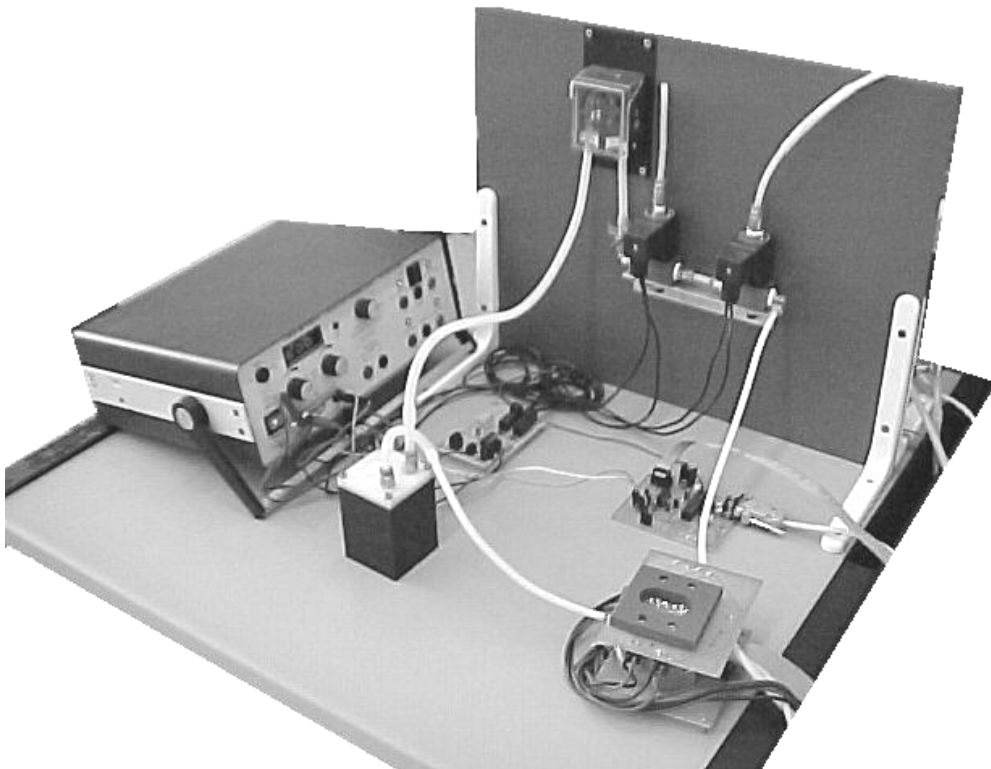


CAPÍTULO 4

Aumento de la selectividad mediante modulación de flujo



4.1 Introducción

4.1.1 Antecedentes

En los últimos años se han venido realizando considerables esfuerzos para aprovechar la respuesta dinámica de los sensores como una fuente adicional de información, aumentando de esta manera la capacidad de discriminación de los sistemas de olfato electrónico basados en sensores de óxidos metálicos, dispositivos conocidos por su baja selectividad.

Uno de los principales problemas que se plantea en cualquier aplicación con este tipo de sensores es que el dispositivo sensor, por lo general, no es selectivo a solo un compuesto. Esto plantea serias dificultades, especialmente cuando se realizan medidas con interferentes, ya que es muy difícil identificar diferentes contaminantes utilizando la respuesta de un solo sensor. Por este motivo, los sistemas de olfato electrónico generalmente vienen provistos de una matriz compuesta por diferentes sensores con sensibilidades solapadas para poder solucionar este inconveniente. Una matriz de sensores proporciona patrones de respuestas que deberían ser diferentes para cada compuesto que se mida. Teóricamente, encarando el problema desde esta perspectiva, con técnicas de reconocimiento de patrones adecuadas como redes neuronales y análisis por componentes principales, debería ser posible identificar diferentes tipos de compuestos de una manera fiable.

Por todo lo comentado anteriormente, actualmente se siguen dedicando ingentes esfuerzos de investigación para minimizar el problema de la baja selectividad en los sistemas de olfato electrónico. Una de las soluciones más estudiadas y que ha dado resultados prometedores, es modular la temperatura de trabajo de los sensores de gases. Esta aproximación se ha utilizado con diferentes tecnologías de sensado, como son los sensores tipo microhot-plate o los sensores semiconductores comerciales TGS y FIS, [1-3]. En todos estos estudios, al modular la temperatura de trabajo del sensor se alteran las cinéticas de la adsorción y el proceso de reacción que ocurre en la superficie del sensor en la presencia del oxígeno y otras especies.

La sensibilidad de los sensores de óxidos metálicos a diferentes gases está muy influenciada por la temperatura de trabajo del dispositivo, ya que los porcentajes de reacción para diferentes compuestos y la estabilidad de las especies de oxígeno adsorbido son función de la temperatura. Por lo tanto, esta dependencia con la temperatura puede ser utilizada para mejorar el funcionamiento de este tipo de dispositivos. [4-9]. En este modo de operación, la temperatura del sensor es ciclada mientras el dispositivo está en contacto con

una muestra gaseosa, obteniéndose de esta forma un comportamiento dinámico característico y diferenciado para cada tipo de gas.

En las figuras 4.1 (a) y (b) se muestra un típico ejemplo de modulación de temperatura. En ellas se muestra el circuito de control de tensión y el perfil del voltaje aplicado al heater de dos sensores comerciales TGS 2610 [10], y FIS SB11A [11]. Se puede ver en la figura 4.1 (b) que la amplitud de las respuestas del sensor decrece a altas frecuencias.

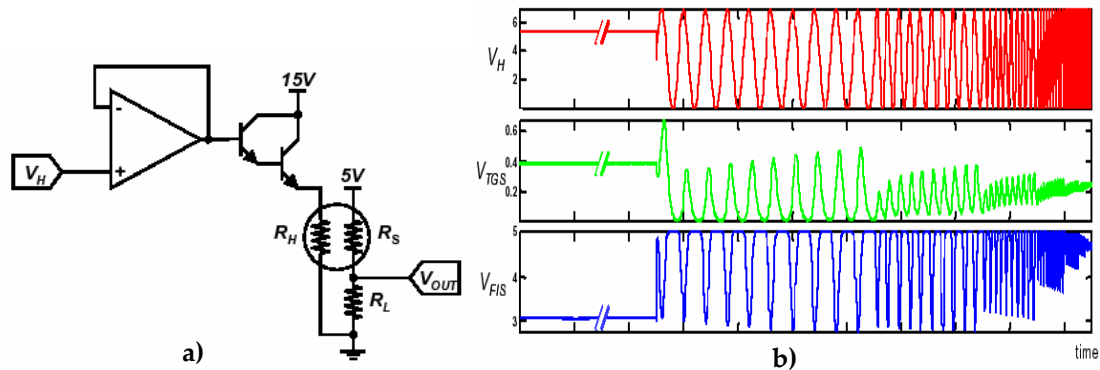


Figura 4.1: Circuito de control (a), Perfiles de voltaje de heater (color rojo) (b), TGS (color verde), y FIS (Color azul)

Los resultados de las señales de los sensores a diferentes tipos de analitos se obtienen aplicando frecuencias de 0.125 Hz, 0.5 Hz y 2 Hz. Las respuestas de los sensores fueron convertidas a conductancia ($1/R_s$) por razones de visualización, donde R_s es la resistencia del sensor. Como se puede observar en la figura 4.2, a señales de bajas frecuencias se obtiene mejor discriminación de las substancias volátiles. Este análisis se obtiene escogiendo solo un ciclo de temperatura.

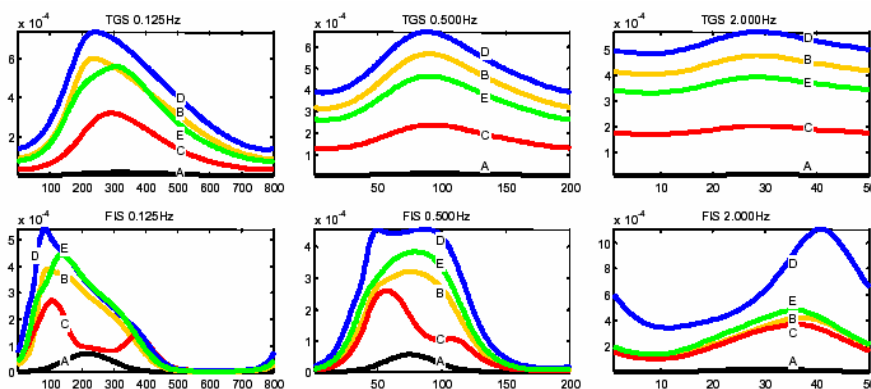


Figura 4.2: Respuesta promedio de la conductancia de sensores TGS y FIS a varias frecuencias de heater para el aire(A), Acetona (B), Amoníaco (C), Isopropanol (D) y Vinagre (E)

Estos métodos de modulación presentan el problema de la determinación manual de las frecuencias de modulación que permitan una discriminación óptima en la aplicación a desarrollar. Para solucionar este problema, en [12] se propone modular la temperatura de trabajo del sensor con la ayuda de secuencias pseudo-aleatorias binarias (PBRs) [13,14].

Otra posible solución y muy similar al anterior, es modular la concentración de la muestra gaseosa a medir con el objetivo de inducir sucesivos ciclos de adsorción y desorción en la superficie del sensor [15-17].

En [18] se demuestra como la utilización de parámetros asociados a la respuesta transitoria ante un aumento brusco de concentración incrementa notablemente el poder de resolución de los sensores de óxido de estaño ante diferentes gases. Esto es debido a que el tiempo de respuesta del sensor es característico del gas o mezcla gaseosa cuya concentración se modula [19]. La figura 4.3 presenta el proceso.

La instalación de este equipo se basa en controladores máxicos de flujo (MFC's), con límites de 1.5 cm³/s (q1) y 2.5 cm³/s (q2, q3, q4), estabilizadores de presión de gas (GPS's), manómetros (M) y electroválvulas (EMV). La mezcla de gases está formada por los flujos de q1, q2 y q3, y aire puro q4. Esta mezcla es posteriormente inyectada hacia una cámara de medición de volumen de 1 cm³, a través de la activación de un interruptor electromagnético para gas (EGFS). La concentración de gases fue determinada por el grado de dilución de la mezcla con aire puro, y calculado por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Co(q1 + q2)}{q1 + q2 + q3} = \frac{Co(q1 + q2)}{Q} \quad (1)$$

donde, q1, q2, q3, q4 son los flujos de gas en las líneas 1, 2, 3 y 4, Q= q1 + q2 + q3 = q4 es el flujo de gas resultante que fue siempre mantenido a un nivel de 2.5 cm³/s, y Co es la concentración del gas bajo análisis de la mezcla inicial de gas. El proceso consiste en generar un simple pulso o secuencias de pulsos de la concentración C(t), de forma que la amplitud de los pulsos es equivalente a la concentración del gas.

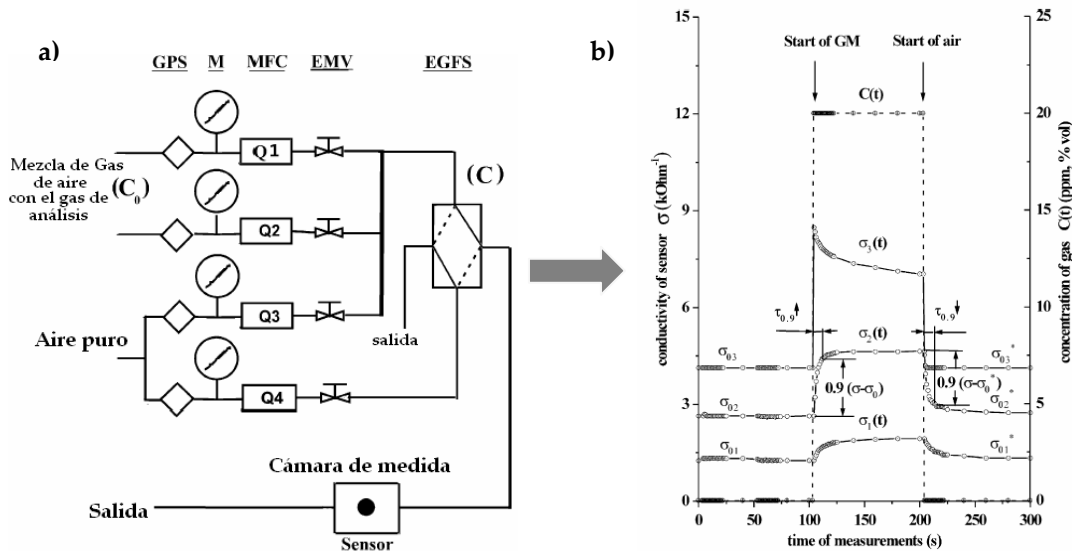


Figura 4.3: a) *Proceso para la determinación de parámetros dinámicos y la sensibilidad del sensor,* b) *Determinación de la acción rápida (constante de tiempo $\tau_{0,9}$) y sensibilidad de los sensores MOS*

En la gráfica (a) se muestra el esquema de medición donde la duración del pulso cuadrado suministrado a la cámara de medida es del orden de fracciones de segundos [20]. El cálculo de la constante de tiempo del sensor se realizó entre un valor del 90% del valor máximo de la conductividad del sensor y el 10% de la lectura en aire puro. En la gráfica (b) se observa gráficamente un pulso de conductividad (σ) de los sensores, donde la constante de tiempo durante la concentración de gases es de $\tau_{0,9} \approx 0.9$ s.

El estudio se realizó utilizando parámetros dinámicos (rapidez del transitorio) y de sensibilidad de los sensores de gases (parámetros estáticos) frente a mezclas de aire con metano, hexano, hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y etanol. Se trabajó con un rango de temperaturas de 300 a 600 °C, con un pulso de 50 °C para los valores de concentraciones de gases. Es decir 20 ppm y 1 % de volumen para el metano, 10 y 2000 ppm para el hexano, 100 ppm y 1000 ppm para el hidrógeno y el etanol, 5 y 98 ppm para el monóxido de carbono, 10 y 100 ppm para el amoníaco, y luego 3 y 30 ppm para el sulfuro de hidrógeno.

Estudiando las diferentes combinaciones de parámetros dinámicos, la sensibilidad, las derivas de cada sensor y las estructuras de las capas sensitivas, se definieron los sensores óptimos para la detección de los gases de interés. Además, se encontraron valores numéricos de parámetros, valores exponenciales y una fórmula de sensibilidad junto con umbrales de detección de cada sensor.

En este trabajo se obtuvieron algunas conclusiones muy interesantes, como que las constantes de tiempo de los sensores y la temperatura son independientes de la concentración de los gases, y que la sensibilidad del sensor depende de la temperatura de calentamiento de la muestra.

La presencia de un amplio abanico de concentraciones de un mismo compuesto gaseoso puede dificultar su identificación. Existen diferentes algoritmos que pueden neutralizar esta variabilidad, pero en muchos casos se recurre a utilizar métodos de reconocimiento de patrones, que requerirán un gran número de medidas de entrenamiento (representativas de las diferentes concentraciones del compuesto a identificar).

Una posibilidad o alternativa, es utilizar un método de concentración de aromas controlado por hardware. En [17] se presenta un sistema compuesto por 2 sensores genéricos para monitorizar la concentración de flujo, 2 cámaras de acero, válvulas electromagnéticas, un MFC y un contenedor de muestra, (ver figura 4.4).

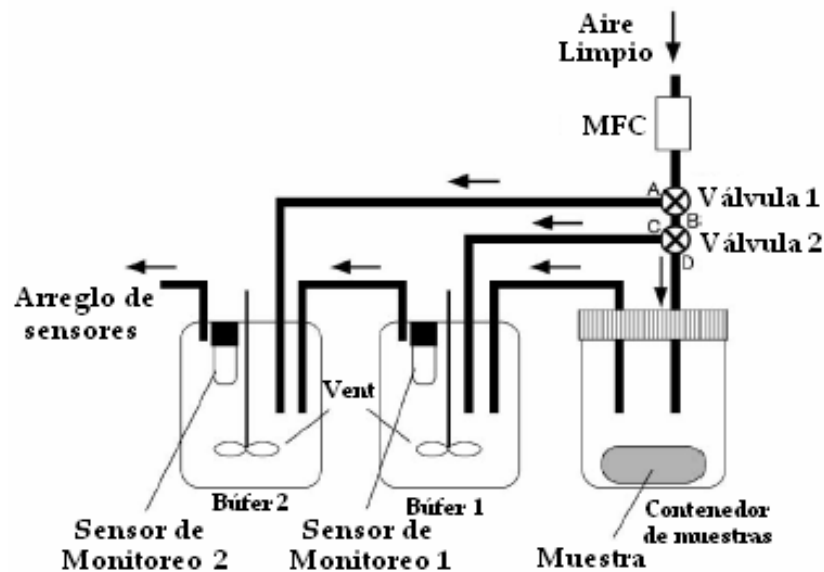


Figura 4.4: Sistema de concentración de volátiles

Este equipo sirve para controlar los cambios en la concentración de aromas y obtener niveles normalizados para su posterior detección a través de una matriz de sensores de óxido de estaño. Así mismo los sensores se ven poco afectados por cambios en la humedad y temperatura, y es posible preparar una muestra sin un estricto control de temperatura. En definitiva, con este sistema se obtiene muy buena reproducibilidad pero tiene un costo relativamente elevado.

