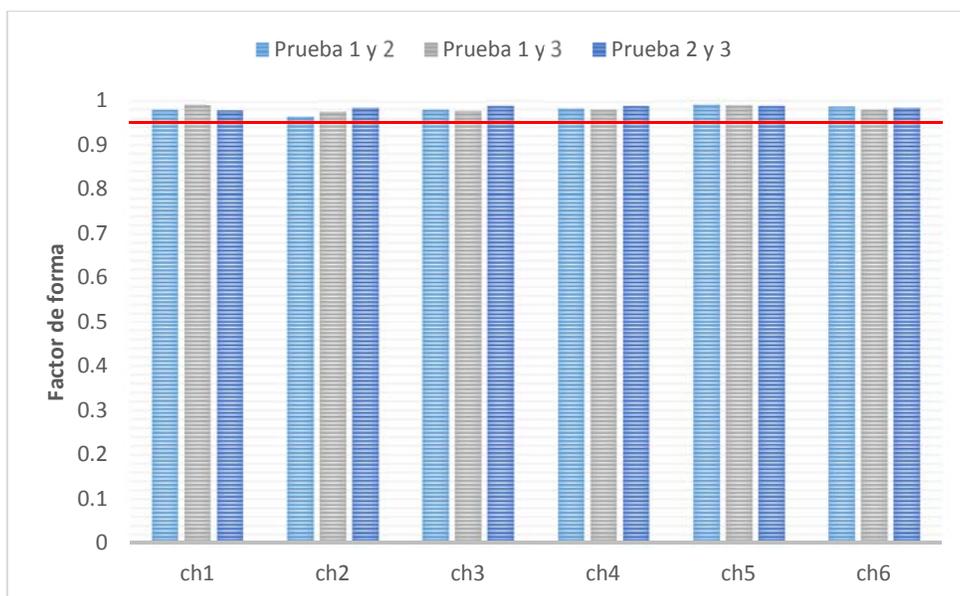


Figura 40 Factor de forma para la determinación de repetibilidad. Se calcula el factor de forma entre las señales de un mismo canal para diferentes pruebas aplicando voltamperometría cíclica

Para determinar la exactitud del sistema es necesario conocer el valor verdadero o bien tener un patrón contra el cual compararlo. Al utilizar una celda dummy [10, 60] podemos conocer por análisis el valor teórico de la respuesta y compararlo con el valor obtenido con el sistema, o bien se puede comparar las mediciones con las realizadas con otro instrumento de mayor exactitud.

En nuestro caso comparamos las mediciones realizadas con el sistema propuesto y las realizadas con un potenciostato/galvanostato comercial multicanal de la marca Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT128N MBA de alto rendimiento para mediciones electroquímicas en celdas pequeñas. Los experimentos se llevaron a temperatura ambiente y los voltamperogramas cíclicos se realizaron bajo condiciones de reposo. La velocidad del barrido se fijó en 0.1 Vs^{-1} con pasos de 3.66 mV. El barrido de potencial fue entre -1.0 y 1.3V. La muestra fue agua bidestilada.

La comparación se realizó obteniendo el coeficiente de correlación y el factor de forma entre las señales obtenidas con el PGSTAT128N MBA y las obtenidas con el sistema propuesto. La Figura 41 muestra los voltamperogramas obtenidos con el sistema construido (SEI) y el PGSTAT128N MBA.

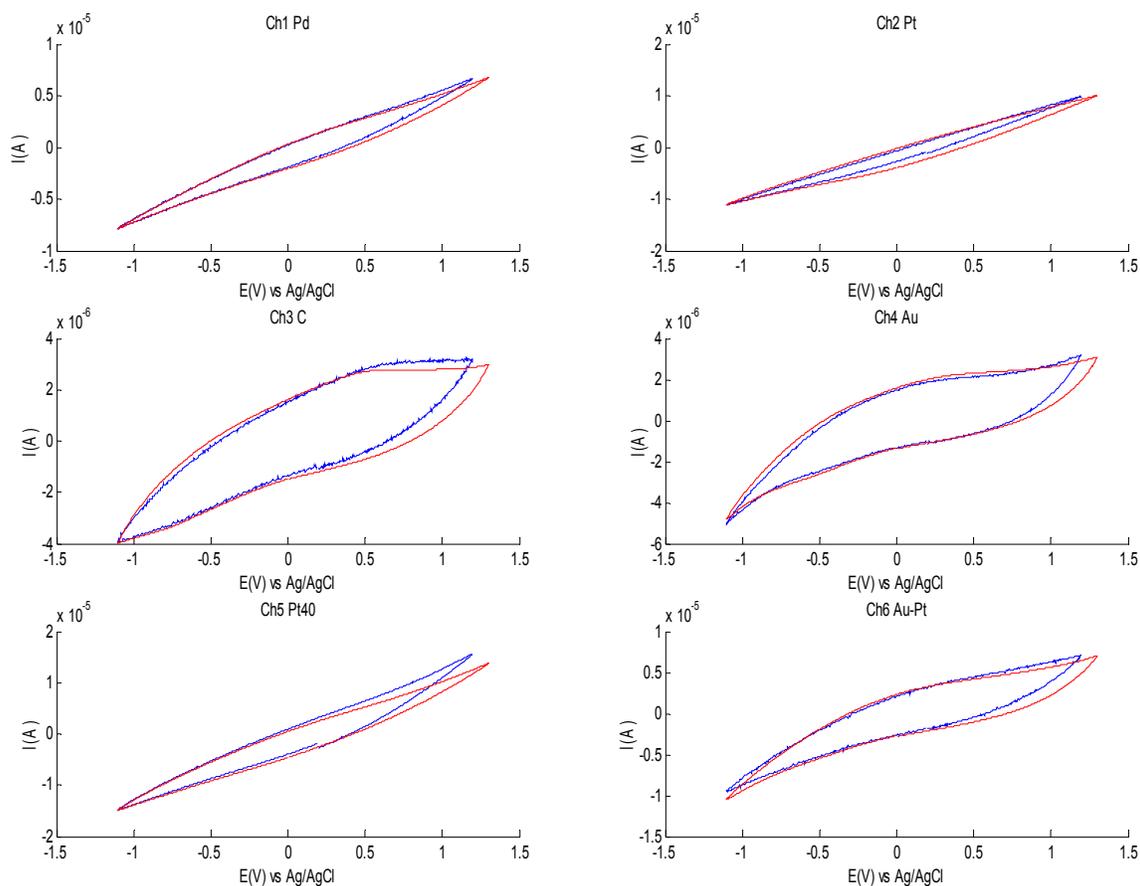


Figura 41 Comparación de las señales obtenidas con el sistema propuesto (azul) y el PGSTAT128N MBA (rojo)

Se calculó la desviación estandar promedio como una medida del error entre las mediciones del autolab y del sistema propuesto. La Tabla 5 muestra las desviaciones estandar y los factores de forma promedios por canal.

Tabla 5 Coeficientes de correlación y factores de forma promedios

Canal	Desviación estándar promedio	Coefficiente de correlación	Factor de forma
CH1	0.0243	0.9839	0.9329
CH2	0.0324	0.9844	0.9145
CH3	0.0324	0.9621	0.9127
CH4	0.0393	0.9561	0.8727
CH5	0.0463	0.9884	0.8789
CH6	0.0295	0.9765	0.9047

5.1 Conclusiones

Se ha desarrollado un sistema modular de seis canales capaz de realizar análisis electroquímicos utilizando arreglos de sensores potenciométricos y voltamperométricos.

Como ya se mencionó en los sistemas electroquímicos el rendimiento de los circuitos depende en gran medida de los parámetros eléctricos de los amplificadores seleccionados. Por esta razón se utilizaron componentes electrónicos con características de precisión y bajo ruido.

Para los sensores potenciométricos se utilizaron los módulos existentes porque utilizan el amplificador de instrumentación INA116, el cual es el amplificador con menor corriente de polarización, 3 fA a 25 °C, y tiene un nivel de offset de 2mV. Estas características lo hacen ideal para nuestra aplicación.

Para el sistema voltamperométrico se utilizó el LMP7701 debido su bajo voltaje de offset inferior a ± 200 mV junto con la baja corriente de polarización de entrada menor a ± 200 fA.

En cuanto a la interfaz de usuario los lenguajes gráficos de programación son una herramienta muy útil para la creación de gráficas y botones. Su utilización es sencilla lo que permitió enfocarse en la lógica del programa.

Las medidas voltamperométricas ofrecen un método adecuado y utilizado ampliamente para la determinación de oxígeno disuelto en soluciones. Sin embargo, la presencia de oxígeno a menudo interfiere en la determinación precisa de otras especies. Se realizaron pruebas en agua bidestilada y se obtuvieron desviaciones estándar inferiores a $0.43 \mu\text{A}$ para mediciones en el orden de $40 \mu\text{A}$ lo que representa el 1.1%.

5.2 Perspectivas

Para mejorar el retardo que provoca el redimensionamiento del buffer utilizado al graficar los voltamperogramas se propone el uso de arquitecturas avanzadas de programación, como lo es la arquitectura productor-consumidor que se utiliza cuando dos o más procesos necesitan ejecutarse al mismo tiempo y es necesario asegurarse que alguno de ellos no haga más lento a los otros.

Resulta conveniente poder escribir los nombres de los sensores conectados en cada uno de los canales por lo que el sistema se podría mejorar agregando esta función evitando así tener que registrar por separado la conexión de los sensores.

Se podría mejorar la portabilidad del sistema sin reducir la versatilidad. Para lograr esto se podría añadir una tarjeta *ExpressCard* con la que todos los módulos PXI aparecen como si fueran tarjetas PCI dentro de la laptop. O bien podría sustituirse el controlador por uno embebido, por ejemplo el NI PXI-8820, eliminando

la necesidad de una PC externa debido a que se tiene un sistema completo contenido dentro del chasis PXI. Los controladores embebidos incluyen características estándares como un CPU integrado, disco duro, memoria, Ethernet, video, serial, USB y otros periféricos. Además cuentan con sistema operativo, ya sea Windows o LabVIEW Real Time.

Otra mejora que se podría realizar es sustituir los amplificadores operacionales por amplificadores de ganancia programable (PGA). Estos amplificadores ayudarían al incremento tanto del rango de medida como de la sensibilidad.