Para evaluar la respuesta dinámica del sensor se utilizan diferentes técnicas que permiten caracterizarla. La mayoría de las mismas se basan en un análisis espectral de frecuencia, mediante la transformada rápida de Fourier (FFT), [21-24]. Otra forma alternativa para la descomposición de una respuesta dinámica es la transformada discreta wavelet (DWT), aplicada por [25-27]. La principal diferencia radica en que la DWT proporciona el espectro en frecuencia y su evolución temporal, mientras que la FFT da solamente la información de la frecuencia para la duración completa de la señal, y la información temporal en este caso no se tiene en cuenta. Idealmente, en cada una de las dos técnicas anteriores, la información espectral permite determinar el tipo de muestra gaseosa y/o determinar su nivel de concentración.

Frente a los trabajos realizados hasta la fecha y referenciados en los apartados anteriores, en este capítulo desarrollamos una estrategia totalmente nueva basada en modular el flujo que transporta la muestra gaseosa a analizar, con el fin de incrementar la selectividad de un sistema de olfato electrónico en el análisis de compuestos volátiles.

El trabajo está inspirado en los efectos que una modulación de flujo puede generar sobre la superficie activa de los sensores. Dichos efectos se supone que son una combinación de los efectos que produce una modulación de temperatura y los que produce una modulación de concentración. Esto es debido a que cambiando el flujo periódicamente, se producen diferencias locales en la concentración del contaminante en el transcurso de la medida. Por otra parte, se producen cambios de temperatura en la superficie del sensor debido al efecto de refrigeración del flujo del gas portador, ya que la refrigeración es proporcional al flujo aplicado.

4.1.2 Objetivos

A diferencia del sistema de pre-concentración y desorción térmica presentado en el capítulo anterior y cuya concepción fue pensada para aumentar la sensibilidad de los sistemas multisensores, en esta sección de la tesis doctoral se describe la implementación de un sistema desarrollado para aumentar la selectividad de los sensores en un sistema de olfato electrónico. Desde el punto de vista de extracción de parámetros, el sistema trabaja bajo la misma filosofía que los sistemas de modulación de temperatura y de concentración mencionados anteriormente, intentando obtener un conjunto de parámetros dinámicos que se buscan en la respuesta transitoria de los sensores.

Por lo tanto, es importante destacar que el objetivo principal del trabajo que se presenta en este capítulo es demostrar que una modulación de flujo, mediante un sencillo sistema basado en una bomba peristáltica, permite aumentar la selectividad de un sistema de olfato electrónico basado en sensores comerciales de óxidos metálicos.

Para ello se ha diseñado un prototipo que implementa el mecanismo de modulación de flujo y se ha acoplado a un sistema multisensor. Para evaluar la aproximación, se ha diseñado un conjunto de medidas experimentales que permita, de una forma objetiva, determinar el incremento de selectividad que produce la modulación de flujo en sensores individuales, entendiéndose que este incremento deberá repercutir positivamente en la selectividad del sistema multisensor final.

Los resultados serán evaluados a partir de la utilización de técnicas de análisis de datos, y de reconocimiento de patrones a través de la red neuronal fuzzy ARTMAP.

4.2 Descripción del equipo

4.2.1 Esquema general del sistema

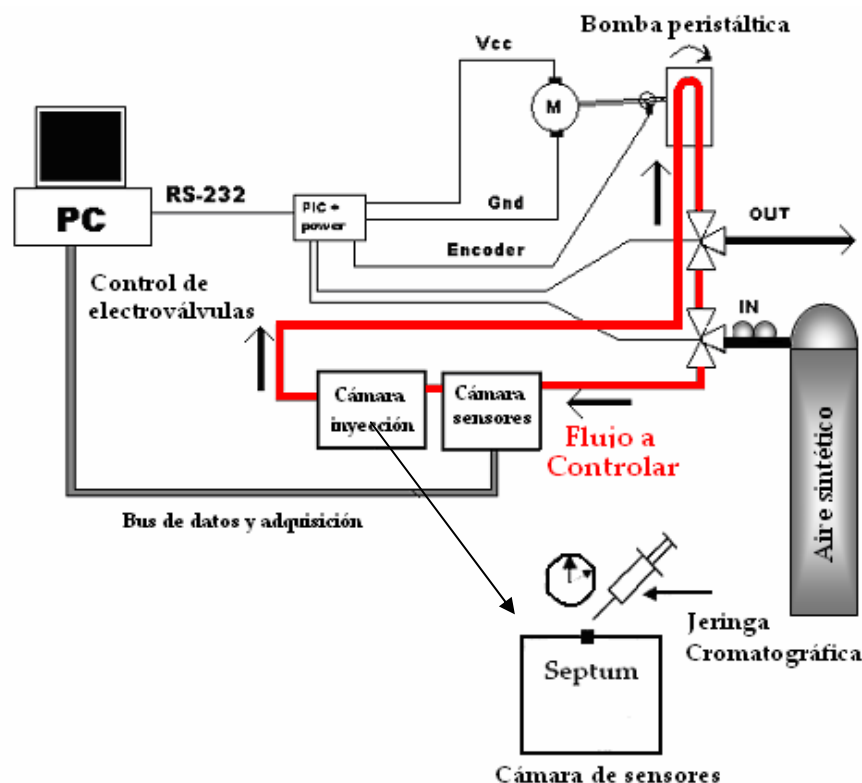


Figura 4.5: Esquema del equipo de medida

El equipo de modulación que se ha implementado ha sido acoplado a un sistema de medida con sensores de gases. En la figura 4.5 se ilustra de forma esquemática como van a ir ubicados los distintos componentes que conforman el sistema final. Para este caso el flujo a controlar es el que circula por el interior del circuito cerrado (línea roja), que es arrastrado a la cámara de sensores. En los apartados siguientes se describirá el proceso de medida. El sistema está compuesto, principalmente, por los siguientes elementos:

1. Bomba peristáltica
2. Cámara de medida
3. Cámara de vaporización
4. Electro-válvulas
5. Software de medida y control

El elemento principal del sistema es una bomba peristáltica que proporciona el flujo adecuado a través de un motor de corriente directa y un sistema de control

por medio de un encoder, mecanismo que ayuda a controlar y monitorizar sus revoluciones.

El resto de componentes lo conforman un par de electroválvulas, la cámara de sensores, la cámara de concentración, y un programa en PC para monitorizar y controlar el proceso de medidas. Estos subsistemas que se describen con más detalle en los apartados siguientes.

Básicamente el equipo de medida consta de dos fases principales, una de limpieza y una de medida. La fase de limpieza (circuito abierto) sirve para expulsar todo residuo ó compuesto que haya quedado durante la fase de medida (circuito cerrado) hacia el exterior. Más adelante se describe el funcionamiento general de todo el proceso.

4.2.1.1 Sistema de modulación y transporte de flujo

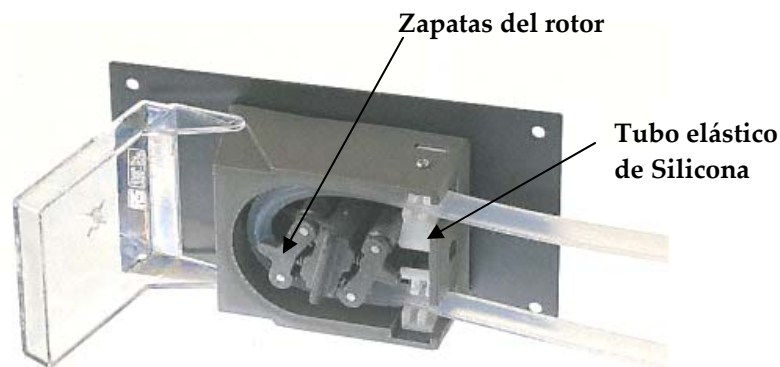


Figura 4.6: Cabezal de la bomba peristáltica

Como se puede observar en la figura 4.6, el principio de funcionamiento de la bomba peristáltica está basado en la sucesiva compresión y recuperación de un tubo elástico (en este caso un tubo de silicona) de concepción especial, forzando el contenido del mismo a través de la bomba hasta la tubería de impulsión. El tubo de pared elástica está colocado a lo largo del cuerpo de la bomba forzado a estar completamente hundido entre las dos zapatas del rotor y el cuerpo de la bomba. El movimiento de rotación conduce el producto a través del tubo con una cadencia constante y sin retroceso. La recuperación del tubo una vez producido su hundimiento produce un vacío casi completo que aspira los gases hacia su interior desde la tubería de aspiración.

La unión de las zapatas de la bomba está parcialmente rellena de un lubricante que lubrica la bomba alargando la vida útil tanto del tubo como de los patines. Estos sistemas son ideales para bombear con precisión fluidos (líquidos, gases y soluciones) a caudales bajos. Esta configuración ofrece las siguientes ventajas:

- ⇒ Buena acción de bombeo con unos caudales precisos.
- ⇒ Pueden funcionar en seco sin deterioro.
- ⇒ Gran precisión en la dosificación de todo tipo de fluidos.
- ⇒ Robustez y fiabilidad.
- ⇒ Son higiénicas, fáciles de instalar, limpiar y operar.
- ⇒ Incluso en condiciones de trabajo continuo su mantenimiento es tan sencillo como un simple cambio de manguera (único componente de la bomba sujeto a desgaste), que se realiza en pocos minutos por personal no especializado.
- ⇒ Insensibles a la abrasión, ya que el fluido está únicamente en contacto con las paredes internas del tubo y las conexiones, sin tocar las partes en movimiento de la bomba.
- ⇒ Preparadas para trabajar con fluidos líquidos de alta viscosidad, abrasivos, fibrosos, corrosivos, con alto contenido en aire, fluidos sensibles al cizallamiento, productos de alta densidad y con aquellas aplicaciones donde la contaminación es un punto crítico.
- ⇒ Admiten sólidos en suspensión.
- ⇒ No van provistas ni de cierres, ni empaquetaduras, válvulas, rotores, diafragmas, pistones, o piezas susceptibles de provocar fugas, contaminación, corrosión o necesidad de un reemplazo periódico.

Todas estas ventajas son importantes, pero la mayor de todas son los bajos costes de adquisición y operación, que son extremadamente pequeños en comparación con otras tecnologías de control de flujo como por ejemplo los controladores de flujo másicos (MFC's).

Las características del equipo experimental, y sobre todo los flujos a los que se iba a probar el sistema (aproximadamente entre 0 - 250 ml/min) determinaron los parámetros de los componentes necesarios para el funcionamiento en dicho régimen operativo. Dichos componentes se describen a continuación:

- ⇒ **Cabezal de rotación:** Debido a las especificaciones del cabezal, que tiene una capacidad de rotación de 140 rpm, fue necesario acoplar dos componentes (motor - encoder), que permitieran girar el conjunto al valor nominal de 140 rpm con la máxima precisión posible (Ver figura 4.6).
- ⇒ **Motor DC:** En la elección de este componente nos encontramos con un factor que afecta directamente a la velocidad máxima del motor (8400 rpm) y a la rotación de la bomba. Por lo tanto fue necesario acoplar un reductor al motor de 24 V DC de Maxon Motors concretamente (un A-max 26) para llegar a la velocidad adecuada. Este motor es de alta precisión, ideal para esta aplicación.

- ⇒ **Reductor:** La elección de este elemento fue muy importante, ya que fue el encargado de adecuar la velocidad del motor con la necesaria en el cabezal de rotación ó bomba peristáltica, según los valores deseados para la aplicación. De está forma, se escogió un reductor de 1:60 modelo GS38 de la casa Maxon Motors, y se redujo la velocidad a los 140 rpm deseados para la velocidad de la bomba.

- ⇒ **Encoder:** La función del encoder es la de monitorizar la velocidad del motor en tiempo real y así de está manera controlar la efectividad y el ciclo de trabajo del motor mediante un bucle cerrado.

El tipo de encoder escogido para la aplicación tiene la capacidad de generar 16 ppv (pulsos por vuelta) y obtener con respecto a la velocidad del motor alrededor de 2240 interrupciones cada segundo. En la ecuación (2) se explica mejor este valor.

$$\frac{8400 \text{ rpm max velocidad del motor} \cdot 16 \text{ ppv}}{60 \text{ seg}} = 2.240 \text{ Interrupciones} \quad (2)$$

Estás interrupciones son tenidas en cuenta para optimizar la resolución del motor.

4.2.1.2 Cámara de medida

Para la selección de la cámara de sensores, se evaluaron dos diseños diferentes. La primera cámara utilizada fue de metacrilato con capacidad de 0.121 litros de volumen total (6.5x5.5x3.4 cm). En la cubierta superior se practicaron dos orificios para la entrada y salida de aire seco, de forma que después de cada medida pudiesen ser evacuados los residuos de los contaminantes, sin necesidad de abrir la cámara completamente.

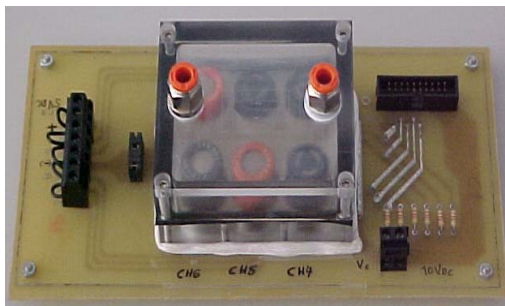


Figura 4.7: Cámara de metacrilato



Figura 4.8: Cámara de acero

La cámara de la figura 4.7 tiene la capacidad de albergar hasta 6 sensores, pero para esta prueba se utilizaron solo tres, concretamente el TGS 822, el TGS 823, y

el TGS 800. Los sensores utilizados fueron los que se indican en la tabla 4.1. En ella también se detalla la aplicación principal de cada modelo.

Sensor	Aplicación
TGS 800	Control de calidad del aire
TGS 822	Detección de Alcohol
TGS 823	Disolventes orgánicos

Tabla 4.1: Sensores usados para la aplicación

Es importante recalcar que la información obtenida para cada uno de los sensores ha sido utilizada de forma individual y no de forma conjunta, ya que nuestro objetivo principal fue determinar el nivel de selectividad alcanzado con cada uno de los sensores operados de forma independiente utilizando la modulación de flujo.

En la tarjeta PCB vienen ubicados tanto los conectores para realizar la comunicación con una tarjeta de adquisición de datos (una PCI-6023E de National Instruments) como los conectores o regletas para las respectivas polarizaciones del heater de cada sensor.

Para escoger que cámara era la más adecuada se empezó realizando unas pruebas iniciales con la de 6 sensores. Al modular el flujo con una señal pulsante, los resultados obtenidos no fueron los esperados. Se puede decir que las respuestas no fueron claras y sobre todo no se logró observar buena sensibilidad a los gases contaminantes. Por lo tanto, esta cámara fue descartada a partir de estas respuestas. Las señales obtenidas con esta cámara se pueden ver en la figura 4.9 (a).

La segunda cámara, tal y como se aprecia en la figura 4.8, también fue evaluada con el sistema de modulación, y como se puede observar, fue la misma que se utilizó con el sistema de desorción térmica descrito en el capítulo anterior. Los sensores usados en este caso fueron del mismo tipo que los usados en la cámara de metacrilato (TGS 822, TGS 823 y TGS 800).

De esta forma se pudieron comparar los resultados, observando que la segunda cámara presentaba mejores respuestas con cada uno de los sensores ante una modulación de flujo, tal y como se muestra en la figura 4.9 (b).

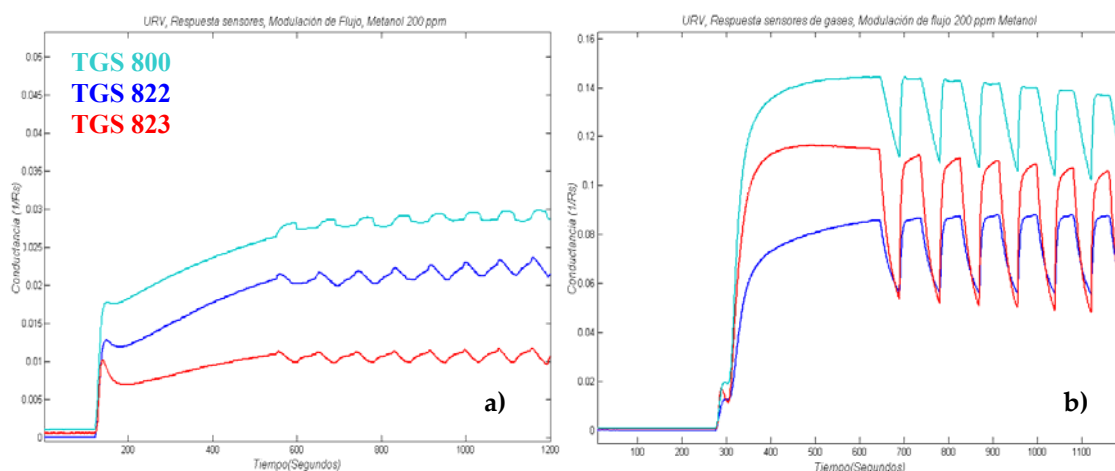


Figura 4.9: (a) Respuesta de sensores con la cámara de metacrilato, y (b) respuesta de sensores con la cámara de acero

El hecho de obtener mejores resultados con la cámara de acero inoxidable fue principalmente debido al bajo volumen muerto en su interior (aproximadamente 6 ml). De esta forma los analitos no se diluyen de la forma en que lo hacen en la cámara de metacrilato.

4.2.1.3 Inyección de la muestra

Para realizar el transporte de la muestra gaseosa presente en la cámara de concentración hasta la cámara de medida se utilizó una jeringa cromatográfica para gases con una capacidad de 20 μL . En concreto, el modelo utilizado pertenece a la casa Hamilton y está diseñada para análisis de cromatografía líquida de alta precisión.



Figura 4.10: Jeringa cromatográfica

4.2.1.4 Cámara de inyección y vaporización de volátiles

El motivo principal por el que se incorporó una cámara de vaporización, fue para obtener volátiles a partir de muestras líquidas de forma sencilla. Dicha cámara se puede observar en la figura 4.11. Además, su inclusión permite ajustar mucho más las dimensiones de la cámara de medida, aumentando así la sensibilidad de los sensores. El hecho de que sea modular permite dotar al sistema de una gran flexibilidad, ya que con cámaras de vaporización de diferentes dimensiones se pueden realizar medidas para diferentes concentraciones de compuestos volátiles.

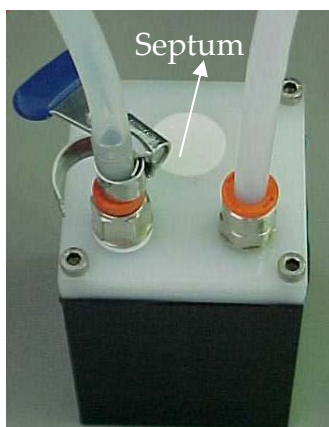


Figura 4.11: Cámara de vaporización

La cámara de vaporización usada para el sistema de modulación está construida con un recipiente hermético de metacrilato de dimensiones 7.7x5.2x4.9 cm, lo que proporciona un volumen total de 0.196 litros. Dispone, además, de un orificio sellado con un septum que puede ser atravesado por la punta de la jeringa cromatográfica para poder inyectar la muestra líquida, y luego los compuestos se volatilizan de forma casi instantánea.

En la tabla 4.2 se presentan las cantidades de compuestos volátiles líquidos necesarios para la inyección en la cámara de vaporización. Estas cantidades son equivalentes a diferentes concentraciones gaseosas (en ppm's). Un ejemplo de ello es cuando necesitamos calcular concentraciones de 20, 200, y 2000 ppm de 5 compuestos volátiles en cantidades líquidas. Para llevar a cabo dicho cálculo, se debe tener en cuenta las siguientes características de la muestra: La pureza (% Volumen), densidad (Kg/Litro), peso molecular (g/mol), y los valores de acondicionamiento del volátil, como la temperatura (grados kelvin) y la presión atmosférica (P).

Volátil	Volumen de la Jeringa de inyección (uL)	Pureza (%vol)	Densidad (kg/L)	MW (g/mol)	Moles de líquido inyectado	T ambiente (°C)	T(K)	P (atm)	V.cámara (L)	Moles aire en la cámara	ppm's de Gases
Metanol	0,01	1,00	0,7900	32,04	1,60E-07	25	298,15	1,0	0,196	0,01	20
Tolueno	0,02	1,00	0,8600	92,14	1,60E-07	25	298,15	1,0	0,196	0,01	20
Para-Xileno	0,08	1,00	0,7500	318,00	2,00E-07	25	298,15	1,0	0,196	0,01	20
Benceno	0,01	1,00	0,8775	78,11	1,60E-07	25	298,15	1,0	0,196	0,01	20
Orto-Xileno	0,02	1,00	0,8790	106,17	1,60E-07	25	298,15	1,0	0,196	0,01	20
Metanol	0,06	1,00	0,7900	32,04	1,60E-06	25	298,15	1,0	0,196	0,01	200
Tolueno	0,17	1,00	0,8600	92,14	1,60E-06	25	298,15	1,0	0,196	0,01	200
Para-Xileno	0,85	1,00	0,7500	318,00	2,00E-06	25	298,15	1,0	0,196	0,01	200
Benceno	0,14	1,00	0,8775	78,11	1,60E-06	25	298,15	1,0	0,196	0,01	200
Orto-Xileno	0,19	1,00	0,8790	106,17	1,60E-06	25	298,15	1,0	0,196	0,01	200
Metanol	0,65	1,00	0,7900	32,04	1,61E-05	25	298,15	1,0	0,196	0,01	2000
Tolueno	1,72	1,00	0,8600	92,14	1,61E-05	25	298,15	1,0	0,196	0,01	2000
Para-Xileno	8,50	1,00	0,7500	318,00	2,00E-05	25	298,15	1,0	0,196	0,01	2000
Benceno	1,43	1,00	0,8775	78,11	1,61E-05	25	298,15	1,0	0,196	0,01	2000
Orto-Xileno	1,94	1,00	0,8790	106,17	1,61E-05	25	298,15	1,0	0,196	0,01	2000

Tabla 4.2: Cálculos de los volúmenes de inyección a una concentración dada

Las siguientes ecuaciones fueron necesarias para obtener el volumen de inyección de la muestra a partir de una concentración dada. Una de ellas es la ecuación de estado del gas ideal:

$$p.V_c = n_c.R.T \quad (3)$$

Donde p es la presión atmosférica, V_c el volumen de aire de la cámara, n_c sería el número de moles de aire en la cámara, R la constante universal de los gases y T es la temperatura en grados kelvin. A partir de la ecuación (3), el cálculo de moles de líquido inyectado (N_c) en la cámara se obtiene mediante la siguiente relación:

$$N_c = \frac{n_c.C}{1 \times 10^6 - C} \quad (4)$$

Donde C es el valor de concentración del volátil que se quiere analizar. Al final, la cantidad de volumen líquido (expresado en microlitros (μL)) inyectado (V_L) a la cámara, es calculado por:

$$V_L = \frac{(N_c.Mw)}{(P.D).1 \times 10^6} \quad (5)$$

Donde, Mw es el peso molecular del volátil, P la pureza expresada en %, y D la densidad del compuesto.

Hay que destacar que estas fórmulas son válidas si se supone que el 100% del líquido se vaporiza durante la inyección mediante la jeringa cromatográfica, suposición que se puede considerar cierta para las cantidades de muestra líquida que se vaporizaron en las pruebas realizadas.

4.2.1.5 Sistema de control y automatización

En el sistema de modulación, al igual que el sistema de pre-concentración, uno de los aspectos más importantes es el proceso de muestreo. Por lo tanto, es fundamental diseñar un sistema de muestreo que garantice una buena repetitividad, lo cual se consigue automatizando todo el proceso que sea susceptible de ser autónomo.

El prototipo de modulación de flujo que hemos diseñado, es un sistema semi-automático debido a que existe una etapa manual (inyección de volátiles por jeringa a la cámara de medida) como se puede observar en la figura 4.5. Sabiendo que la función principal de este sistema es modular el flujo de entrada

de la cámara de sensores, se optó por un diseño en el que se primase el control preciso de dicho caudal. Los elementos que interactúan para conseguir éste objetivo son los siguientes:

- 1) Bomba peristáltica
- 2) Electroválvulas
- 3) PC

Un módulo de control se encarga de interrelacionar los componentes anteriores, gestionando las tareas a realizar en cada una de las fases de medida. En el siguiente esquema (figura 4.12) se observa la relación de los cuatro módulos principales:

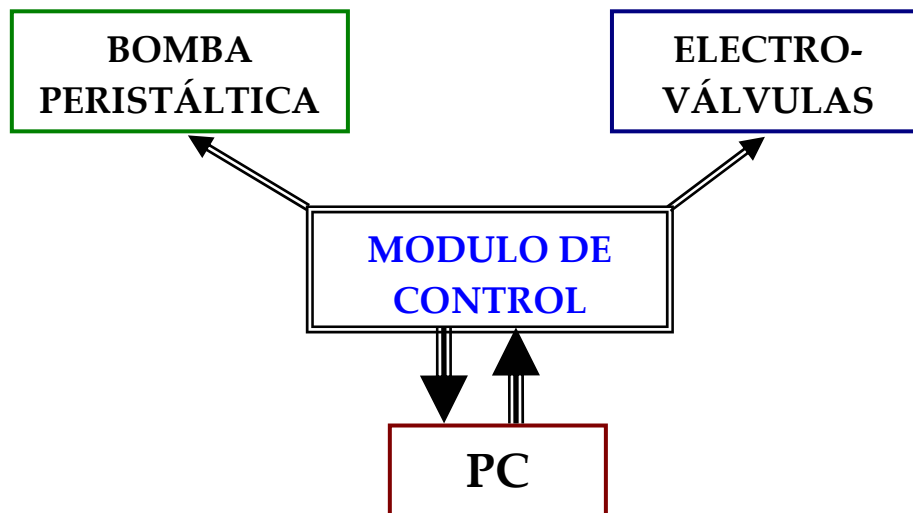


Figura 4.12: Diagrama de interacción entre los diferentes componentes



Figura 4.13: Electroválvula de tres vías

El módulo de control está compuesto por un microcontrolador PIC 16F876 con capacidad de comunicación asíncrona. El sistema controla un par de

electroválvulas de 3 vías (ver figura 4.13) junto con la electrónica asociada para poder regular de la mejor forma posible el flujo con la bomba peristáltica.

También controla el motor DC actuando sobre él. Para poder actuar sobre el eje del motor de la forma mas fina posible se requiere tener una capacidad de manipular la tensión de excitación del motor por medio de una modulación de anchura de pulso (PWM). Para conseguir pequeños incrementos o decrementos, es necesario trabajar en una base de tiempos lo más pequeña posible.

Una señal pulsante (V_e) es aplicada al motor a través del potencial generado por un transistor (Ver figura 4.14). La deriva de velocidad durante el periodo de desconexión es una pendiente constante y casi despreciable.

El microcontrolador nos permite actuar directamente sobre una variable denominada “duty cycle” o ciclo de trabajo, que puede ser definida por el programador. Para este diseño la hemos definido entre 0 y 100, donde 0 será la desconexión total, es decir, el motor parado, y 100 será el voltaje máximo ($V = 24\text{ V}$). Se ha escogido que la variable “duty cycle” tenga un valor entre 0 y 100, ya que se trabaja con un solo sentido de giro del motor, y por lo tanto no se necesita la inversión en la dirección de bombeo.

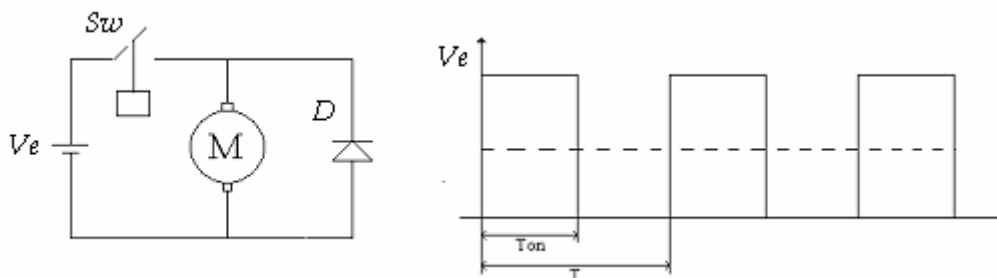


Figura 4.14: Diagrama de la modulación de anchura de pulsos

Para determinar la velocidad de giro del eje del motor se necesitan conocer dos magnitudes, el desplazamiento y el tiempo necesario para realizar el recorrido. Del desplazamiento se encarga una rutina de interrupción del encoder, y de la segunda se encarga el temporizador del PIC.

- Velocidad = Desplazamiento / Tiempos
- Error de velocidad = Resolución de posición / Tiempos

El error de velocidad no afecta mucho, debido a que el encoder actúa directamente sobre el motor, y el cabezal de la bomba se encuentra después del reductor. Esto representa que el error se ha de dividir entre sesenta, y por lo tanto este valor será muy pequeño. El cálculo es el siguiente:

$$\frac{360^\circ}{16\text{ppv}} = 22,5^\circ \text{ Error en el eje del motor, entonces, } \frac{22,5^\circ}{60} = 0,375^\circ$$

Para el control del motor se aplicó un algoritmo PID. La decisión de aplicar este algoritmo se debió a la constatación de que este tipo de algoritmo controlador funciona muy bien en otras aplicaciones con motores de continua. Este algoritmo trabaja estrictamente sobre la variable "duty cycle". Con este algoritmo de control se busca que el eje del motor trabaje siguiendo las instrucciones de la consigna, para lo cual mide las desviaciones de velocidad y aplica la corrección pertinente. El algoritmo PID es de tipo incremental, esto quiere decir que devuelve el incremento que se debe de aplicar al valor de la variable de salida.

A pesar de todo, la aplicación de este algoritmo de control presentó algunos problemas debido a que la resistencia que presentaba la aplicación no era lineal y contenía fuertes componentes aleatorias. Después de realizar varias pruebas y ajustes del controlador, se encontraron las constantes idóneas que se fijaron con la intención de no poder ser alteradas por el usuario. Los valores de dichas constantes fueron las siguientes:

Kp --> Constante proporcional = 0,43

Ki --> Constante integral = 0,4

Kd --> Constante derivativa = 0,3

Para adquirir las señales de los sensores, realizar la activación de las electroválvulas y controlar el funcionamiento de la bomba peristáltica fue necesario implementar y sincronizar dos programas distintos. Un primer programa, escrito en Visual Basic 6.0, se utilizó para el control de la bomba peristáltica a través del módulo de control. En él, el usuario define los valores, la evolución temporal o las consignas deseadas para la variación de flujo.

Un segundo programa, escrito en matlab 6.5 [28], se encarga de monitorizar y archivar las señales de los sensores para luego procesarlas. Ambos programas están sincronizados, de forma que el segundo se encarga de lanzar el programa escrito en visual basic al ser ejecutado. Por lo tanto, cuando se ejecuta este software corren paralelamente el programa que controla el flujo mediante la bomba peristáltica y el que monitoriza y adquiere las señales de los sensores.

Para adquirir las respuestas de los sensores se utiliza una tarjeta de adquisición de datos (una National Instruments modelo PCI-6023E). En la figura 4.15 se puede ver la información que el usuario puede visualizar por la pantalla del PC durante la medida. El software muestra la salida del flujo real del modulador

(en verde), junto con el valor de consigna (en rojo), y también nos informa de los parámetros de configuración. Por otro lado el programa realizado en Matlab nos muestra las respuestas de los sensores en tiempo real. Todo ello se puede configurar para ser visto en un único monitor a la vez.

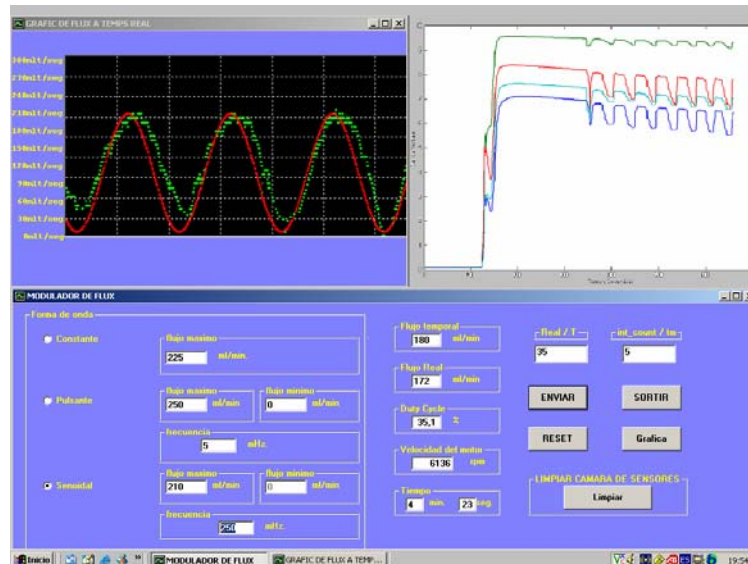


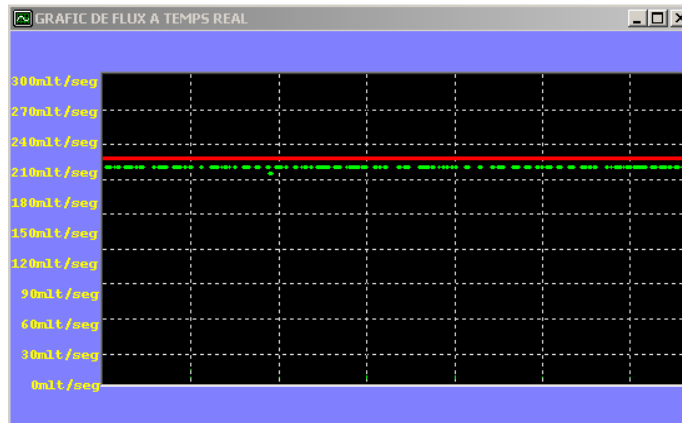
Figura 4.15: Monitorización de las señales de modulación de flujo y de los sensores, bajo los entornos Matlab y Visual Basic

Como se puede ver en la figura 4.16, el programa de control de flujo tiene la opción de escoger tres formas de onda diferentes: Flujo constante, flujo pulsante y flujo senoidal.