Referencias

- [1] D. A. Skoog, S. R. Crouch, and F. J. Holler, *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*, 6a ed.: Cengage Learning Latin America, 2008.
- [2] J. Wang, "Fundamental Concepts," in *Analytical Electrochemistry*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 1-28.
- [3] K. Mikhelson, "The Basics of the Routine Analysis with ISEs," in *Ion-Selective Electrodes*. vol. 81, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 149-157.
- [4] S. P. Kounaves, "Voltammetric Techniques," in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, ed: Prentice Hall PTR, 1997.
- [5] F. Marken, A. Neudeck, and A. Bond, "Cyclic Voltammetry," in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 57-106.
- [6] A. Economou, S. D. Bolis, C. E. Efstathiou, and G. J. Volikakis, "A "virtual" electroanalytical instrument for square wave voltammetry," *Analytica Chimica Acta*, vol. 467, pp. 179-188, 9/3/ 2002.
- [7] M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo, and K. Tanaka, "Development of AFM potentiometry for potential mapping of organic conductors," *Synthetic Metals*, vol. 137, pp. 887-888, 4/4/ 2003.

- [8] V. Beni, V. I. Ogurtsov, N. V. Bakunin, D. W. M. Arrigan, and M. Hill, "Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts," *Analytica Chimica Acta*, vol. 552, pp. 190-200, 11/3/ 2005.
- [9] K. Christidis, P. Robertson, K. Gow, and P. Pollard, "Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument," *Measurement*, vol. 40, pp. 960-967, 11// 2007.
- [10] P. A. Serra, G. Rocchitta, G. Bazzu, A. Manca, G. M. Puggioni, J. P. Lowry, *et al.*, "Design and construction of a low cost single-supply embedded telemetry system for amperometric biosensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 122, pp. 118-126, 3/8/ 2007.
- [11] G. Rocchitta, R. Migheli, S. Dedola, G. Calia, M. S. Desole, E. Miele, *et al.*, "Development of a distributed, fully automated, bidirectional telemetry system for amperometric microsensor and biosensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, pp. 700-709, 10/1/ 2007.
- [12] Y. Shi, H. Dou, A. Zhou, and Y. Chen, "Design and fabrication of a miniaturized electrochemical instrument and its preliminary evaluation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 131, pp. 516-524, 5/14/ 2008.
- [13] Y.-H. Yoon, T. Shin, E.-Y. Shin, H. Kang, J.-S. Yoo, and S.-M. Park, "A nanometer potential probe for the measurement of electrochemical potential of solution," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 4614-4621, 4/1/ 2007.
- [14] D. Calvo, A. Durán, and M. del Valle, "Use of sequential injection analysis to construct an electronic-tongue: Application to multidetermination employing

- the transient response of a potentiometric sensor array," *Analytica Chimica Acta*, vol. 600, pp. 97-104, 9/26/ 2007.
- [15] S. I. Ravelo-Arias, "Desarrollo de un sistema voltamperometrico portátil," Tesis de Maestria, Ingeniería Eléctrica, Cinvestav, México, 2010.
- [16] A. Shirmardi-Dezaki, M. Shamsipur, M. Akhond, H. Sharghi, and M. M. Doroodmand, "Array of potentiometric sensors for simultaneous determination of copper, silver, and cadmium ions in complex mixtures," *Electrochimica Acta*, vol. 62, pp. 84-90, 2/15/ 2012.
- [17] M. Cuartero, J. A. Ortuño, M. S. García, and F. Martínez-Ortiz, "Differential dynamic potentiometry with ion selective electrodes: A tool for drug fingerprinting," *Electrochimica Acta*, vol. 69, pp. 152-159, 5/1/ 2012.
- [18] M. Cuartero, M. S. García, and J. A. Ortuño, "Differential dynamic potentiometric responses obtained with anion-selective electrodes for perchlorate, thiocyanate, iodide, nitrate, sulfate, picrate and bis(trifluoromethylsulfonyl) imide," *Electrochimica Acta*, vol. 93, pp. 272-278, 3/30/ 2013.
- [19] A. Ivaska and J. Bobacka, "PROCESS ANALYSIS | Electroanalytical Techniques," in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. W. T. Poole, Ed., ed Oxford: Elsevier, 2005, pp. 309-316.
- [20] A. P. O'Mullane, "Electrochemistry," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, ed: Elsevier, 2013.
- [21] J. Wang, "Practical Considerations," in *Analytical Electrochemistry*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 115-163.

- [22] Z. Stojek, "The Electrical Double Layer and Its Structure," in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 3-9.
- [23] J. Wang, "Potentiometry," in *Analytical Electrochemistry*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 165-200.
- [24] H. Kahlert, "Potentiometry," in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 237-256.
- [25] J. Fraden, "Chemical Sensors," in *Handbook of Modern Sensors*, ed: Springer New York, 2010, pp. 569-606.
- [26] S. J. Gentry, "Catalytic devices," in *Chemical Sensors*, T. E. Edmonds, Ed., ed: Springer Netherlands, 1988, pp. 259-274.
- [27] P. Gründler, "Electrochemical Sensors," in *Chemical Sensors*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 137-197.
- [28] C. Chagué-Goff and H. K. Y. Wong, "14.23 Wet Chemical Methods (pH, Electrical Conductivity, Ion-Selective Electrodes, Colorimetric Analysis, Ion Chromatography, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, and Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)," in *Treatise on Geomorphology*, J. F. Shroder, Ed., ed San Diego: Academic Press, 2013, pp. 274-281.
- [29] R. De Marco, G. Clarke, and B. Pejčić, "Ion-Selective Electrode Potentiometry in Environmental Analysis," *Electroanalysis*, vol. 19, pp. 1987-2001, 2007.

- [30] M. Maj-Żurawska and A. Hulanicki, "ION-SELECTIVE ELECTRODES | Food Applications☆," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, ed: Elsevier, 2013.
- [31] H. M. Abu Shawish, H. Tamous, S. M. Saadeh, K. I. Abed-Almonem, and O. Al khalili, "A new approach for decreasing the detection limit for a ketamine(I) ion-selective electrode," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 49, pp. 445-451, 4/1/ 2015.
- [32] T. A. Ali, G. G. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, and M. A. Migahed, "A New Screen-printed Ion Selective Electrode for Determination of Citalopram Hydrobromide in Pharmaceutical Formulation," *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 42, pp. 565-572, 4// 2014.
- [33] S. A. i. Sanromà and J. B. Molins, "Membranes selectives d'ions per a dispositius potenciomètrics de control de processos químics," *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*, pp. 15-31, 1989.
- [34] J. Koryta, "Theory and applications of ion-selective electrodes. Part 8," *Analytica Chimica Acta*, vol. 233, pp. 1-30, // 1990.
- [35] J. Jasieliec, *Modelling of Potentiometric Ion Sensors*. Finland: Åbo Akademi University, 2013.
- [36] S. Amemiya, "7 - Potentiometric Ion-Selective Electrodes," in *Handbook of Electrochemistry*, C. G. Zoski, Ed., ed Amsterdam: Elsevier, 2007, pp. 261-294.

- [37] J. í. Janata, "Electrochemical Sensors," in *Principles of Chemical Sensors*, ed: Springer US, 2009, pp. 99-118.
- [38] "Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 48, pp. 127-132, 1976.
- [39] R. P. Buck and E. Lindner, "Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, pp. 2527-2536, 1994.
- [40] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, and E. Pretsch, "Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, pp. 11347-11348, 1997/11/01 1997.
- [41] E. Bakker, P. Bühlmann, and E. Pretsch, "Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes—What are the Limits?," *Electroanalysis*, vol. 11, pp. 915-933, 1999.
- [42] M. A. Peshkova, E. S. Koltashova, G. A. Khripoun, and K. N. Mikhelson, "Improvement of the upper limit of the ISE Nernstian response by tuned galvanostatic polarization," *Electrochimica Acta*, vol. 167, pp. 187-193, 6/10/ 2015.
- [43] K. Mikhelson, "Ion-Selective Electrode Characteristics," in *Ion-Selective Electrodes*. vol. 81, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 33-49.
- [44] R. S. Nicholson, "Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving the Product

- of Electron Transfer," *Analytical Chemistry*, vol. 38, pp. 1406-1406, 1966/09/01 1966.
- [45] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 60, p. 702, 1983/09/01 1983.
- [46] National-Instruments, "PXI: The Industry Standard Platform for Instrumentation."
- [47] J. Travis and J. Kring, *LabVIEW for Everyone: Graphical Programming Made Easy and FUN*: Prentice Hall, 2007.
- [48] S. Sumathi and P. Surekha, "Introduction to Virtual Instrumentation," in *LabVIEW based Advanced Instrumentation Systems*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 1-31.
- [49] J. M. G. Salgado, "Sistema de monitoreo en tiempo real para la cuantificación de compuestos en soluciones acuosas basado en lenguas electrónicas híbridas e inteligencia artificial," Tesis de Doctorado, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [50] "AN-1798 Designing with Electro-Chemical Sensors," Texas Instruments 2008.
- [51] S. M. Martin, F. H. Gebara, T. D. Strong, and R. B. Brown, "A Fully Differential Potentiostat," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 9, pp. 135-142, 2009.
- [52] J. Molina and R. M. Stitt, "FILTER DESIGN PROGRAM FOR THE UAF42 UNIVERSAL ACTIVE FILTER," Burr-Brown 1991.

- [53] X. Cetó, J. M. Gutiérrez, L. Moreno-Barón, S. Alegret, and M. del Valle, "Voltammetric Electronic Tongue in the Analysis of Cava Wines," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 72-78, 2011.
- [54] I. G. Cosme-Cisneros, R. Muñoz-Guerrero, and J. M. Gutiérrez-Salgado, "Diseño de un Sistema Voltamperométrico Multicanal para Laboratorio," presented at the 1er. Congreso Iberoamericano de Instrumentación y Ciencias Aplicadas SOMI XXVIII, Sn. Francisco de Campeche, Campeche, México, 2013.
- [55] F. Céspedes and S. Alegret, "New materials for electrochemical sensing II. Rigid carbon-polymer biocomposites," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 19, pp. 276-285, 4// 2000.
- [56] A. Gutés, F. Céspedes, R. Cartas, S. Alegret, M. del Valle, J. M. Gutierrez, *et al.*, "Multivariate calibration model from overlapping voltammetric signals employing wavelet neural networks," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 83, pp. 169-179, 9/15/ 2006.
- [57] L. Moreno-Barón, R. Cartas, A. Merkoçi, S. Alegret, J. M. Gutiérrez, L. Leija, *et al.*, "Data Compression for a Voltammetric Electronic Tongue Modelled with Artificial Neural Networks," *Analytical Letters*, vol. 38, pp. 2189-2206, 2005/10/01 2005.
- [58] J. M. Gutiérrez, A. Gutés, F. Céspedes, M. del Valle, and R. Muñoz, "Wavelet neural networks to resolve the overlapping signal in the voltammetric determination of phenolic compounds," *Talanta*, vol. 76, pp. 373-381, 7/15/ 2008.