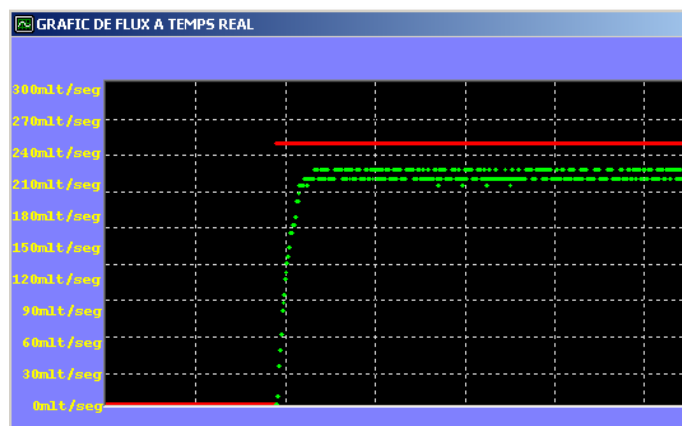
- **Flujo constante:** Permite generar un flujo continuo, y tratar de obtener una respuesta estática del sensor. Este modo también se puede utilizar para estabilizar la respuesta de los sensores antes de aplicar una modulación alterna.
- **Flujo pulsante:** Si se quiere modular el flujo en forma de tren de pulsos para tratar de obtener parámetros dinámicos basados principalmente en el transitorio de adsorción y desorción de los sensores.
- **Flujo senoidal:** Modo de control de flujo que permite determinar la respuesta frecuencial del sistema a diferentes frecuencias de modulación, obteniendo parámetros relacionados con la variación gradual en la respuesta de los sensores.

Una vez se ha seleccionado la forma de onda, se definen el resto de parámetros como son la cantidad de flujo máximo, la cantidad de flujo mínimo y la frecuencia. Los flujos deben estar entre los rangos de 0 a 250 ml/min.

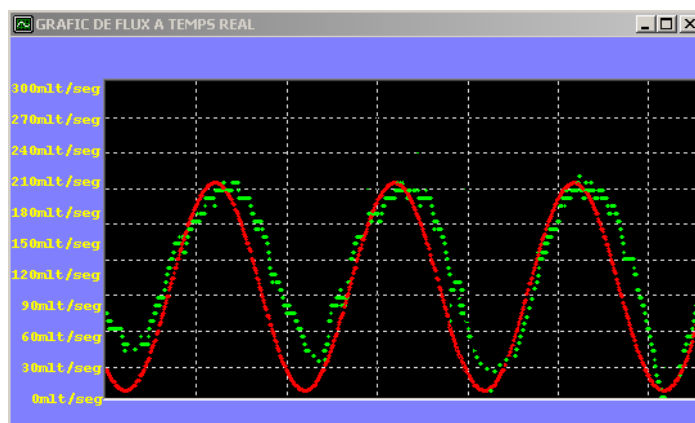
Teniendo en cuenta que el sistema trabaja a bajas frecuencias se ha ajustado también el rango de frecuencia con que trabajará la bomba peristáltica. Concretamente, en este equipo se ha limitado a permitir modulaciones entre 5 y 250 mHz.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.16: Formas de onda para el control de flujo
 a) Flujo constante, (b) Flujo pulsante, (c) Flujo senoidal

4.2.2 Realización de medidas con el prototipo

En la figura 4.17 se muestra el montaje final del prototipo del sistema de modulación de flujo.

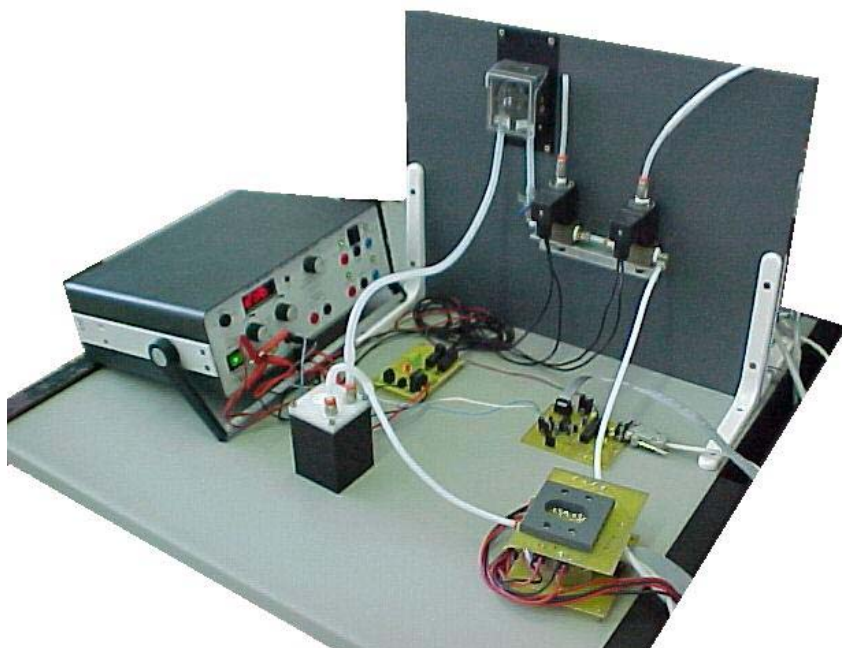


Figura 4.17: Vista general del sistema completo

El proceso de medida consta de dos etapas; la primera es la etapa de purga del sistema, mientras que la segunda es la etapa propiamente de medida, tal y como se esquematiza en la siguiente figura.

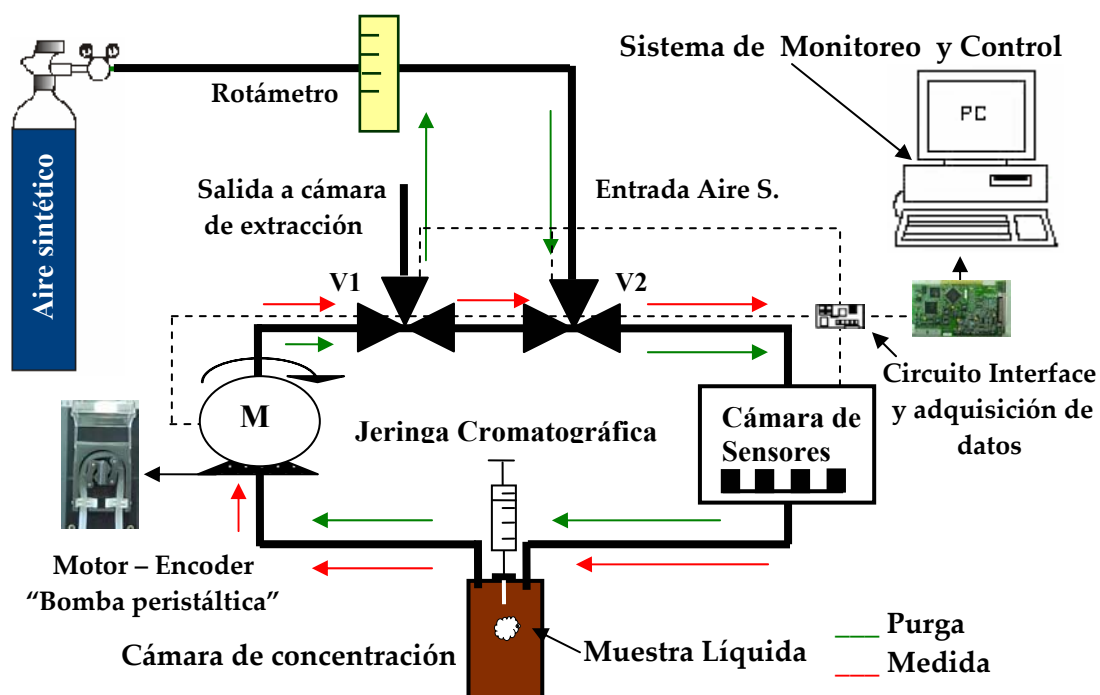


Figura 4.18: Esquema del prototipo final con los circuitos de purga y medida

La etapa de purga, cuyo circuito está indicado por las flechas verdes, tiene por objeto limpiar las cámaras de vaporización y de sensores. Este proceso dura, habitualmente unos 10 minutos. La purga (circuito abierto), se realiza conmutando automáticamente las electroválvulas de tres vías V1-V2, y activando la bomba peristáltica en sentido de las agujas del reloj. Con esto se deja pasar el flujo de aire sintético por todo el circuito del sistema. En esta etapa, el equipo requiere de un suministro de aire sintético con el fin de estabilizar los sensores antes de realizar las medidas, ya que lo más importante es evacuar de la mejor forma posible el resto de los volátiles líquidos de medidas anteriores que hayan sido inyectados mediante una jeringa cromatográfica en la cámara de vaporización.

Con el objeto de controlar el flujo de gas de purga se utiliza un rotámetro ubicado a la salida del aire sintético, tal y como se simboliza en el esquema 4.18. La purga se realiza a unos 300 mililitros por minuto.

En la etapa de inyección de la muestra y medida (ver las flechas rojas), las electroválvulas de tres vías V1 y V2 son de nuevo conmutadas hacia la posición contraria, y con la bomba peristáltica aun funcionando se genera un flujo en un circuito cerrado. De esta forma los volátiles que se inyectan en la cámara de vaporización quedarán dentro del circuito y por lo tanto no llegarán a diluirse.

Para poder adquirir y observar las señales de los sensores debido a la modulación de flujo primero se aplica una señal constante al motor de la bomba peristáltica durante un periodo de 4 minutos con un flujo de 250 ml/min, tal y como se indica en las figuras 4.19 y 4.20 en las señales pulsantes y senoidales a una frecuencia de 15 mHz. Esta acción tiene como finalidad estabilizar de la mejor forma posible la respuesta de los sensores, y así también poder monitorizar las posibles pérdidas de flujo o variaciones del sistema.

Seguidamente se aplica la señal modulada que interese durante un periodo de 10 minutos, con el flujo y las frecuencias deseadas para obtener una variación en la respuesta de los sensores ante la mezcla a analizar. Al final de cada medida se inicia nuevamente la etapa de limpieza del sistema.

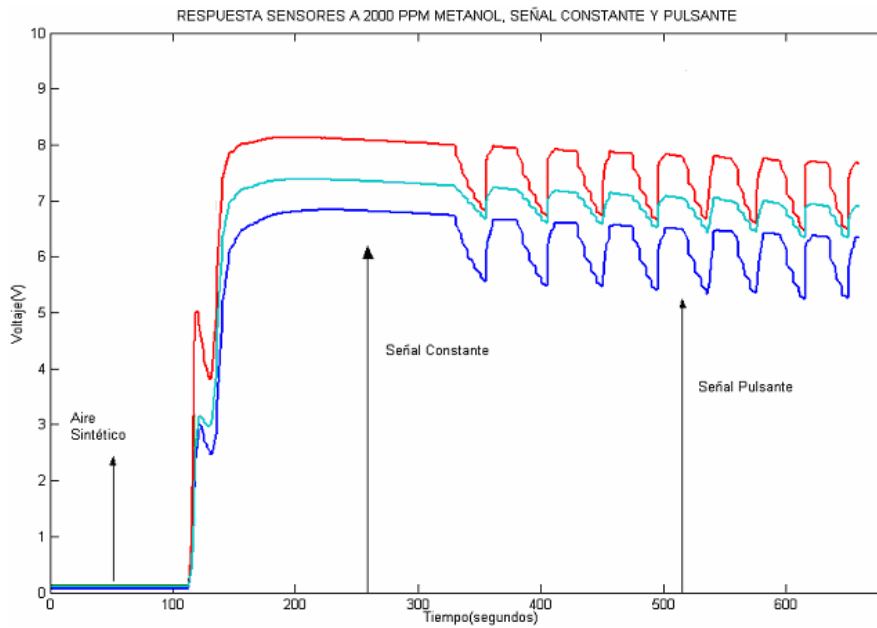


Figura 4.19: Respuesta de los sensores a un flujo pulsante

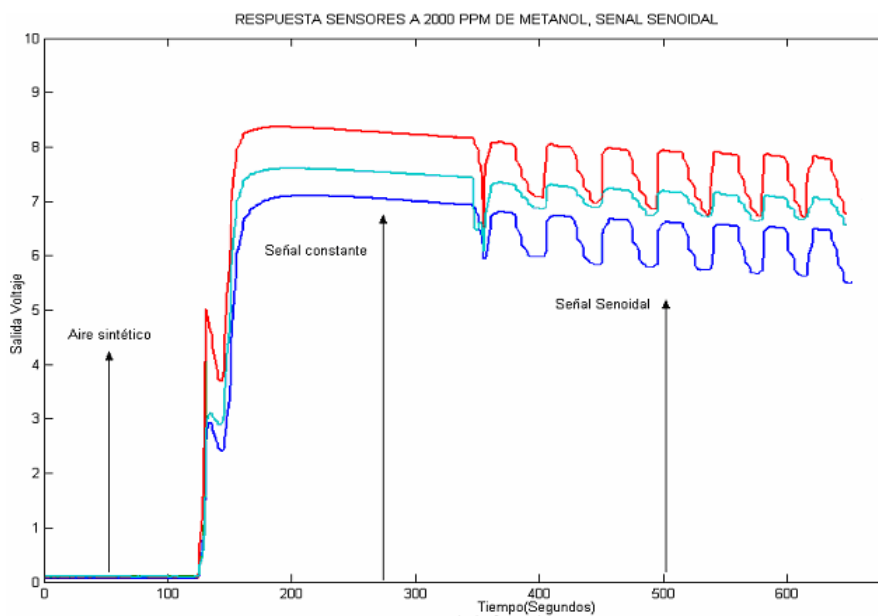


Figura 4.20: Respuesta de los sensores a un flujo senoidal

4.3 Pruebas y resultados

4.3.1 Pruebas iniciales de funcionamiento

Para comprobar el funcionamiento correcto del equipo se realizó un primer conjunto reducido de medidas. Las respuestas de las mismas han sido representadas en términos de conductancia ($1/R_s$).

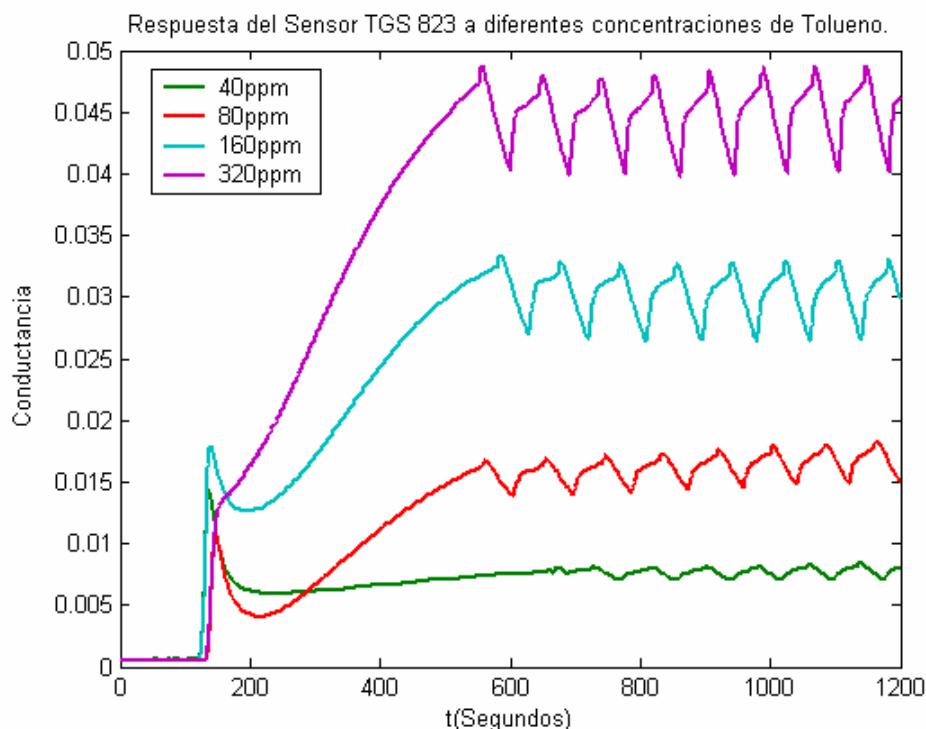


Figura 4.21: Respuesta de los sensores a diferentes concentraciones de tolueno

El conjunto de pruebas iniciales se creó con medidas de diferentes concentraciones (40, 80, 160 y 320 ppm) de tolueno, con el objetivo de ver las similitudes y diferencias en las respuestas de los sensores. Los parámetros o consignas dadas para la modulación con la bomba peristáltica fueron de 10 mHz con forma de onda pulsante y de 0-250 ml/min de flujo.

La gráfica correspondiente a la figura 4.21, muestra una importante diferencia en las respuestas obtenidas en el sensor TGS 823, evidentemente debidas a las diferentes concentraciones inyectadas. Como se puede observar en la figura, la forma de onda es muy parecida, aunque con diferentes escalas.

4.3.2 Pruebas con diferentes compuestos

Para las medidas iniciales se prepararon tres viales sellados (de 20 ml volumen) con tres diferentes compuestos volátiles: Metanol, tolueno y paraxileno. Se calculó la cantidad de líquido necesario para que al ser vaporizado cada uno de estos compuestos estuviesen en una concentración de 20 ppm en fase gaseosa. Estos compuestos fueron inyectados a través del septum de la cámara de evaporación y se realizaron dos repeticiones de cada volátil.