- [59] L. Moreno-Barón, R. Cartas, A. Merkoçi, S. Alegret, M. del Valle, L. Leija, *et al.*, "Application of the wavelet transform coupled with artificial neural networks for quantification purposes in a voltammetric electronic tongue," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, pp. 487-499, 1/17/ 2006.
- [60] X. Huang, H. Chen, H. Deng, L. Wang, S. Liao, and A. Tang, "A fast and simple electrochemical impedance spectroscopy measurement technique and its application in portable, low-cost instrument for impedimetric biosensing," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 657, pp. 158-163, 7/1/ 2011.

Apéndice A. Diagramas Eléctricos y PCBs

La Figura A.1 muestra la configuración utilizada para efectuar la fase de acoplamiento de cada ISE al sistema de adquisición. El conector SV1 permite llevar la alimentación al arreglo mediante las terminales 3 y 4, en tanto que la salida de la señal acondicionada es entregada al sistema de adquisición por la terminal 1.

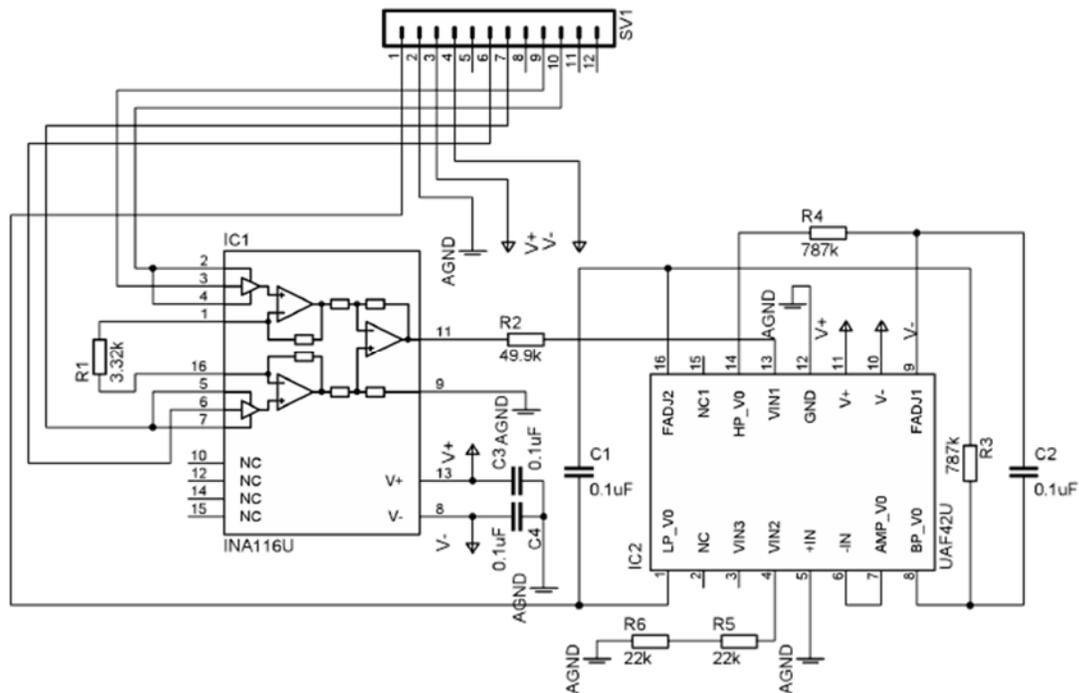


Figura A.1 Modelo de Acoplamiento para señales potenciométricas.

La Figura A.2 muestra el diagrama de los circuitos convertidores de corriente a voltaje, el conector SV1 se ocupa de la misma forma que en el sistema potenciométrico, es decir las terminales 3 y 4 son de alimentación mientras que la terminal 1 entrega la señal al sistema de adquisición. La Figura A.3 muestra ambas caras de la placa de circuito impreso (PCB) de los convertidores de corriente a voltaje.

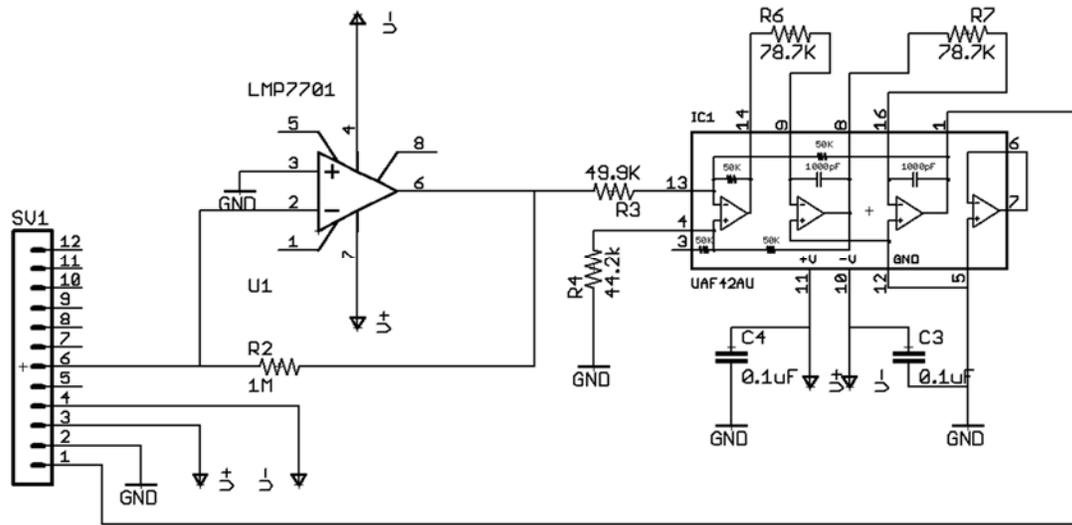
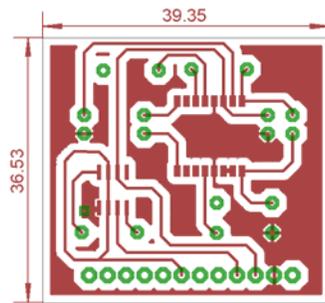


Figura A.2 Módulos convertidores de corriente a voltaje

(a)



(b)

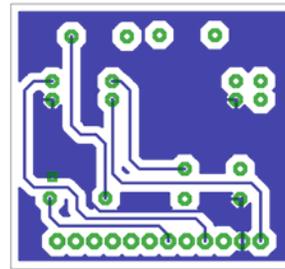


Figura A.3 PCB del módulo convertidor de corriente a voltaje
(a) Cara superior del PCB y medidas en mm, (b) cara inferior

La Figura A.4 muestra la tarjeta principal del sistema en ella se incluyen el conmutador de carga (TPS22960), los convertidores DC-DC (AM1D-0505D-NZ), el potencióstato (LMP7702), los conectores de los módulos, los conectores para los sensores y el conector para el cable de la tarjeta PXI-6221. Los conectores X1 a X6 son para los electrodos de trabajo, en X7 se conecta el electrodo auxiliar (CE) y en X8 el electrodo de referencia (RE). Los conectores marcados como PXI corresponden al conector de la tarjeta PXI-6221 (Figura A.5).

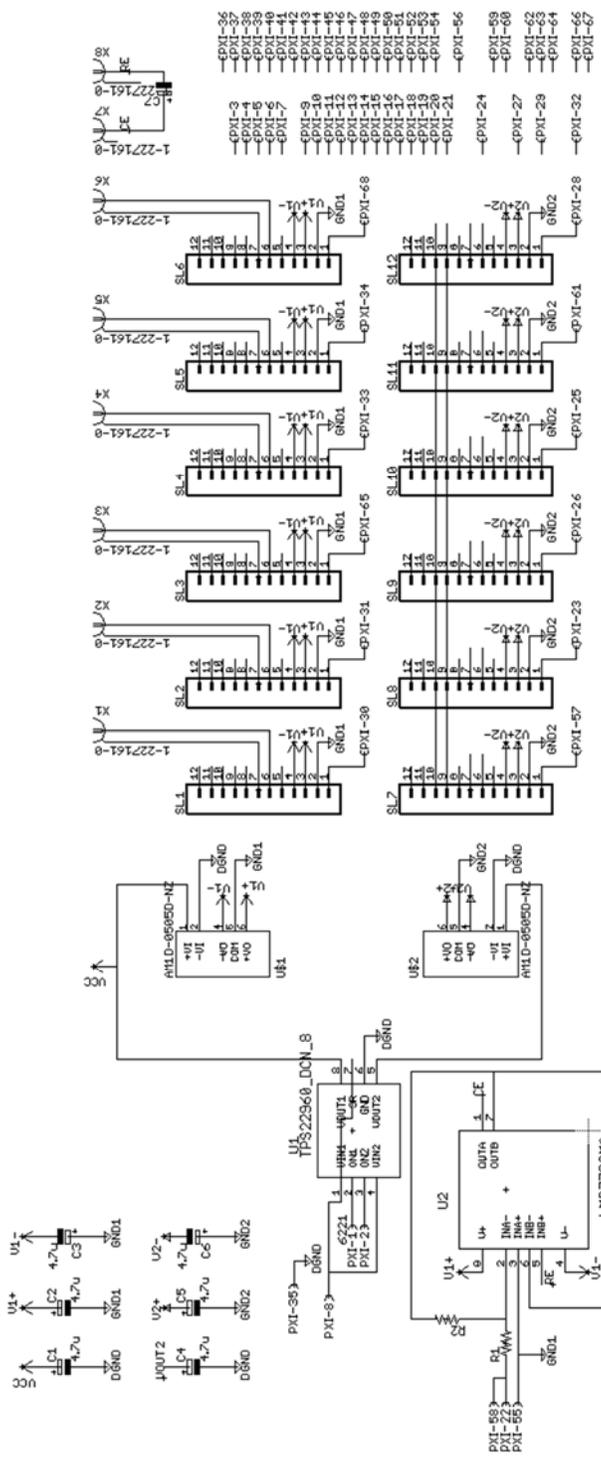


Figura A.4 Tarjeta principal del sistema

NI PCI/PXI-6221 (68-Pin)

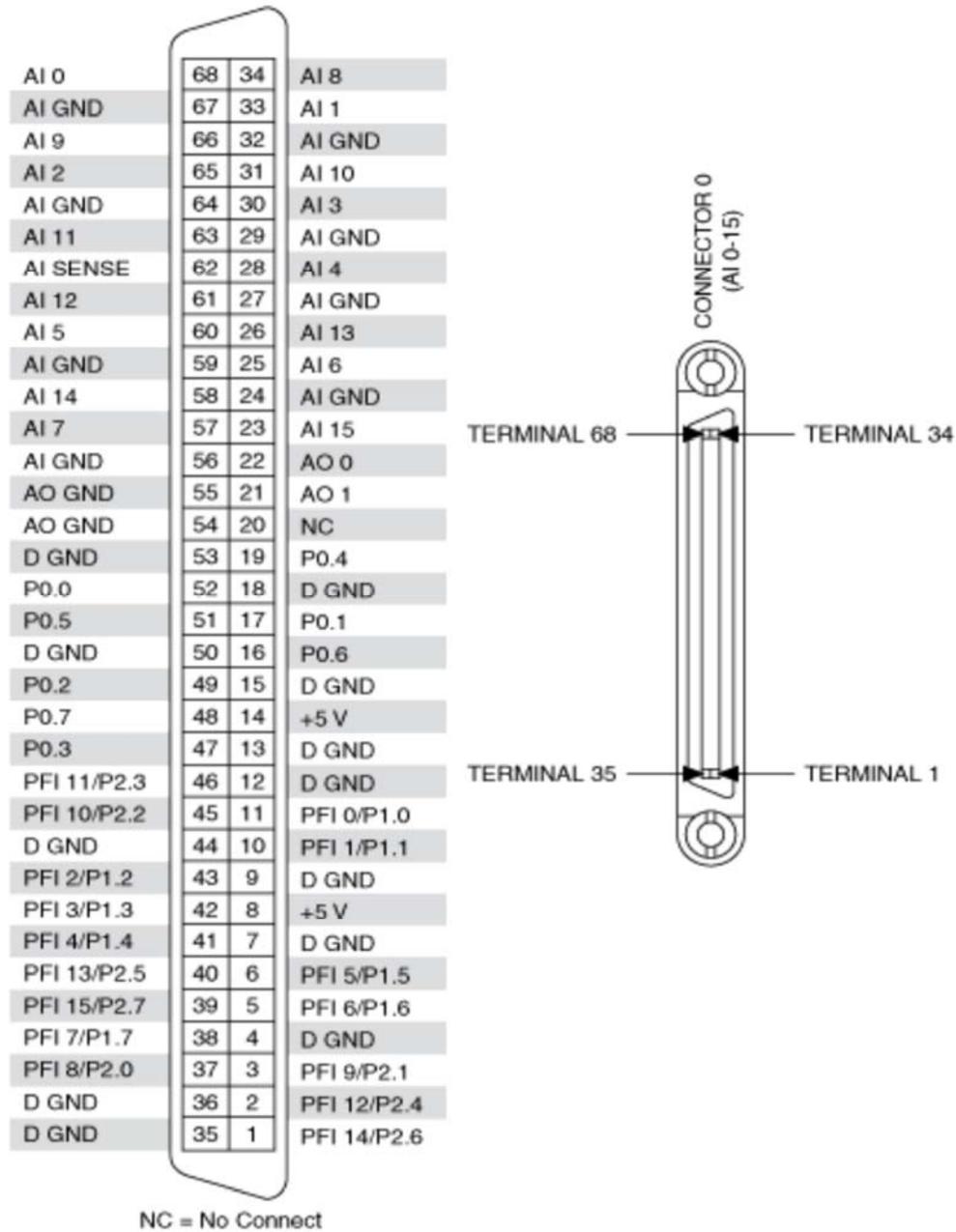


Figura A.5 Pines de la tarjeta PXI-6221

Finalmente la Figura A. 6 muestra la placa de circuito impreso de la tarjeta principal.

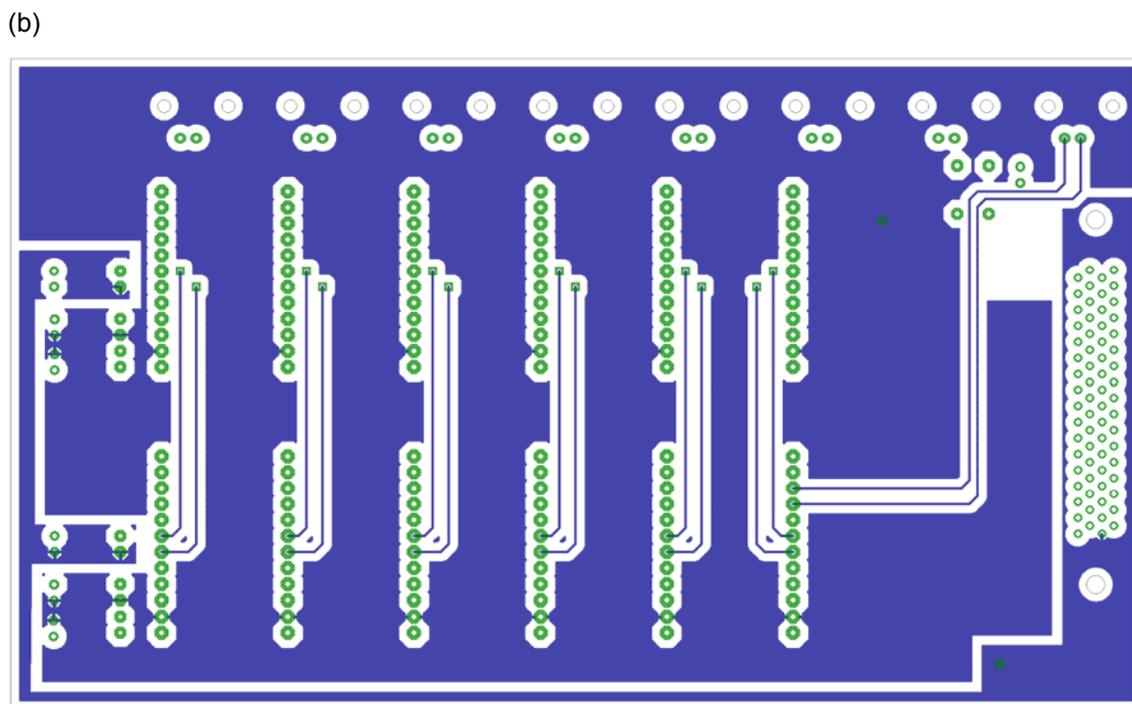
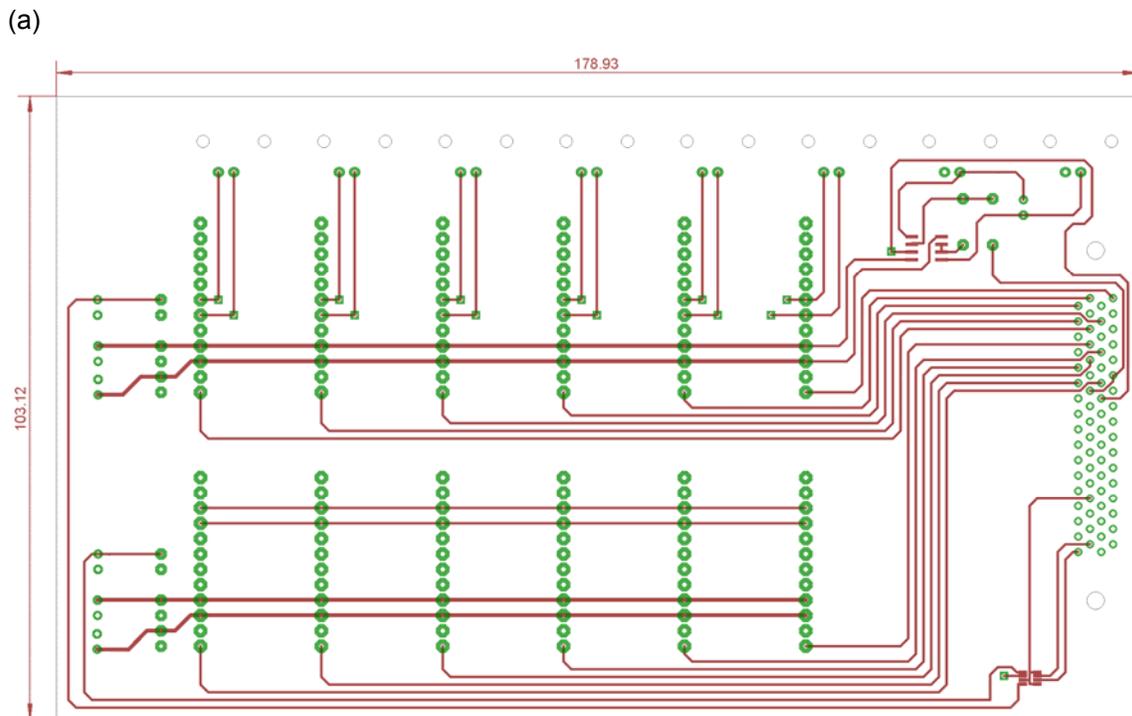


Figura A. 6 PCB de la placa principal
(a) Cara superior de la placa con dimensiones en mm, (b) cara inferior

Apéndice B. Programa en LabVIEW

En este apéndice se muestran los diferentes bloques de diagrama de LabVIEW desarrollados para generar los barridos, adquirir las señales y graficarlas.

Para generar el barrido lineal se utilizó el VI *Ramp Pattern by Samples* y se calculó el número de muestras el cual está directamente relacionado con la frecuencia de reloj y tasa de muestreo deseada (*Srate*). Los controles *end* y *start* son los parámetros que el usuario introduce. El código para generar la señal LSV se muestra en la Figura B.1.