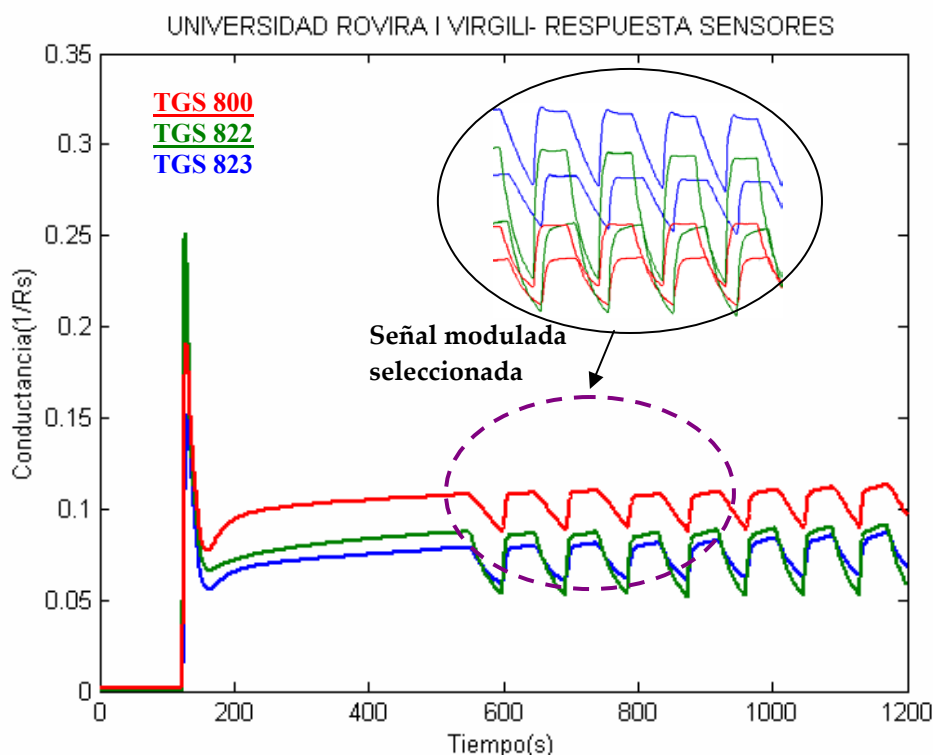


Figura 4.22: Respuesta de los sensores a 20 ppm de metanol

Como se puede observar en la figura, la respuesta a 20 ppm de metanol es bastante sensible al cambio de flujo. Inicialmente se aplica un flujo constante del contaminante al que los sensores responden de forma muy rápida, tal y como se ve en los primeros 120 segundos de medida. A partir de esta etapa, se observa como se comienzan a estabilizar los sensores en el momento que se llega a obtener una mezcla homogénea entre el aire del circuito cerrado y el volátil inyectado a través de todo el circuito. Una vez estabilizada la señal en cada uno de los sensores se aplica una señal pulsante a una frecuencia de 10 mHz y un flujo de 0-250 ml/min, valores seleccionados anteriormente en el programa. A partir de aquí y durante 10 minutos, se obtiene una medida con una secuencia de pulsos que se muestran repetitivos pese a las posibles diluciones y pérdidas que puedan existir en el circuito.

Las señales adquiridas se tradujeron a valores de conductancia ($1/R_s$), ya que es en este formato en el que se puede observar mejor el comportamiento de los sensores frente a la modulación de flujo. De cada señal se aisló una sección de la señal modulada, tal y como se indica en la gráfica 4.23, cuidando que la longitud temporal y, por lo tanto, el número de pulsos a analizar fueran siempre los mismos.

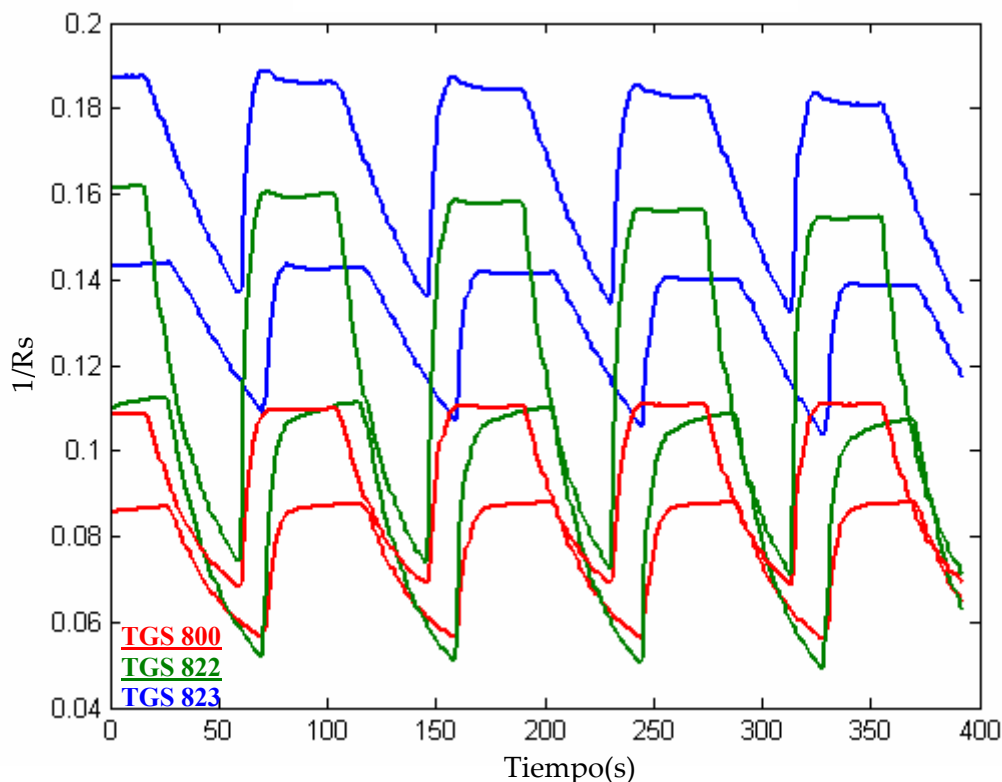


Figura 4.23: Respuesta de la señal modulada con 20 ppm de metanol

Se realizaron dos repeticiones de cada contaminante y como se puede ver en las respuestas de cada uno de los tipos de sensores indicados por los colores rojo (TGS 800), verde (TGS 822) y azul (TGS 823), las medidas no fueron muy repetitivas en cuanto a las amplitudes y valor medio, aunque las formas de onda fueron muy semejantes.

En el caso de las medidas realizadas con tolueno y paraxileno se puede observar como las respuestas a cada contaminante presenta diferentes forma de onda. En la figura 4.24 se puede observar que las respuestas al tolueno fueron muy repetitivas.

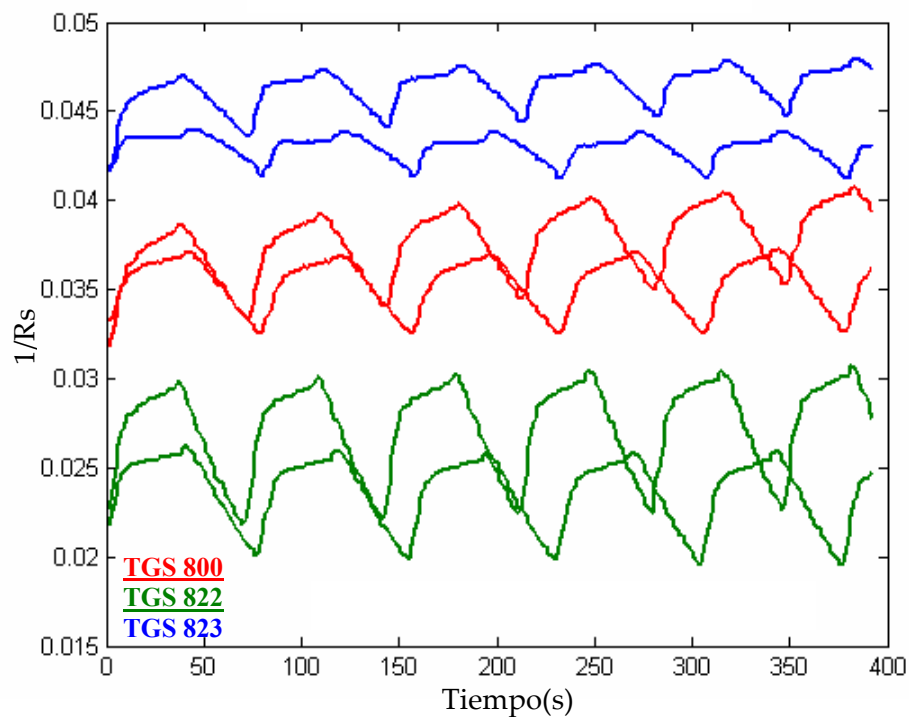


Figura 4.24: Muestra de la señal modulada, 20 ppm de tolueno

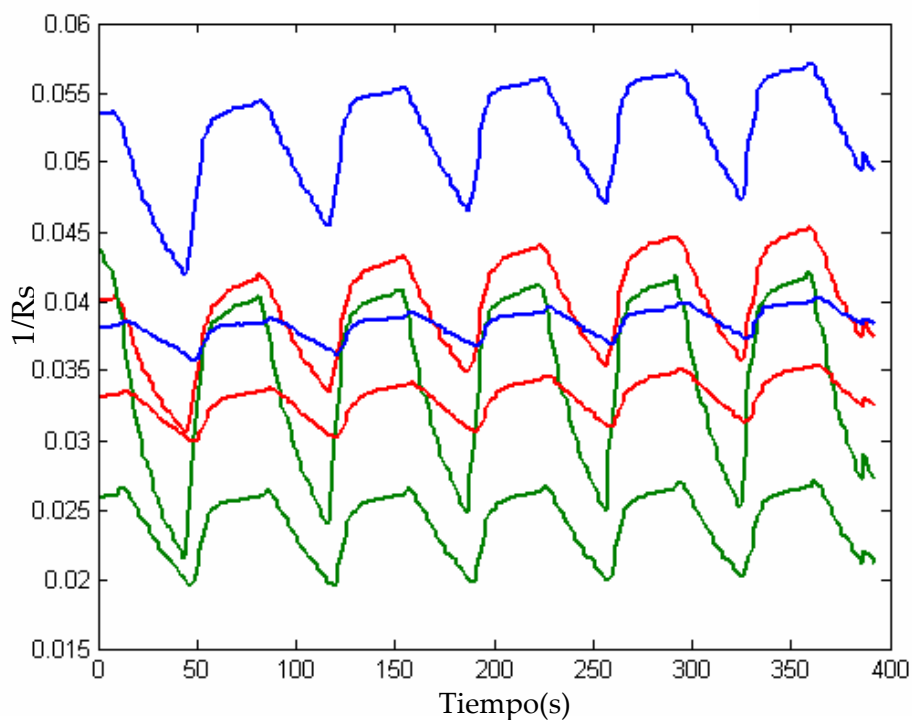


Figura 4.25: Muestra de la señal modulada, 20 ppm de paraxileno

Algo diferente sucedió con las señales obtenidas con paraxileno, ya que como se puede observar no fueron muy repetitivas lo cual indujo a pensar que en alguna de las medidas la etapa de purga no se realizó durante suficiente tiempo (ver figura 4.25).

Las siguientes gráficas se presentan con el objetivo de poder comparar las respuestas de cada uno de los sensores frente a cada uno de los volátiles. La figura 4.26 muestra la respuesta del sensor TGS 800.

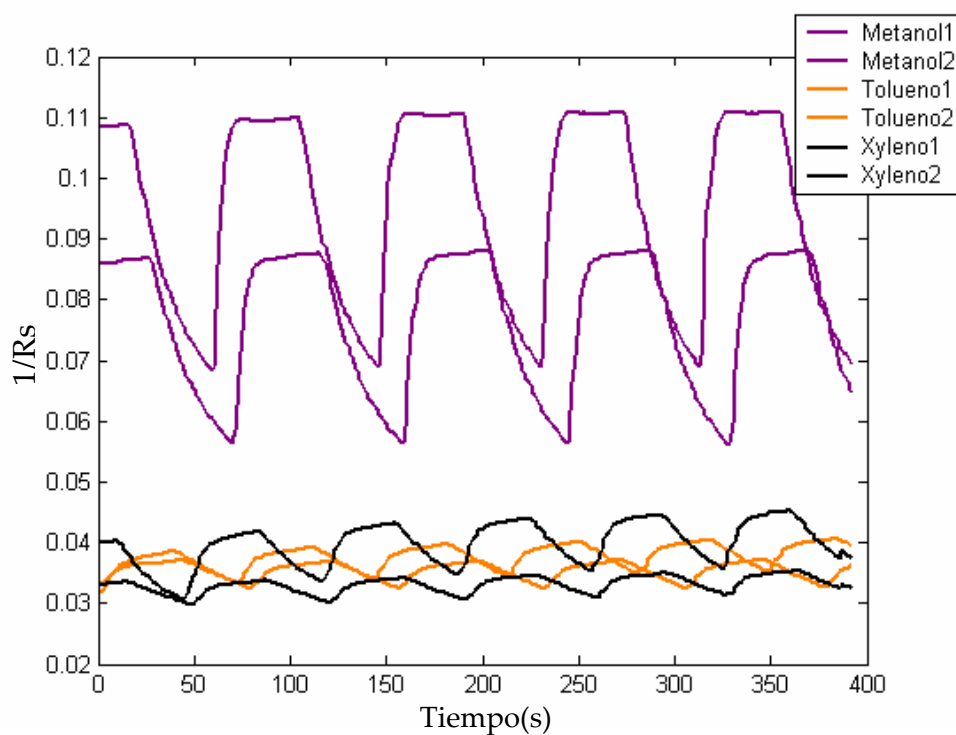


Figura 4.26: Respuestas del sensor TGS 800 a 20 ppm con diferentes volátiles

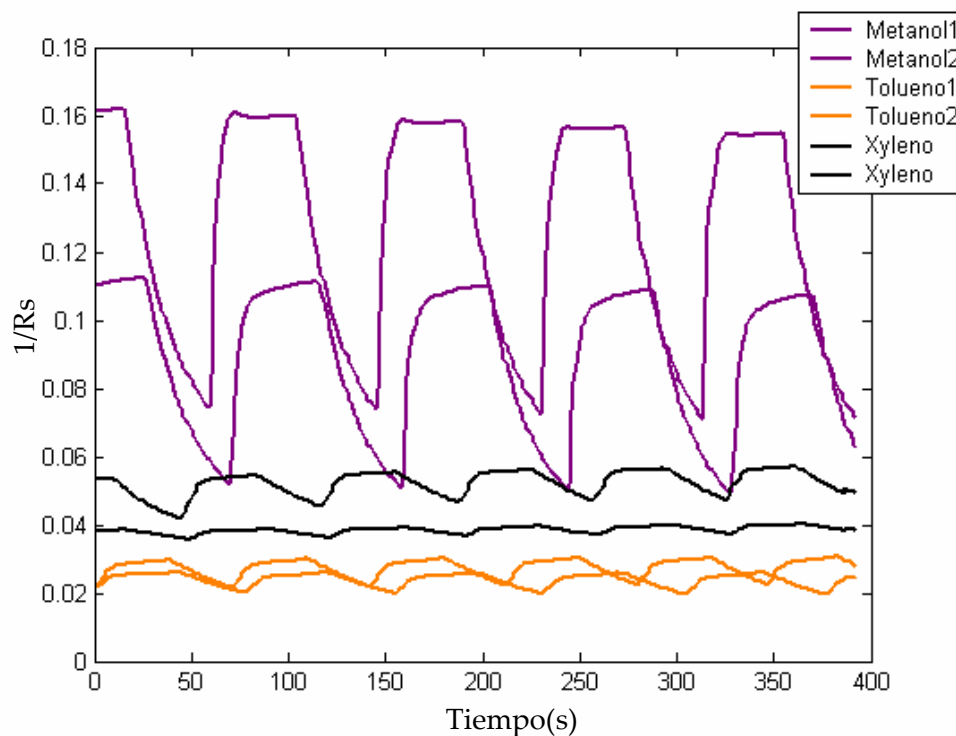


Figura 4.27: Respuestas del sensor TGS 822 a 20 ppm con diferentes volátiles

Como se puede observar las respuestas a cada uno de los volátiles están indicadas en diferentes colores (lila, negro y naranja). Se puede comprobar que la respuesta del sensor TGS 800 al metanol es muy superior en amplitud con respecto a las respuestas del tolueno y paraxileno. Las señales de estos hidrocarburos aromáticos tienden a solaparse, lo cual puede ser debido al hecho de que tienen propiedades muy semejantes.

En contraposición a las respuestas del sensor TGS 800, en la figura 4.27 se muestra que para el sensor TGS 822 las respuestas a los diferentes volátiles pueden ser diferenciadas fácilmente, aunque las señales del paraxileno no son muy repetitivas.