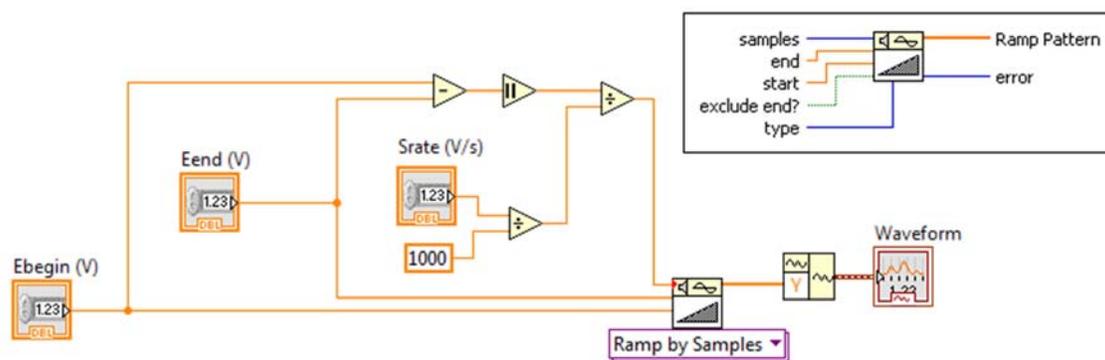


Figura B.1 Diagrama de bloques para generar el Barrido Lineal (LSV)

Para el barrido utilizado en voltamperometría cíclica se utilizaron tres VIs *Ramp Pattern by Delta*. Para ligar dos formas de onda se utilizó el VI *Append Waveform* y para repetir la forma de onda N scans veces se empleó un ciclo *while*. El diagrama completo se observa en la Figura B.2.

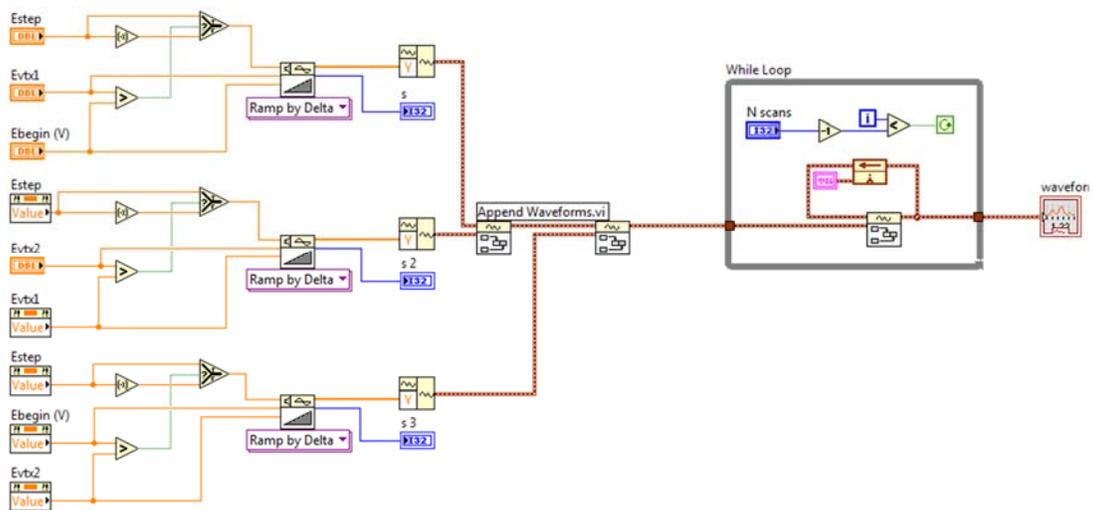


Figura B.2 Diagrama de bloques para generar el barrido cíclico (CV)

La Figura B.3 muestra el diagrama de bloques programado para generar la forma de onda necesaria para técnica voltamperométrica de onda cuadrada (SWV). En él se observa un ciclo for para incrementar la amplitud en cada ciclo, señal de escalera, y sumar el pulso generado por el VI Pulse Pattern.

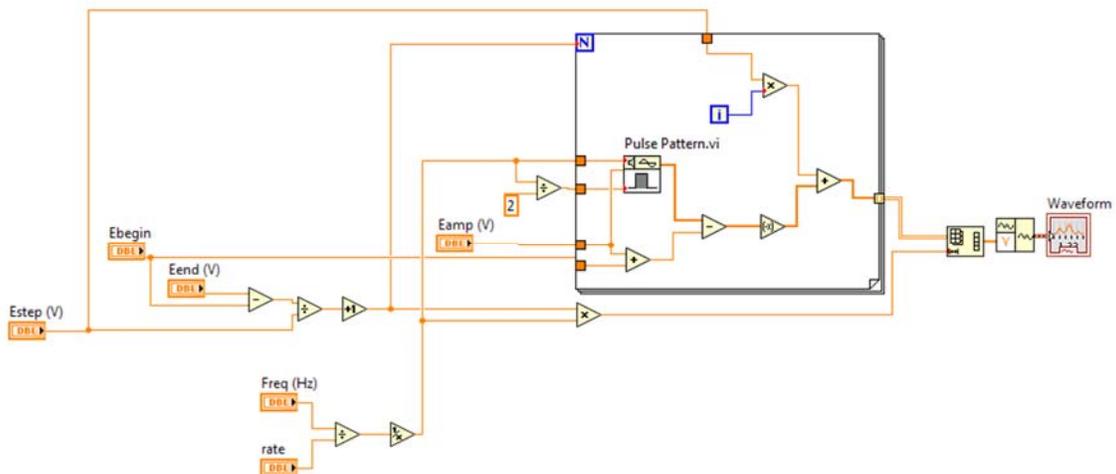


Figura B.3 Diagrama de bloques para generar la forma de onda cuadrada (SWV)

El barrido diferencial de pulso se forma de la suma de una señal cuadrada y un rampa. Los VI's utilizados fueron *Square Wave* y *Ramp Pattern by Samples* (Figura B.4).

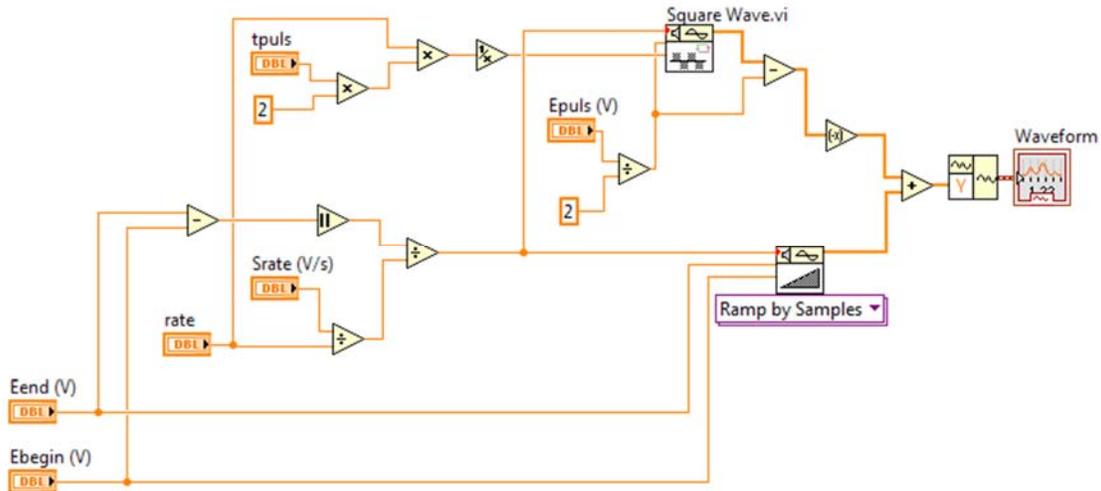


Figura B.4 Diagrama de bloques para generar el barrido diferencial de pulso (DPV)

Además de la forma de onda es necesario configurar uno de los canales analógicos de salida de la tarjeta PXI6221. El diagrama mostrado en la Figura B.5 realiza esta parte del sistema, además de la adquisición de las señales. Cabe mencionar que los pasos necesarios para configurar un canal en LabVIEW® son:

1. Crear un canal virtual
2. Configurar el reloj de muestreo
3. Configurar el disparo (cuando sea necesario)
4. Leer o escribir la muestra
5. Iniciar la tarea
6. Liberar la tarea

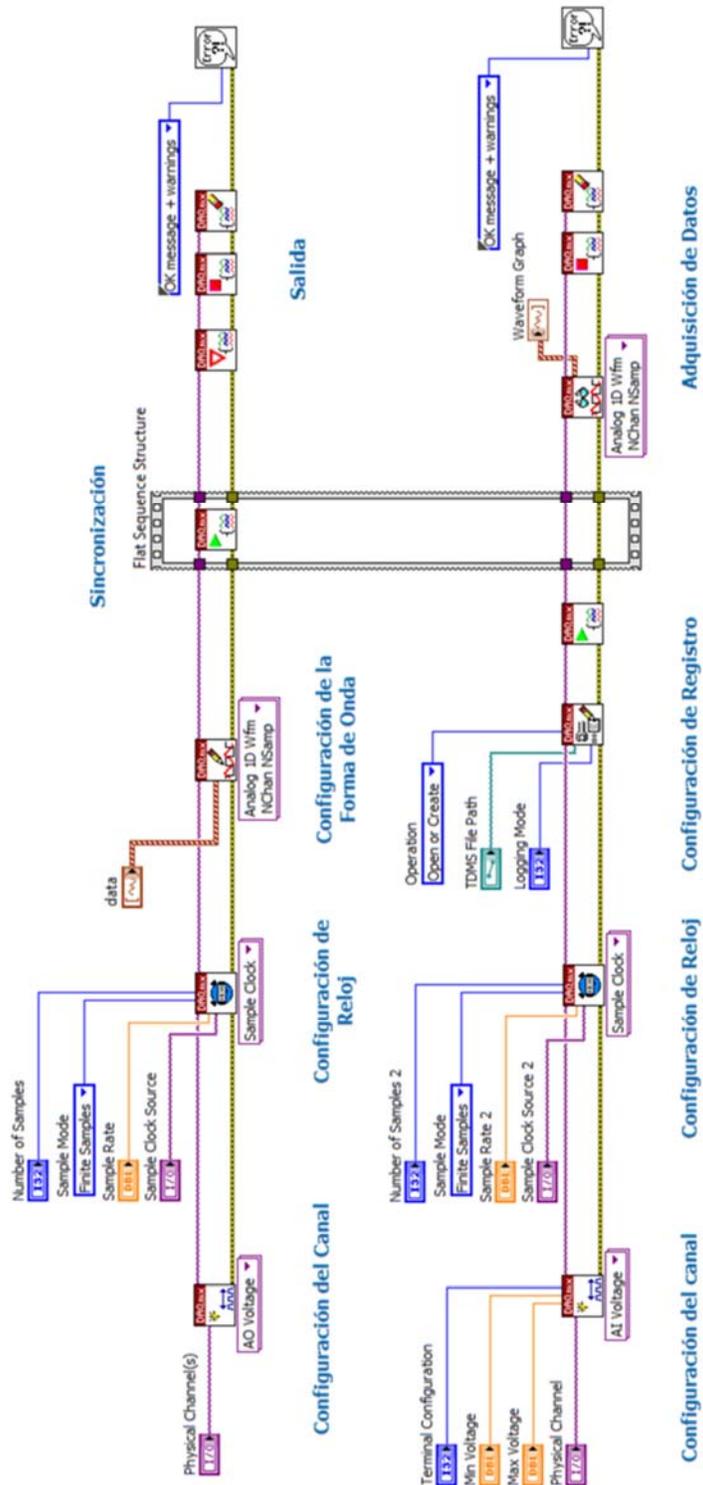


Figura B.5 Configuración de los canales de entrada y salida

Para realizar la calibración se utilizaron vi's para medir el nivel del voltaje de corriente directa (Basic DC/RMS), así como temporizadores (Elapsed Time) para automatizar la calibración. El diagrama a bloques implementado se muestra en la Figura B.6.

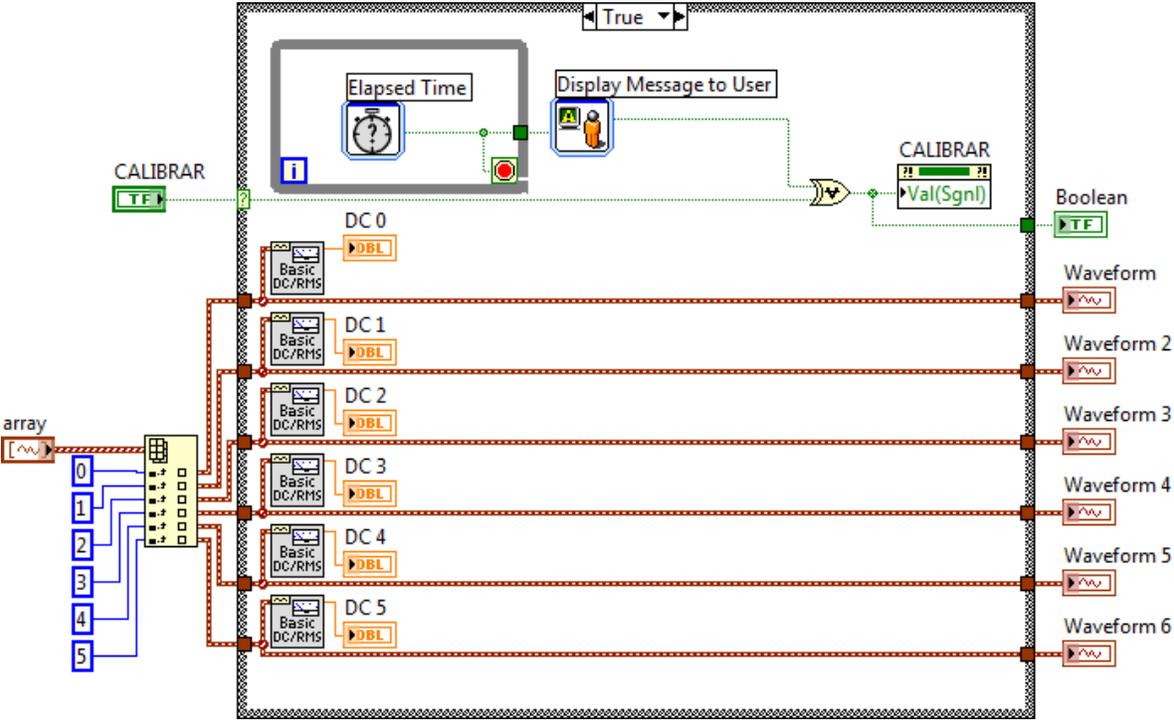


Figura B.6 Diagrama a bloques para calibrar.

Anexo

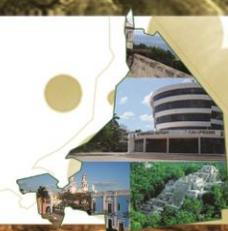
I. G. Cosme-Cisneros, R. Muñoz-Guerrero, and J. M. Gutiérrez-Salgado, "Diseño de un Sistema Voltamperométrico Multicanal para Laboratorio", presented at the 1er. Congreso Iberoamericano de Instrumentación y Ciencias Aplicadas, SOMI XXVIII, Sn. Francisco de Campeche, Campeche, México, 2013.



CCADET
CENTRO DE CIENCIAS ACADÉMICAS
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



CAMPECHE
ESTADO
SUEÑA DESPIERTO



Diseño de un Sistema Voltamperométrico Multicanal para Laboratorio

I. G. Cosme-Cisneros, R. Muñoz-Guerrero, J. M. Gutiérrez-Salgado*

Sección de Bioelectrónica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN

icosme@cinvestav.mx, rmunoz@cinvestav.mx, mgutierrez@cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño de un Sistema Electroquímico Voltamperométrico Multicanal (SEVM) de laboratorio. La voltamperometría es una de las técnicas electroquímicas más populares y es ampliamente utilizada en la química analítica para realizar análisis cualitativos y cuantitativos de muestras químicas complejas. El sistema desarrollado consta de un generador de señales, un potencióstato, un convertidor de corriente a voltaje y un sistema de adquisición. La implementación del generador de señales así como del sistema de adquisición se realizó utilizando el módulo NI-PXI 6221 de National Instruments con 16 entradas y 2 salidas analógicas de 16 bits de resolución y el software de programación LabVIEW™.

El sistema permite aplicar diferentes técnicas voltamperométricas (voltamperometría de barrido lineal, diferencial de impulsos, de onda cuadrada y cíclica) a una celda electroquímica, en donde a cada potencial variable de excitación se mide una intensidad de corriente generada en cada uno de los electrodos de trabajo. El sistema es capaz de generar señales de excitación a una frecuencia máxima de 500Hz y una amplitud mínima de 10mV y es capaz de medir la respuesta de intensidad de hasta seis electrodos de trabajo.

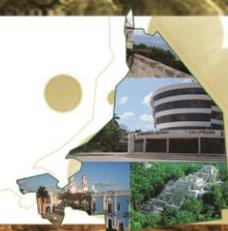
El potencióstato y el convertidor de corriente a voltaje se implementaron con los amplificadores operacionales LMP7702 y LMP7701, respectivamente, que tienen una corriente de polarización de $\pm 200\text{fA}$ y bajo ruido, $9\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$.

PALABRAS CLAVE: *voltamperometría multicanal, potencióstato, instrumento virtual.*

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas voltamperométricos se basan en la medida de la intensidad de corriente resultante de la oxidación o reducción de una especie electroactiva en la superficie de un electrodo (comúnmente llamado de trabajo), el cual es polarizado a un potencial determinado. La elección de este potencial aporta cierta selectividad electroquímica, ya que promueve la reacción de unas u otras especies químicas. De manera convencional, en las medidas voltamperométricas se utilizan sistemas de tres electrodos (1). El electrodo de trabajo (ET) es sobre el cual se mide el paso de corriente respecto al electrodo auxiliar (EA), en tanto el control del potencial aplicado se lleva a cabo entre el electrodo de trabajo y el de referencia (ER). Las principales ventajas de la voltamperometría respecto a otras técnicas electroquímicas tiene relación con la mejora en la sensibilidad y selectividad, velocidad razonable en la medida y en ocasiones el pre-tratamiento mínimo de la muestra (2, 3).

Durante la última década, el diseño y prueba de sistemas electroquímicos ha sido un tema de investigación constante debido al interés por obtener información química útil en campos de aplicación como el industrial, farmacéutico, alimentario, agrícola y recientemente el medioambiental (4-6). Estos trabajos incluyen el desarrollo de analizadores amperométricos que funcionan con baterías utilizados en la determinación de glucosa (7), colesterol (8), ácido ascórbico (9) y vitamina B2 (10), así como de sistemas que utilizan voltamperometría para llevar a cabo el análisis de trazas de metales (11) o bien la detección de lisozima (12). Sin embargo, el objetivo principal de estos



diseños está centrado en ofrecer portabilidad en los equipos, restringiendo enormemente las áreas de aplicación de los mismos. Así, aunque los diseños mencionados son capaces de medir datos *in situ*, requieren en ocasiones de un procedimiento *off-line* para visualizar y analizar la información adquirida (8, 9). En este sentido, resulta frecuente el almacenamiento de los datos y su posterior transferencia a una computadora personal (PC) a través de una conexión RS-232. Finalmente, el común denominador en el diseño de los sistemas electroquímicos portátiles, es el uso simplificado de una única técnica voltamperométrica y un solo electrodo de trabajo.

En este trabajo se presenta el diseño de un sistema que es capaz de utilizar seis electrodos de trabajo a la vez y que permite utilizar cuatro de los métodos voltamperométricos más comunes (Figura 1). Este hecho ofrece la posibilidad de mejorar los niveles de detección y selectividad de los electrodos empleados al excitarlos con diferentes patrones de voltaje.

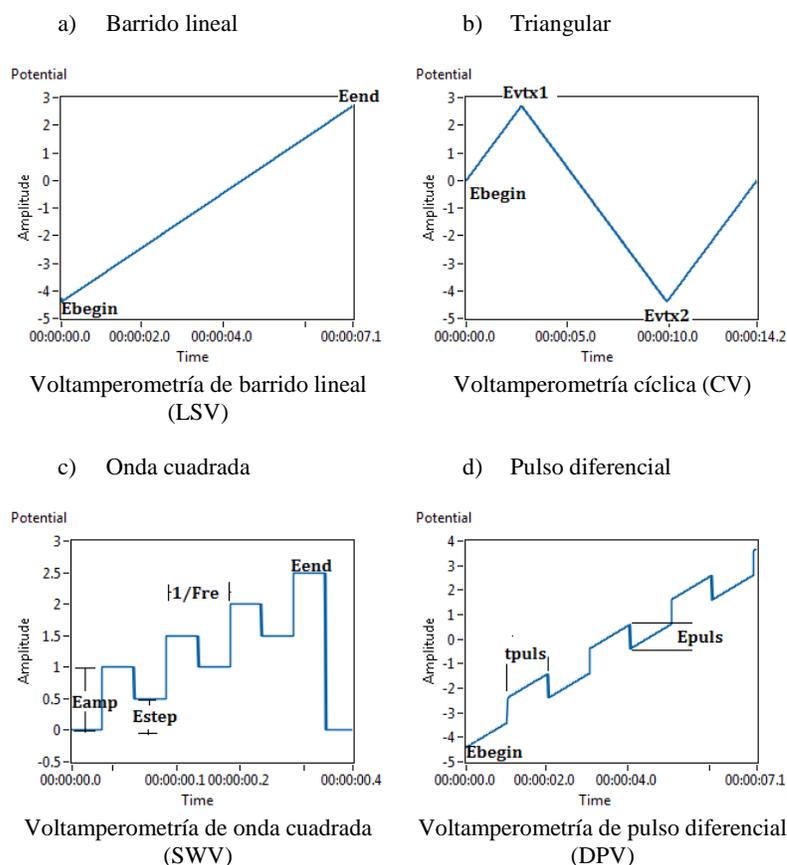


Figura 1. Señales de excitación utilizadas en diversas técnicas voltamperométricas.