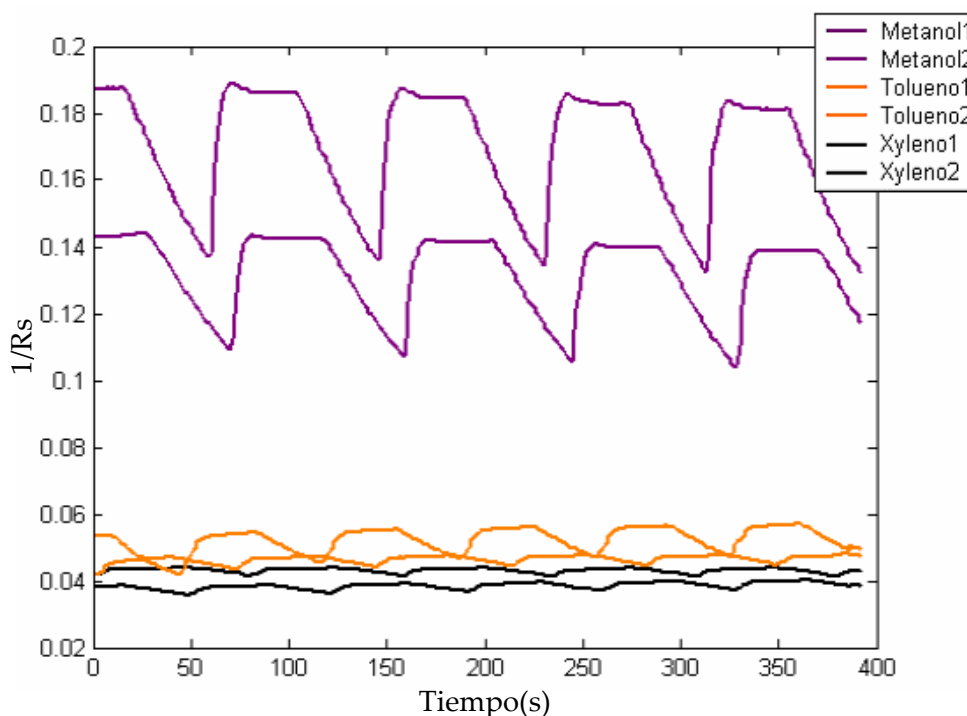


Figura 4.28: Respuestas del sensor TGS 823 a 20 ppm con diferentes volátiles

Para las respuestas del sensor TGS 823, las señales son algo diferentes debido a que las sensibilidades del tolueno y paraxileno están invertidas respecto a las que se observan en las figuras 4.26 y 4.27. En esta última figura también se nota que la respuesta en amplitud correspondiente al metanol es menor con relación a las anteriores gráficas.

4.3.3 Medidas con un conjunto de 5 compuestos volátiles

Una vez realizada la serie de medidas preliminares para ajustar el equipo, se realizó un conjunto más representativo de medidas para evaluar de forma objetiva la capacidad de discriminación del equipo.

El conjunto de medidas que se presenta a continuación pretende mostrar la capacidad de discriminación entre cinco compuestos volátiles, cada uno de ellos en tres diferentes concentraciones (20, 200 y 2000 ppm). Se realizaron tres repeticiones con cada uno de los compuestos en cada una de las concentraciones, por lo que se generó un conjunto de 45 medidas. Los compuestos seleccionados para este caso fueron metanol, tolueno, benceno, paraxileno y ortoxileno.

En la tabla siguiente se muestra las condiciones de medida:

Flujos	Cantidad	Ciclos de medida
Inicial	300 ml/min	2 minutos
Constante	250 ml/min	6 minutos
Pulsante	(0-250 ml/min)	10 minutos

Tabla 4.3: Condiciones de medida

El flujo pulsante (0-250 ml/min) fue suministrado a una frecuencia de 10 mHz y 10 minutos de secuencia de pulsos.

Las siguientes figuras muestran una sección (de 400 segundos de duración) de las respuestas de cada sensor frente a los cinco volátiles, a una concentración de 20 ppm.

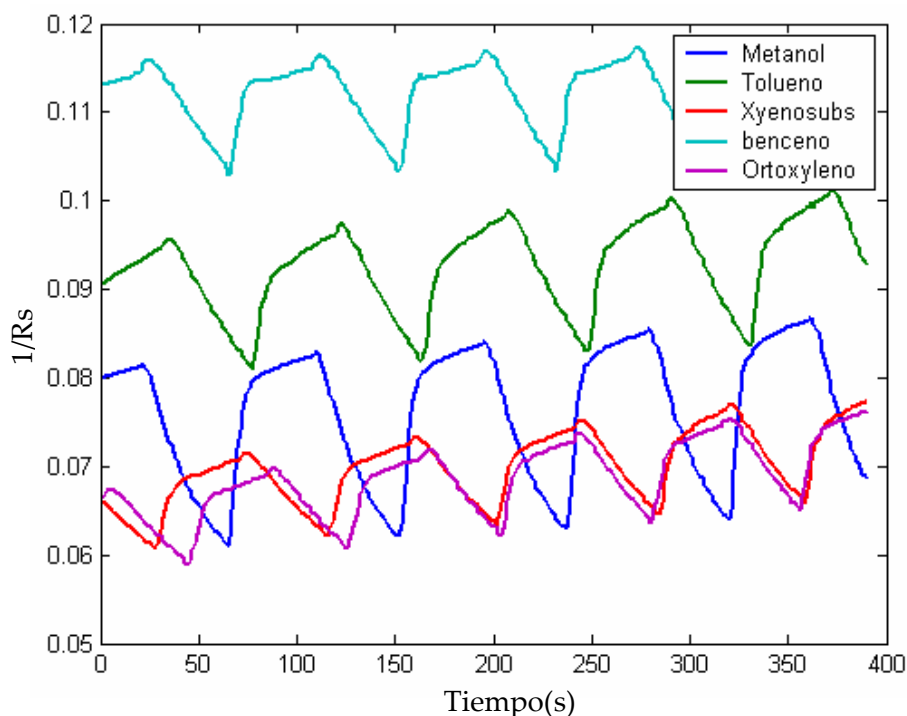


Figura 4.29: Respuestas del sensor TGS 800 a 20 ppm con 5 compuestos volátiles

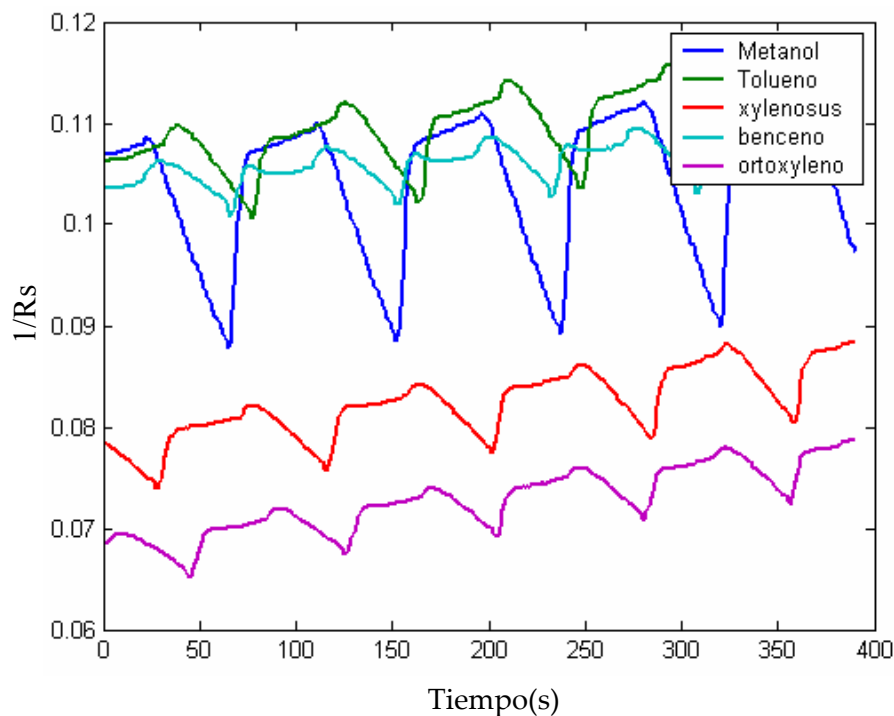


Figura 4.30: Respuestas del sensor TGS 822 a 20 ppm con 5 compuestos volátiles

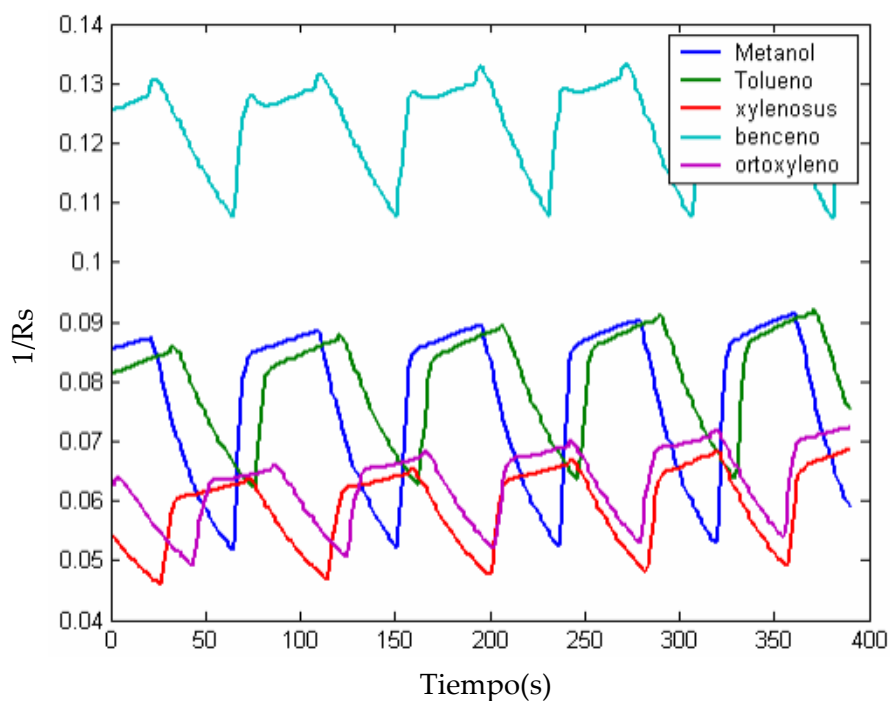


Figura 4.31: Respuestas del sensor TGS 823 a 20 ppm con 5 compuestos volátiles

Analizando las respuestas de los sensores a una concentración de 20 ppm de cada uno de los 5 compuestos volátiles, se puede afirmar que existen variaciones en las formas de onda de los sensores en función del volátil medido. Un ejemplo de ello son las variaciones del resto de medidas con respecto al benceno (señal azul claro), donde claramente las formas de onda se ven

diferentes (ver figuras 4.30 y 4.31). En las siguientes figuras se pueden observar algunas de las respuestas del sensor TGS 800 frente a algunos compuestos como metanol, tolueno y ortoxileno. En este caso, las secciones de la respuesta representadas son de 200 segundos, secciones que posteriormente fueron utilizadas para el análisis de los datos. En las figuras 4.32, 4.33 y 4.34 se puede ver que la sensibilidad de los sensores a una concentración de 20 ppm está claramente diferenciada frente a concentraciones de 200 y 2000 ppm. Sin embargo, las formas de onda ante dichas concentraciones, presentan algunas variaciones considerables.

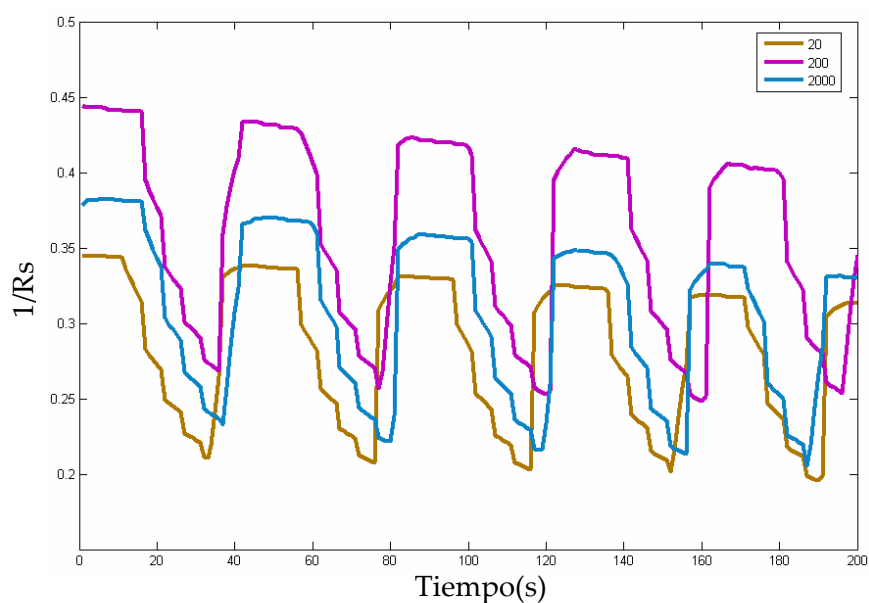


Figura 4.32: Medidas de metanol con el sensor TGS 800, a diferentes concentraciones

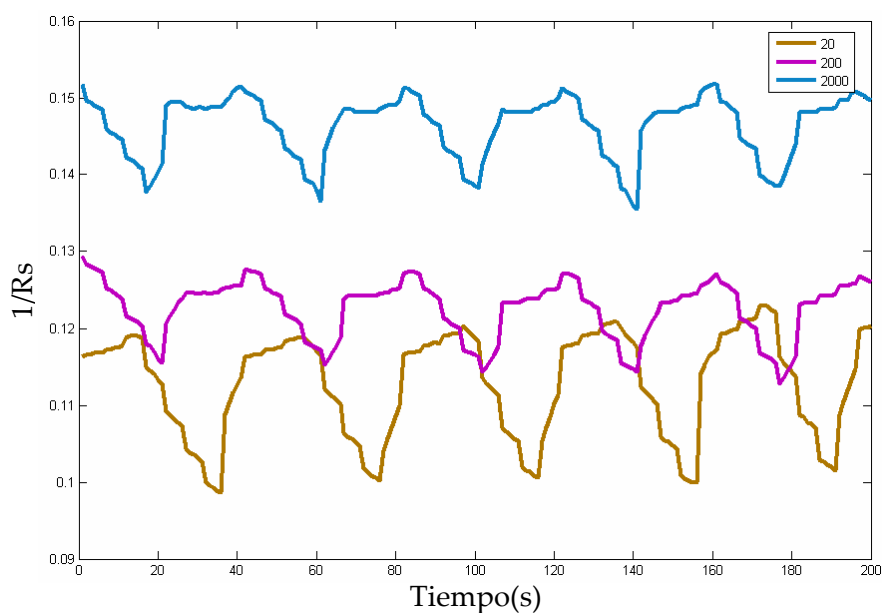


Figura 4.33: Medidas de tolueno con el sensor TGS 800, a diferentes concentraciones

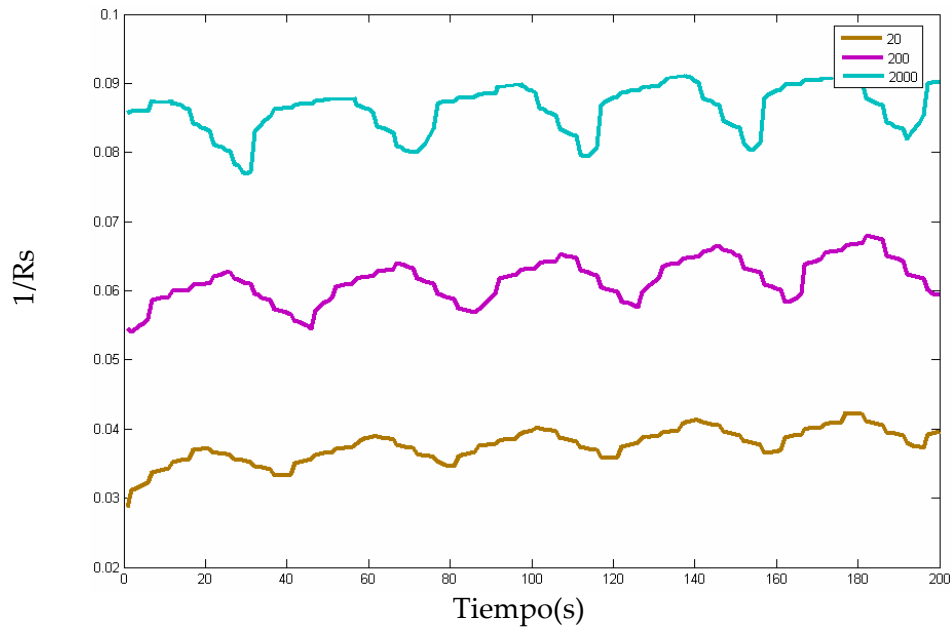


Figura 4.34: Medidas de ortoxileno con el sensor TGS 800 a diferentes concentraciones

Las siguientes figuras fueron obtenidas a partir del sensor TGS 822, aplicando una modulación de flujo, a través de compuestos como el metanol, paraxileno, y ortoxileno.