1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN

El sistema de voltamperometría está conformado por cuatro partes: i) generador de barridos, ii) potencióstato, iii) convertidor de corriente a voltaje y iv) adquisición. El diseño desarrollado (vea Figura 2), integra el generador de barridos de excitación y la adquisición de la corriente en la tarjeta de adquisición multifunción PXI-6221 de National Instruments

Esta tarjeta consta de 16 salidas y 2 entradas analógicas con una resolución de 16 bits. La interface entre la PC y la PXI-6221 se basa en la plataforma de programación gráfica LabVIEW™.

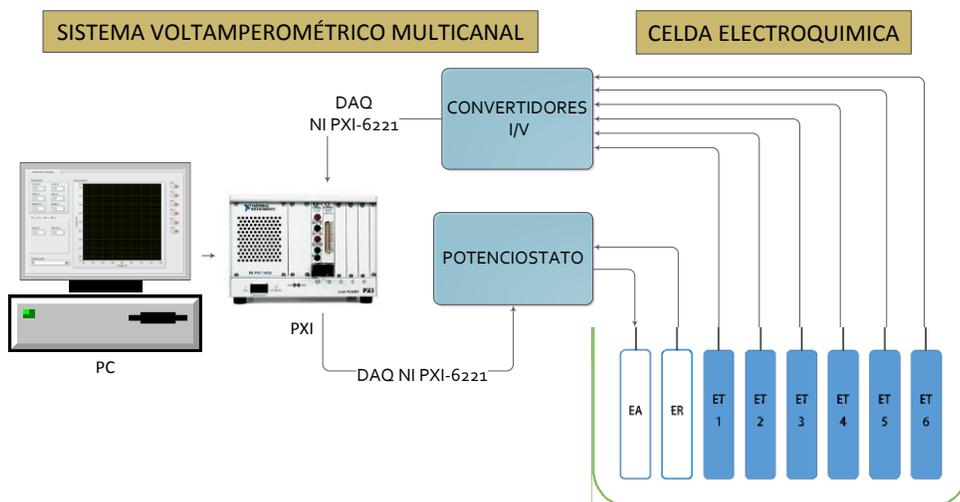


Figura 2. Sistema de voltamperometría donde el PXI funciona como generador de barridos y sistema de adquisición

1.1 Hardware

Adicionalmente al uso de la tarjeta PXI-6221, el sistema está integrado por una tarjeta madre, (Figura 3) en la cual se encuentra un conmutador de carga, un convertidor DC-DC, el potenciostato y 6 módulos para voltamperometría. Cada módulo contiene un convertidor de corriente a voltaje y un filtro activo.

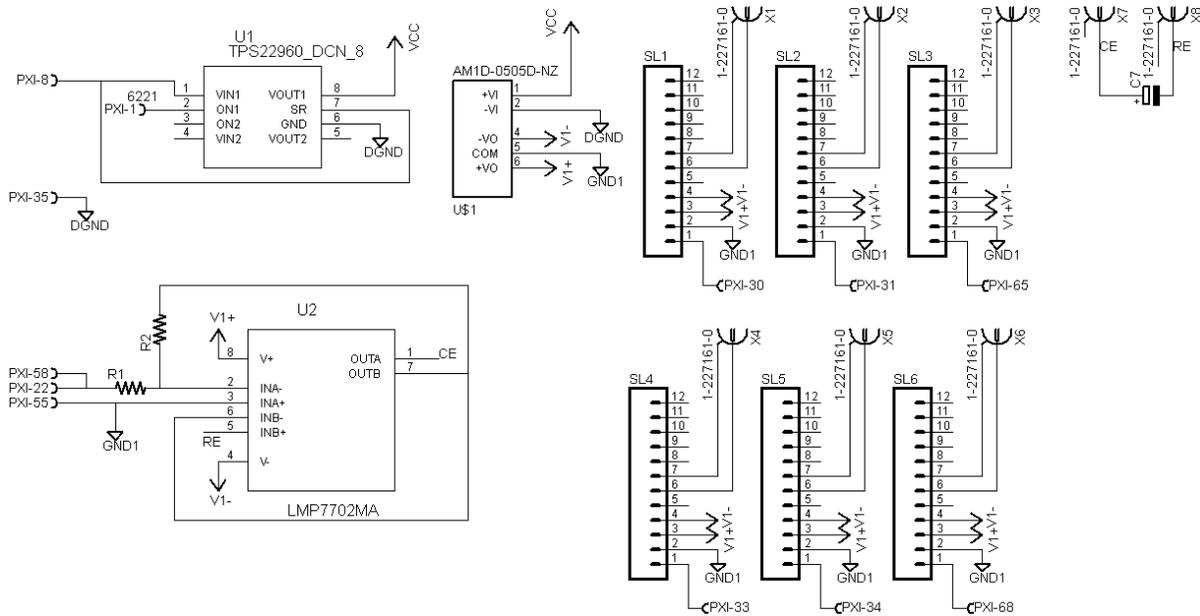
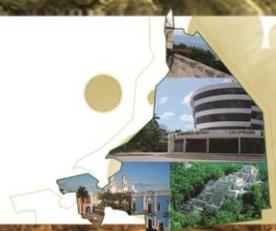


Figura 3. Diagrama de la tarjeta madre, el potencióstato basado en el LMP7702 y recibe la señal de excitación a través del pin 22 (PXI 22) de la tarjeta PXI 6221,

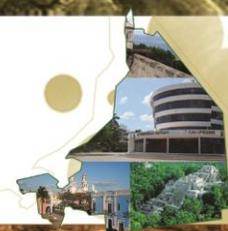
El rendimiento del circuito potencióstático depende en gran medida de los parámetros eléctricos de los amplificadores seleccionados. El diseño de un circuito potencióstático usando un amplificador de corriente de polaridad alta sin especificaciones de precisión tendrá un impacto en la sensibilidad del sensor. Por ello un amplificador de precisión de ultra baja corriente de polarización mejora el rendimiento del circuito potencióstático.

El potencióstato construido en este trabajo, emplea el amplificador dual LMP7702 de la marca Texas Instruments. Este dispositivo tiene una corriente de polarización típica de 200 fA y un voltaje de offset de entrada máximo de $\pm 220 \mu\text{V}$.

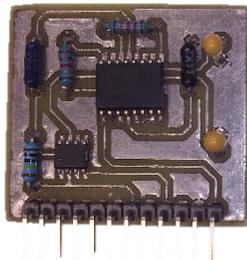
Debido a que los amplificadores operacionales utilizados requieren de alimentación bipolar y la tarjeta PXI-6621 sólo provee una fuente de alimentación de +5 V a 1 A, fue necesario el uso de un convertidor DC-DC basado en el integrado AM2D-0505DZ de la marca Aimtec que convierte el voltaje de entrada (+5 V) en voltajes de salida de $\pm 5 \text{ V}$, suministrando una corriente máxima de $\pm 200 \text{ mA}$.

Finalmente, el conmutador de carga TPS22960 de Texas Instruments conecta el voltaje de salida de la tarjeta PXI-6221 (PXI 8), +5V, al sistema de voltamperometría. El TPS22960 soporta una corriente máxima de 500 mA y tiene una resistencia de encendido, r_{ON} , de 342 m Ω . Dicho circuito será el encargado de conmutar el voltaje de la PXI-6221 entre el sistema de voltamperometría y un sistema de potenciometría que se pretende integrar posteriormente.

El convertidor de corriente a voltaje fue implementado con el amplificador LMP7701 de las mismas características del LMP7702. El filtro activo se construyó con el UAF42, considerando los datos de diseño calculados con el programa FILTER42. La topología del UAF42 empleada corresponde a una respuesta Butterword de segundo orden con ganancia unitaria y frecuencia de corte de 1 kHz. La Figura 4 muestra el módulo de voltamperometría final.



a)



b)

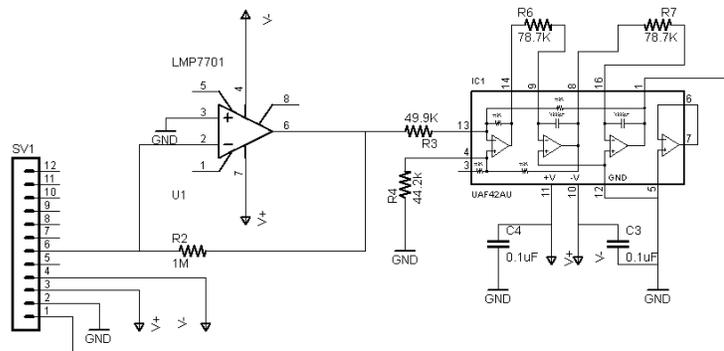


Figura 4. Módulo de voltamperimetría

1.1 Software

El control básico del sistema, junto con, el programa de adquisición y de generación de señales se desarrolló en LabVIEW 2012. Los programas desarrollados en LabVIEW son conocidos como instrumentos virtuales (VIs por sus siglas en inglés). El VI principal, SV.vi, contiene tres subprogramas (SubVIs): i) CV.vi, ii) SWV.vi y iii) DPV.vi que crean los arreglos de datos para generar la onda triangular, cuadrada e impulso diferencial respectivamente.

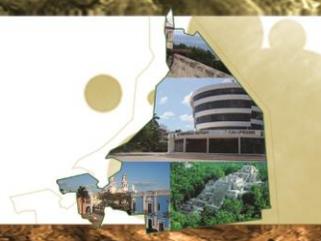
SV.vi activa una de las salidas digitales de tarjeta PXI-6221 la cual se usa para controlar el conmutador de carga TPS22960. Después crea el arreglo de datos para el tratamiento previo al cual se le agrega al final el arreglo generado para la técnica de voltamperimetría seleccionada. Cuando se tiene el arreglo completo los datos se escriben en una de las salidas analógicas al tiempo que se leen los datos de las entradas. La frecuencia de muestreo, f_s , dependerá de la velocidad de respuesta (slew rate, Srate) especificada, si Srate es 0.001 V/s la frecuencia de muestreo será 100 S/s de lo contrario se adquirirán 1000 muestras por segundo. Los datos adquiridos se visualizan cada 100 muestras.

Para generar el barrido lineal se requiere especificar el voltaje de inicio (Ebegin) y fin (Eend) así como la velocidad de respuesta. El arreglo de datos para este barrido se genera con el VI *Ramp Pattern*, integrado en LabVIEW, que tiene tres entradas: end, start y samples. End indica el valor final, start el valor inicial y samples el número de muestras. La determinación del número de muestras se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$samples = \frac{|end - start|}{slew\ rate} f_s \quad (1)$$

La forma de onda triangular para voltamperimetría cíclica es generada en CV.vi utilizando tres Vis Ramp, Pattern y una estructura de tipo WHILE para repetir el patrón la cantidad de veces especificadas en el control Nscans.

En SWV.vi se utiliza el instrumento virtual *Pulse Pattern* el cual nos permite definir el ancho del pulso (whidth), la amplitud (amplitude) y el número de muestras del patrón (samples). El número de muestras se calculó con las ecuaciones 2 y 3 donde f es la frecuencia de la señal cuadrada y f_n la frecuencia normalizada en ciclos/muestra. El ancho del pulso corresponde a la mitad de las muestras por lo que el ciclo útil de la señal cuadrada es del 50%.



$$f_n = \frac{f}{f_s} \tag{2}$$

$$samples = \frac{1}{f_n} \tag{3}$$

DPV.vi entrega el arreglo que contiene la señal de pulso diferencial. Para construir dicho arreglo se utilizan *Square Wave VI* y *Ramp Pattern VI*. Las entradas utilizadas del VI Square Wave son: samples, numeo de muestras de la onda cuadrada; amplitude, amplitud pico de la onda y frequency, frecuencia normalizada de la onda cuadrada que se calculó utilizando la ecuación (2). El número de muestras, samples, se determinó con la ecuación (1).

1. RESULTADOS

En el panel frontal del sistema se encuentran los controles para definir los parámetros de pretratamiento así como para seleccionar y configurar la técnica voltamperométrica deseada. La validación del sistema se hizo con una dummy cell que simula la presencia de los electrodos. En la Figura 5 se muestra la respuesta de una celda dummy resistiva de 1 MΩ a una señal triangular característica de la voltamperometría cíclica. Los parámetros del barrido son Ebegin= 0 V, Evtx1= 0.01 mV, Evtx2= 0.01 mV, Nscans = 3. La corriente obtenida tiene un offset de -145 nA y la amplitud de la señal es de ±20 nA.

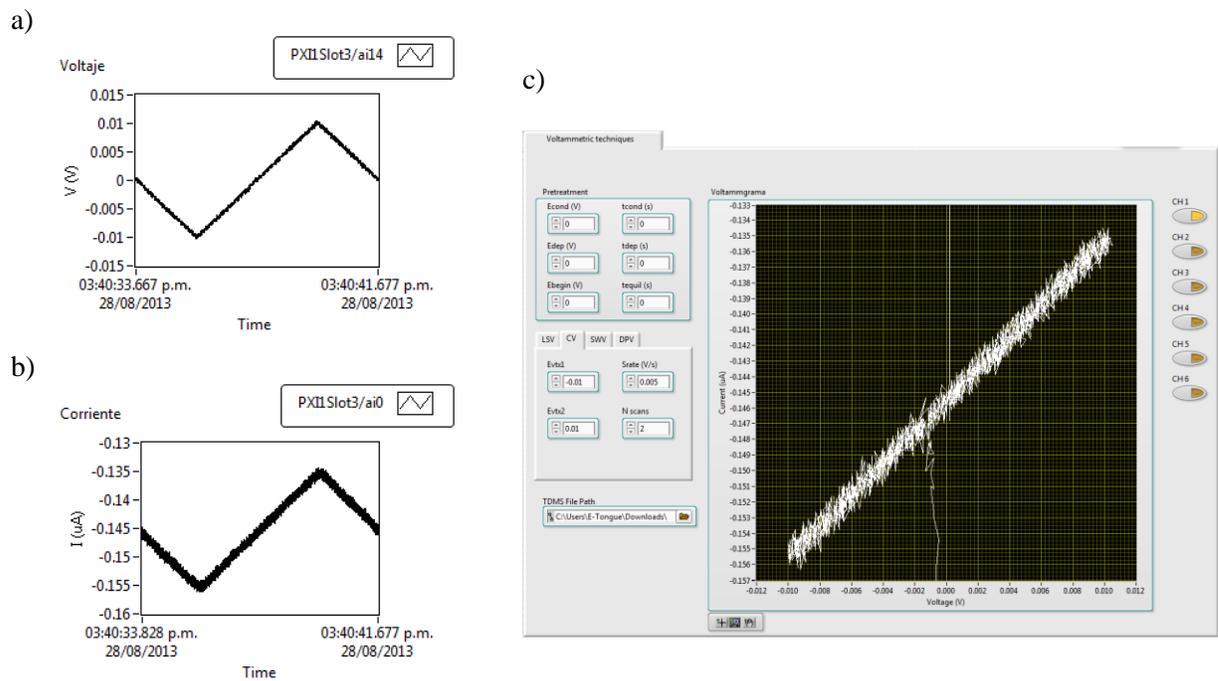
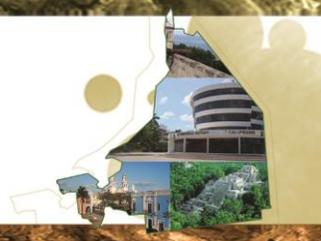


Figura 5. Respuesta de una dummy cell utilizando voltamperometría cíclica y aplicando la forma de onda mostrada en (a). El inciso b) muestra la forma de onda de la corriente obtenida en la salida del módulo de voltamperometría y el inciso c) el panel frontal del sistema de voltamperometría.



Las diferentes señales generadas por el sistema se midieron con el osciloscopio digital NI-5102 de National Instruments con una tasa de muestreo de 20 MS/s y un ancho de banda de 15 MHz. Los parámetros para cada uno de los barridos se muestran en la tabla y son comparados con los del sistema comercial PSTAT mini 920 de la empresa Metrohm.

Barrido	Parámetro	Rango	
		SEVM	PSTAT mini 920
LSV	Eend	-4.4 a 2.7 V	---
	Srate (min)	0.001 V/s	.001 V/s a 5 V/s
CV	Evtx1	-4.4 a 2.7 V	---
	Evtx2	-4.4 a 2.7 V	---
	Nscans	1 a 5	---
	Srate (min)	0.001 V/s	.001 V/s a 5 V/s
SWV	Eend	-4.4 a 2.7 V	---
	Estep	.001 a 1 V	---
	Eamp	.010 a 2 V	1 mV a 250 mV
	Freq	0.1 a 500 Hz	1 Hz a 400 Hz
DPV	Eend	-4.4 V a 2.7 V	---
	Epuls	0.010 a 2 V	---
	tpuls	1 a 200 ms	1 a 200 ms

Tabla 1. Principales parámetros de los diferentes barridos

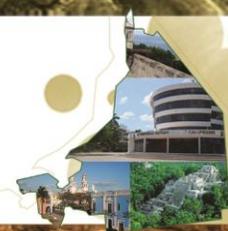
1. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado un equipo electroquímico de bajo costo controlado por computadora. El sistema en conjunto es capaz de generar cuatro barridos diferentes de voltaje, mismos que son asociados con técnicas voltamperométricas distintas. Esta situación, agrega versatilidad al diseño respecto de otros sistemas reportados. Considerando los parámetros medidos de estos barridos, es posible establecer que el sistema desarrollado posee capacidades similares al sistema comercial PSTAT mini 920 con una significativa disminución en costo.

Por otra parte, el sistema desarrollado tiene la capacidad de operar hasta 8 electrodos (un electrodo de referencia, seis electrodos de trabajo y un contra-electrodo) en un rango de medida de corriente que va desde los nA hasta los μ A.

1. AGRADECIMIENTOS

El apoyo financiero para este trabajo fue proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT (México) a través de la beca de maestría otorgada a I. G. Cosme-Cisneros y el proyecto de Jóvenes Investigadores 154243.



REFERENCIAS

- [1] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed: McGraw-Hill; 2001.
- [2] Economou A, Bolis SD, Efstathiou CE, Volikakis GJ. A "virtual" electroanalytical instrument for square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* 2002;467:179-88.
- [3] Bard AJ, Zoski CG. Voltammetry Retrospective. *Anal Chem* 2000.
- [4] Escuder-Gilabert L, Peris M. Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Anal Chim Acta* 2010;665:15-25.
- [5] Krantz-Rülcker C, Stenberg M, Winquist F, Lundström I. Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Anal Chim Acta* 2001;426:217-26.
- [6] Woertz K, Tissen C, Kleinebudde P, Breitzkreutz J. Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications. *Int J Phar* 2011;417:256-71.
- [7] Serra PA, Rocchitta G, Bazzu G, Manca A, Puggioni GM, Lowryb JP, et al. Design and construction of a low cost single-supply embedded telemetry system for amperometric biosensor applications. *Sens Actuators B.* 2006;122:118-26.
- [8] Blanco JR, Ferrero FJ, Campo JC, Antón JC, Pingarrón JM, Reviejo AJ, et al. Design of a Low-Cost Portable Potentiostat for Amperometric Biosensor. **IMTC 2006 - Instrumentation and Measurement Technology Conference**; Sorrento, Italy 2006. p. 690-4.
- [9] Avdikos EM, Prodromidis MI, Efstathiou CE. Construction and analytical applications of a palm-sized microcontroller-based amperometric analyzer. *Sens Actuators B.* 2005;107:372-8.
- [10] Rocchitta G, Migheli R, Dedola S, Calia G, Desole MS, Miele E, et al. Development of a distributed, fully automated, bidirectional telemetry system for amperometric microsensor and biosensor applications. *Sens Actuators B.* 2007;126:700-9.
- [11] Desmond D, Lane B, Alderman J, Hill M, Arrigan DWM, Glennon JD. An environmental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry. *Sens Actuators B.* 1998;48:409-14.
- [12] Loncaric C, Tang Y, Ho C, Parameswaran MA, Yu H-Z. A USB-based electrochemical biosensor prototype for point-of-care diagnosis. *Sens Actuators B.* 2012;161:908-13.