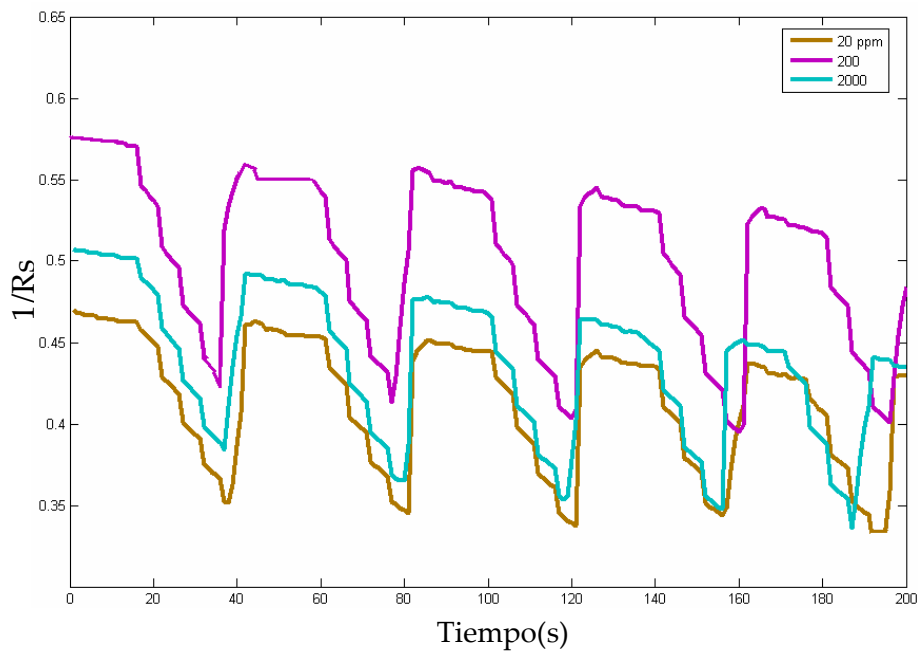


Figura 4.35: Medidas de metanol con el sensor TGS 822 a diferentes concentraciones

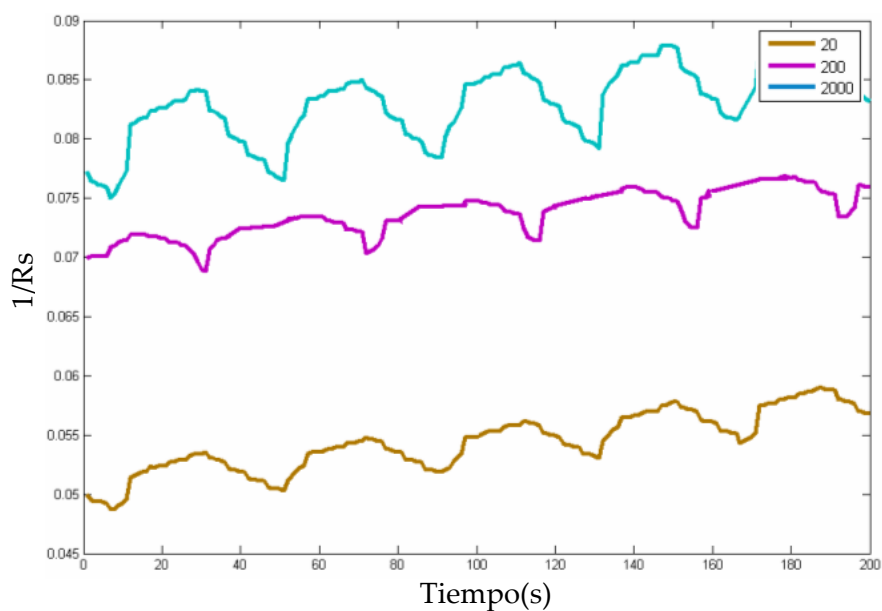


Figura 4.36: Medidas de paraxileno con el sensor TGS 822 a diferentes concentraciones

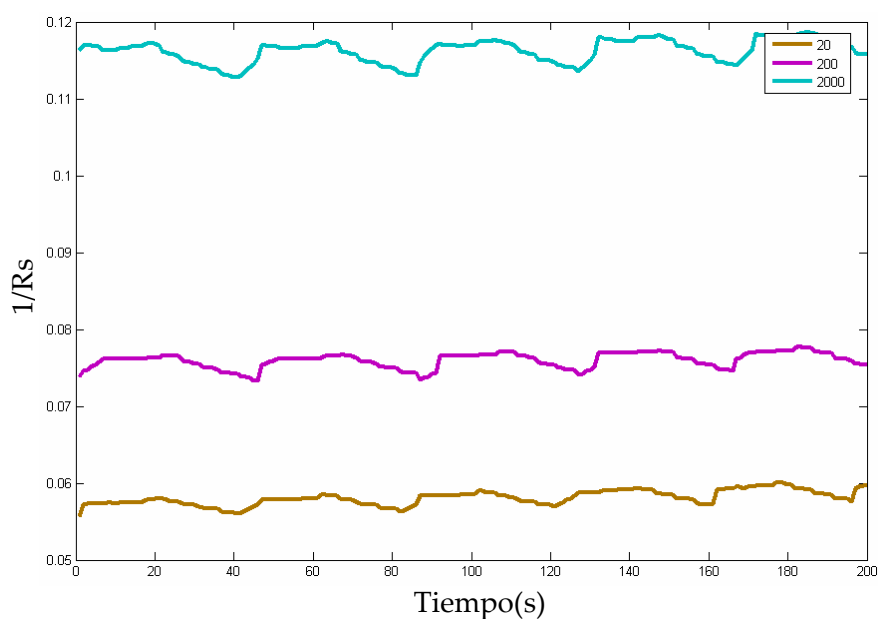


Figura 4.37: Medidas de ortoxileno con el sensor TGS 822 a diferentes concentraciones

Como se muestra en las tres gráficas anteriores, las respuestas debidas al sensor TGS 822 fueron diferentes con relación al sensor TGS 800 (ver figura 4.34). Un buen ejemplo de esta afirmación se puede encontrar en las señales de ortoxileno, cuya amplitud es inferior y la forma de onda es comparativamente diferente (ver figura 4.37).

Por lo tanto esto demuestra que el comportamiento de cada uno de los sensores en la detección de los compuestos volátiles es diferente.

Un caso particular ocurre con las respuestas del metanol, donde en todas las medidas adquiridas tienen una mayor amplitud en su forma de onda con respecto a los otros compuestos, por lo que es posible observar sus diferencias fácilmente con respecto a otros gases. Con las diferentes concentraciones las formas de onda no presentan cambios considerables.

Por último se presentan las respuestas para el sensor TGS 823 a diferentes compuestos volátiles como el benceno, paraxileno y ortoxileno. En este caso las formas de onda son diferentes para cada uno de los compuestos detectados.

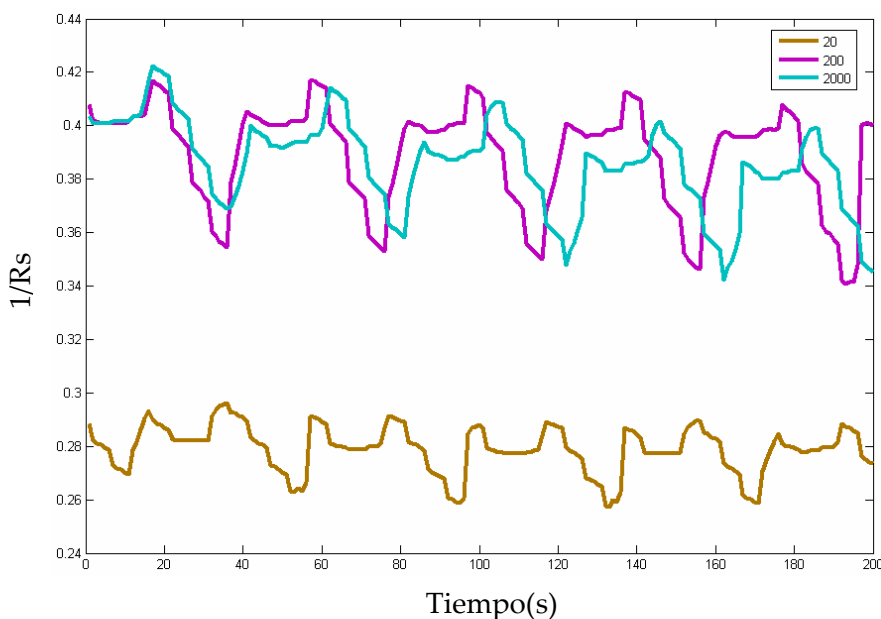


Figura 4.38: Medidas de benceno con el sensor TGS 823 a diferentes concentraciones

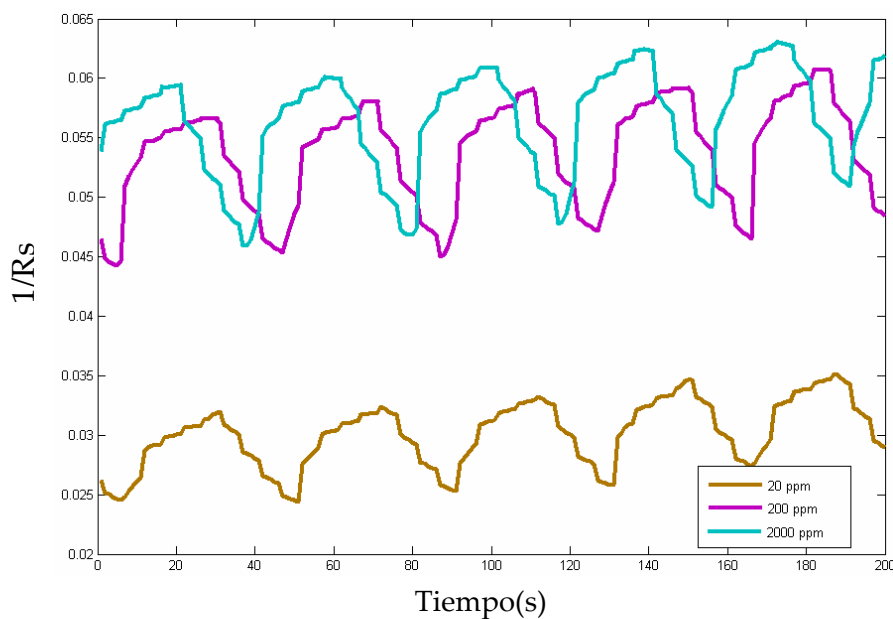


Figura 4.39: Medidas de paraxileno con el sensor TGS 823 a diferentes concentraciones

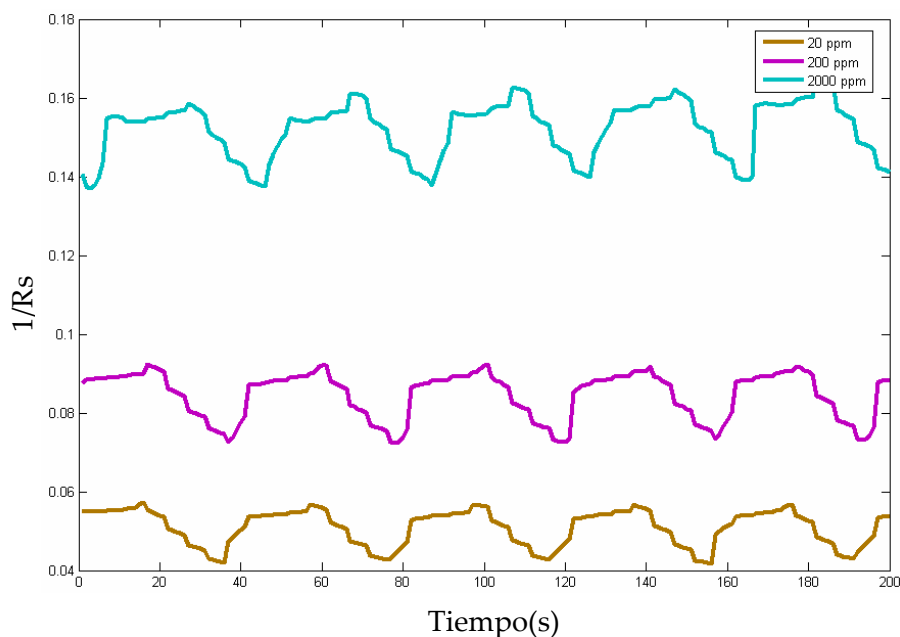


Figura 4.40: Medidas de ortoxileno con el sensor TGS 823 a diferentes concentraciones

Las respuestas son muy similares para el caso del paraxileno y el ortoxileno, respuestas que vienen representadas en las figuras 4.39 y 4.40. El comportamiento del sensor TGS 823 ante la modulación de flujo con benceno, representado en la figura 4.38, dio una forma de onda anormal. Aunque no se puede saber con certeza la causa de esta reacción, esto no afecta al posterior análisis que se realizó con el conjunto de medidas.

4.3.4 Resultados aplicando algoritmos de procesamiento de datos

Para probar si el sistema de modulación de flujo incrementa la selectividad de los sensores estudiados se aplicaron algoritmos de reconocimiento de patrones a las 45 medidas correspondientes a los cinco diferentes contaminantes anteriormente mencionados (metanol, tolueno, benceno, paraxileno y ortoxileno), con tres concentraciones diferentes (20, 200 y 2000 ppm). Utilizando técnicas de reconocimiento de patrones como la red neuronal fuzzy ARTMAP, el sistema pudo conseguir una tasa de acierto hasta del 93 %.

Como habíamos dicho anteriormente, la modulación aplicada fue una onda pulsante, con una frecuencia de 10 mHz y máxima amplitud de 250 ml/min. En la figura 4.41 se muestra la respuesta típica de un sensor para los cinco contaminantes diferentes cuando se aplica la modulación de flujo antes descrita.

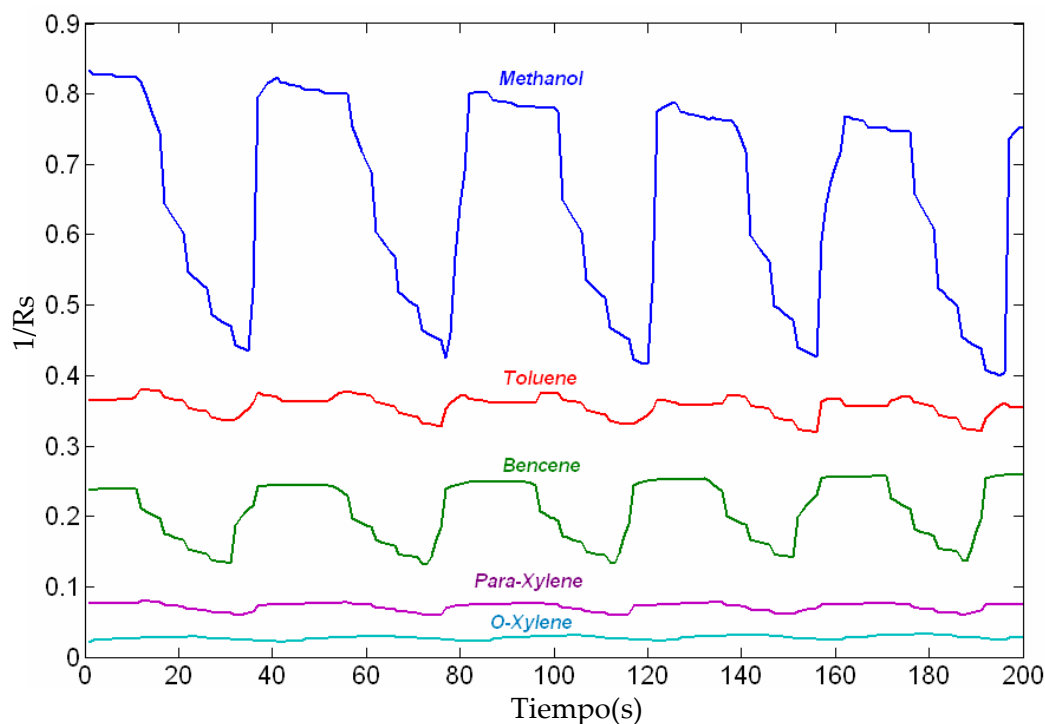


Figura 4.41: Respuesta del sensor TGS 823, a los cinco contaminantes (20 ppm de concentración)

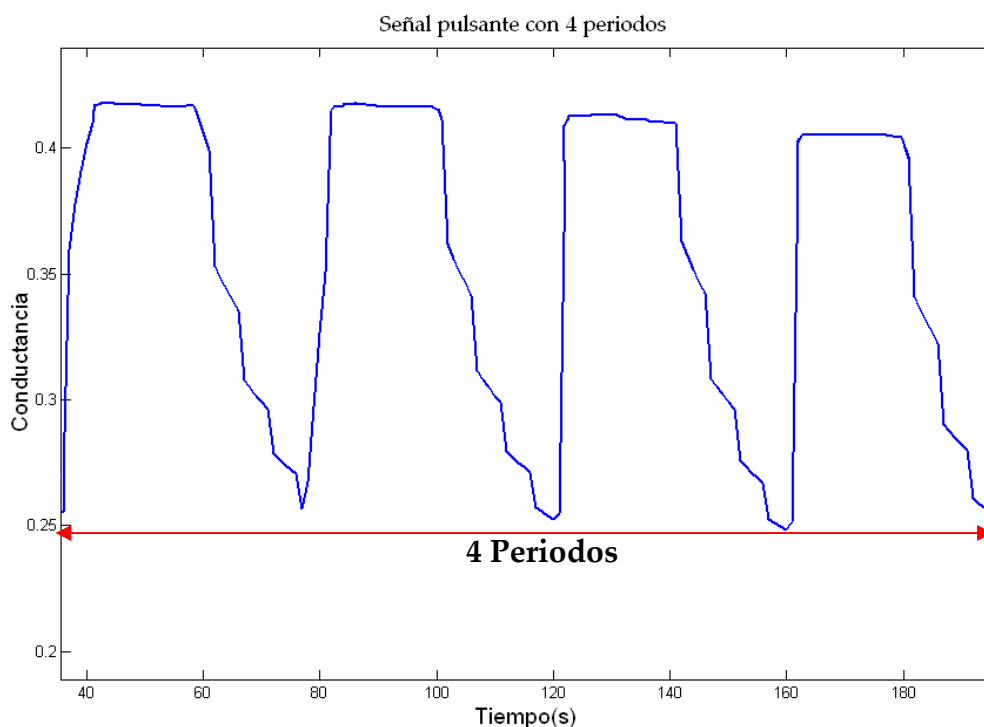


Figura 4.42: Señal pulsante con 4 periodos

Por lo tanto, para aprovechar de la mejor forma posible la información aportada por los transitorios de la respuesta de los sensores debida a la modulación de flujo, se creó una matriz de datos con 45 filas (9 medidas por cada compuesto) con cuatro periodos de cada una de las señales, una vez estabilizada la

respuesta de los sensores. En la figura 4.42 se presenta un ejemplo de una señal pulsante con los cuatro periodos escogidos.

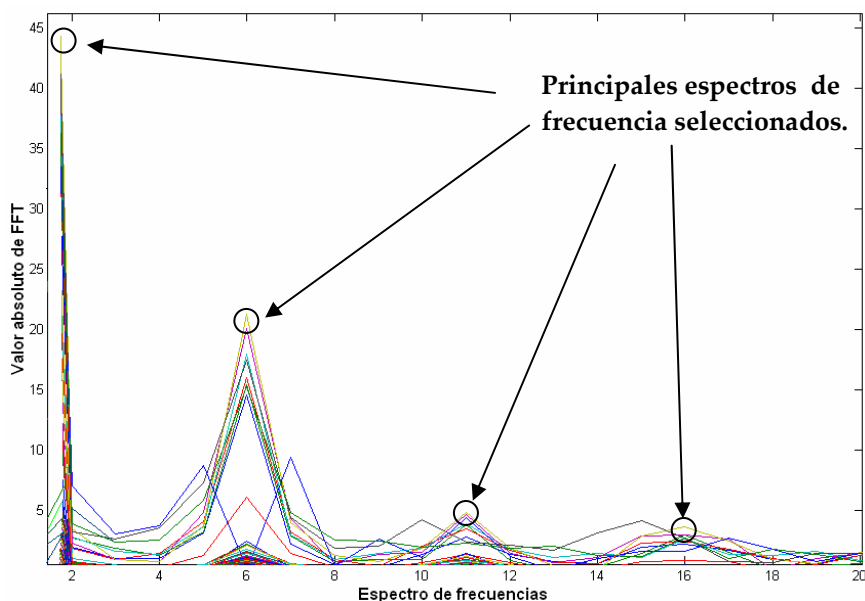


Figura 4.43: Harmónicos de la FFT

A estas señales periódicas se les aplicó una transformada discreta de Fourier (FFT). A partir de la misma se aislaron los valores del módulo de la transformada para las frecuencias de los diferentes armónicos (ver figura 4.43). Hay que recordar que las frecuencias armónicas son múltiplo de la frecuencia fundamental de una señal periódica, que a su vez se calcula como el inverso del periodo de repetición de la señal temporal. Utilizando las amplitudes de los armónicos se aplicaron técnicas de reconocimiento de patrones para discernir entre los cinco contaminantes.

Se utilizó la red fuzzy ARTMAP como algoritmo de reconocimiento de patrones para el proceso de identificación de los cinco compuestos, y los valores en amplitud de los armónicos fueron utilizados como las entradas a la red.

Los resultados fueron obtenidos usando el método de validación cruzada de orden uno "leave one out", y a través del mejor "learning rate" conseguido para una buena clasificación de medidas. Con esta configuración se llegaron a obtener los valores óptimos para el aprendizaje de la fuzzy ARTMAP como el número de armónicos utilizados para la clasificación de medidas ante las respuestas de los sensores TGS800, TGS 822 Y TGS 823. Estos detalles están descritos en la tabla 4.4.

El objetivo principal fue clasificar las 45 medidas en 5 categorías, una para cada contaminante, teniendo en cuenta la dificultad añadida que implica la variabilidad en las concentraciones utilizadas (20, 200 y 2000 ppm).

Método de Pre-procesado	TGS 800	TGS 822	TGS 823
Ninguno	Learning rate: 0.7 No. de armónicos: 10 Clasificación: 84.44%	Learning rate: 1 No. de armónicos : 17 Clasificación: 93.33%	Learning rate: 1 No. de armónicos: 4 Clasificación: 91.11%
Centrado de datos	Learning rate: 0.9 No. de armónicos: 13 Clasificación: 82.22%	Learning rate: 0.8 No. de armónicos: 17 Clasificación: 82.22%	Learning rate: 0 No. de armónicos: 7 Clasificación: 80.00%
Auto-escalado	Learning rate: 0.1 No. de armónicos: 4 Clasificación: 53.33%	Learning rate: 0.7 No. de armónicos: 5 Clasificación: 62.22%	Learning rate: 0 No. de armónicos: 15 Clasificación: 55.55%

Tabla 4.4: Porcentaje de clasificación por técnicas de normalización y salidas correspondientes al número de frecuencias seleccionadas y learning rate

Como se puede observar en la tabla, se utilizaron diferentes estrategias de pre-procesado de datos para determinar cuanto contribuye a la clasificación de las 45 medidas la amplitud (o valor medio), la varianza (o amplitud de variación) y la forma de onda de cada uno de los sensores. A la salida de la red, los resultados para diferentes valores de “learning rate” y número de armónicos fueron evaluados. En la tabla anterior se muestran los mejores valores obtenidos en cuanto a los aciertos en la clasificación de las 5 categorías.

De los resultados de la tabla, está claro que la mejor clasificación se obtiene cuando la evolución de la conductancia del sensor a través del tiempo no es pre-procesada. En este caso muchas medidas podrían haber sido clasificadas correctamente utilizando simplemente el valor medio (parámetro estático), aunque en ningún caso se hubiese llegado a los niveles de acierto expuestos en la tabla 4.4.

Precisamente, para poder evaluar los resultados mostrados en la tabla anterior, se ha considerado ilustrativo el representar las señales temporales obtenidas para cada sensor tras aplicar el pre-procesado correspondiente. De esta forma se puede valorar de forma visual la dificultad en la clasificación de las categorías con cada uno de los métodos de pre-procesado.

4.3.4.1 Formas de onda sin pre-procesado

En las figuras 4.44, 4.45 y 4.46 se muestran las respuestas de los sensores sin aplicar ningún pre-procesado previo. Cada color de las señales representa a cada una de las sustancias de las 45 medidas analizadas con tres concentraciones diferentes, tal es el caso del metanol (negro), tolueno (rojo), benceno (azul oscuro), paraxileno (azul claro) y ortoxileno (verde).

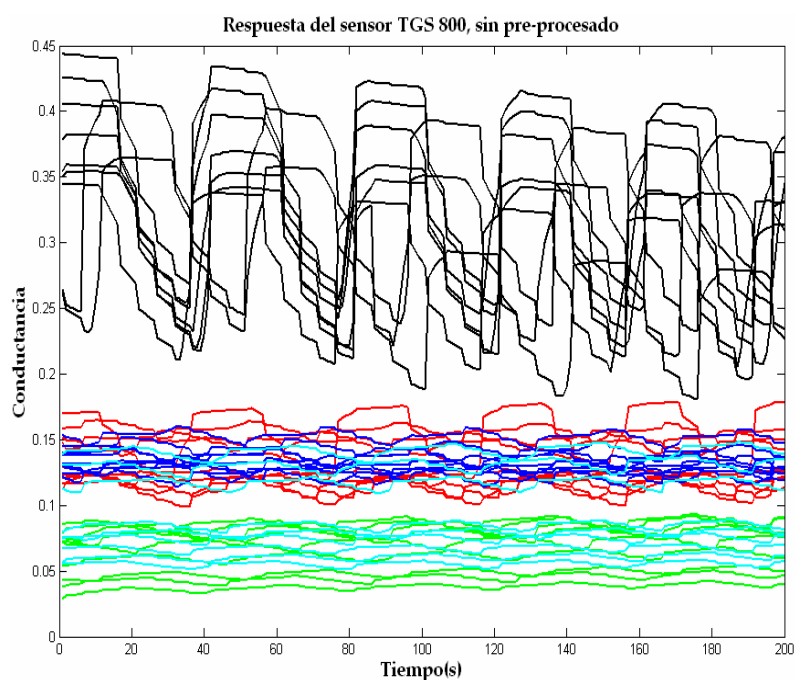


Figura 4.44: Señales de modulación para el sensor TGS, sin pre-procesado (Respuestas del sensor 800)

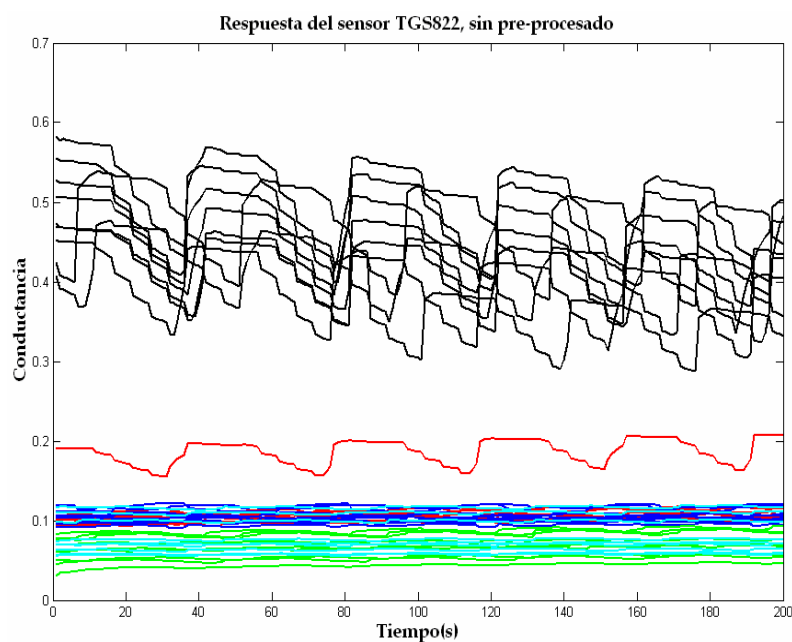


Figura 4.45: Señales de modulación para el sensor TGS, sin pre-procesado (Respuestas del sensor 822)

Como podemos observar, alguno de los conjuntos de medidas de la misma categoría (como las señales de color negro correspondientes al metanol) pueden ser identificados fácilmente a través de su amplitud. Sin embargo, esto no ocurre ni con todos los contaminantes ni con todos los sensores. Teniendo en cuenta este detalle, y analizando el porcentaje de clasificación de un 93.33% alcanzado con el sensor TGS 822 con las cinco categorías, se puede afirmar sin ninguna duda que parte del éxito no se debe a la amplitud media (que podría obtenerse de forma estática) y que la forma de onda en cada uno de los periodos aporta información que ayuda a clasificar las medidas en función del contaminante presente durante la adquisición.

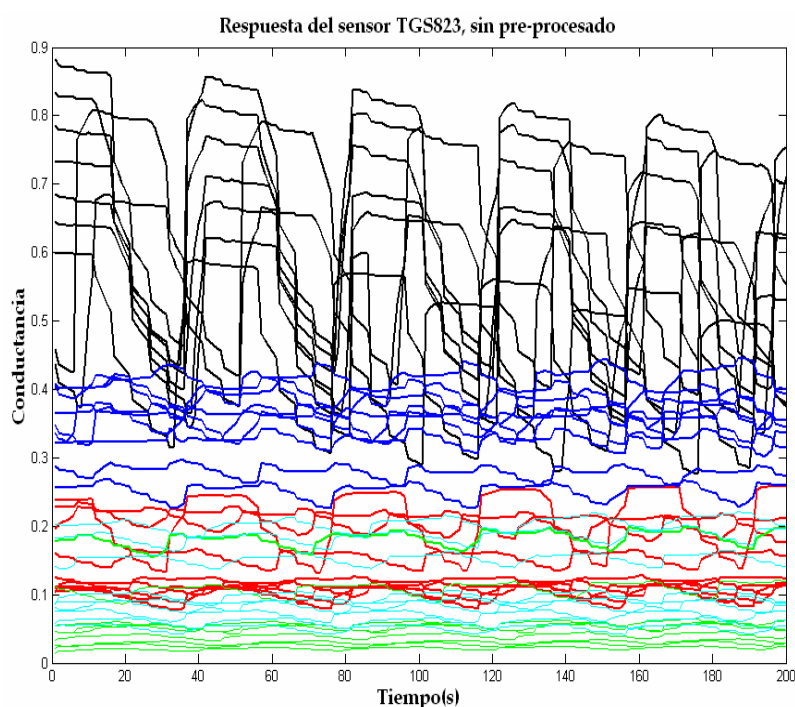


Figura 4.46: Señales de modulación para el sensor TGS, sin pre-procesado (Respuestas del sensor 823)

4.3.4.2 Formas de onda con centrado de datos

Un caso muy similar al anterior lo podemos observar en las figuras 4.47, 4.48 y 4.49, en donde esta vez a las señales se les ha restado su valor medio o componente continua. Se puede observar nuevamente que las señales (señales de color negro) de mayor amplitud se pueden identificar a simple vista, aunque los solapamientos entre el resto de categorías dificultan enormemente la clasificación en cinco categorías.

A pesar de la mayor dificultad en la identificación de las medidas, los porcentajes fueron significativamente más elevados de lo que cabría esperar,

alcanzando un porcentaje de hasta el 82.22 % tanto en el sensor TGS 800 como en el TGS 822.

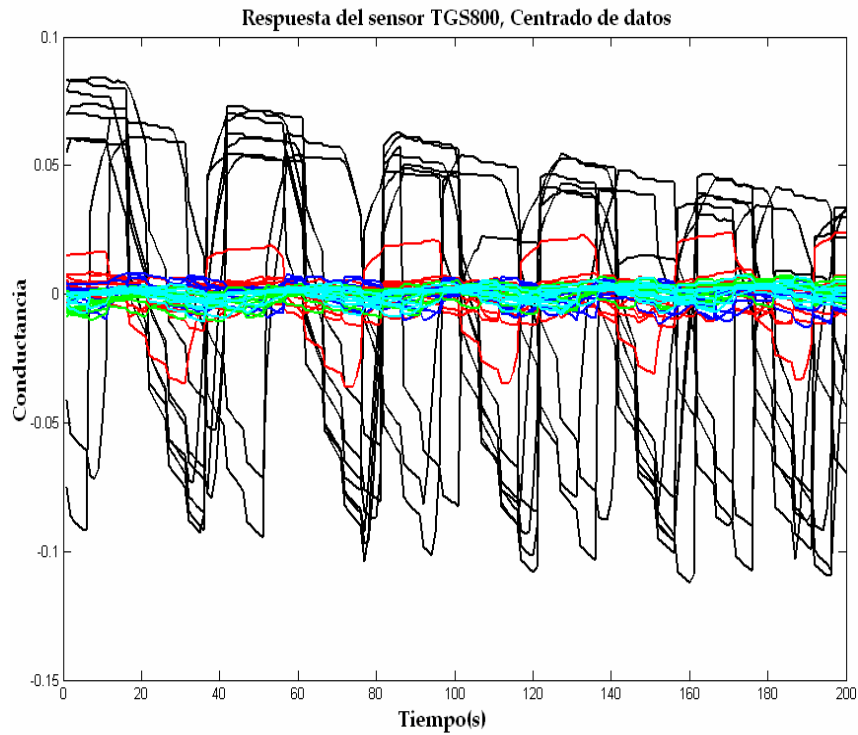


Figura 4.47: Señales de modulación para el sensor TGS, centrado de datos (Respuestas del sensor 800)

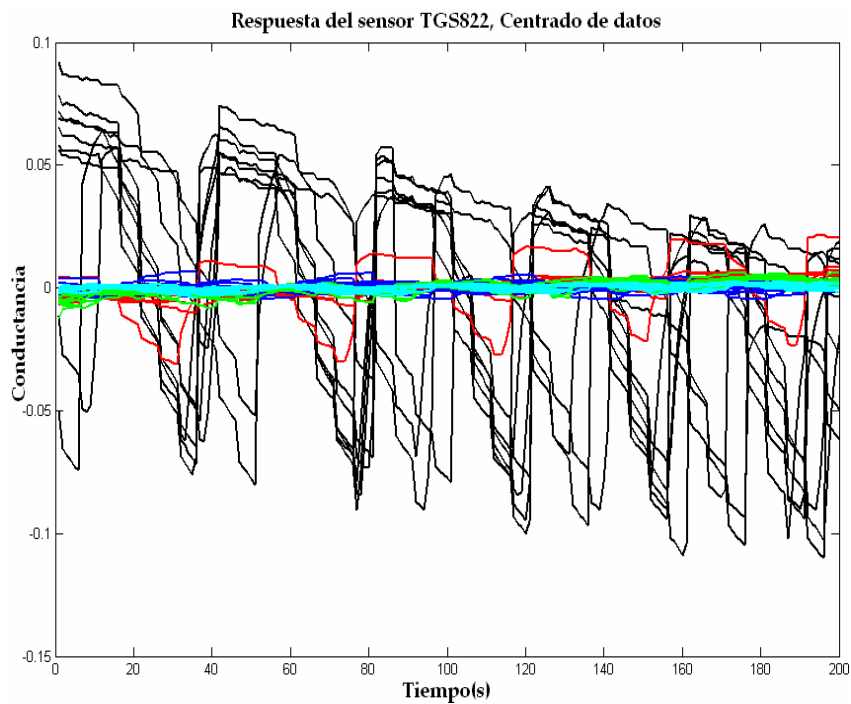


Figura 4.48: Señales de modulación para el sensor TGS, centrado de datos (Respuestas del sensor 822)

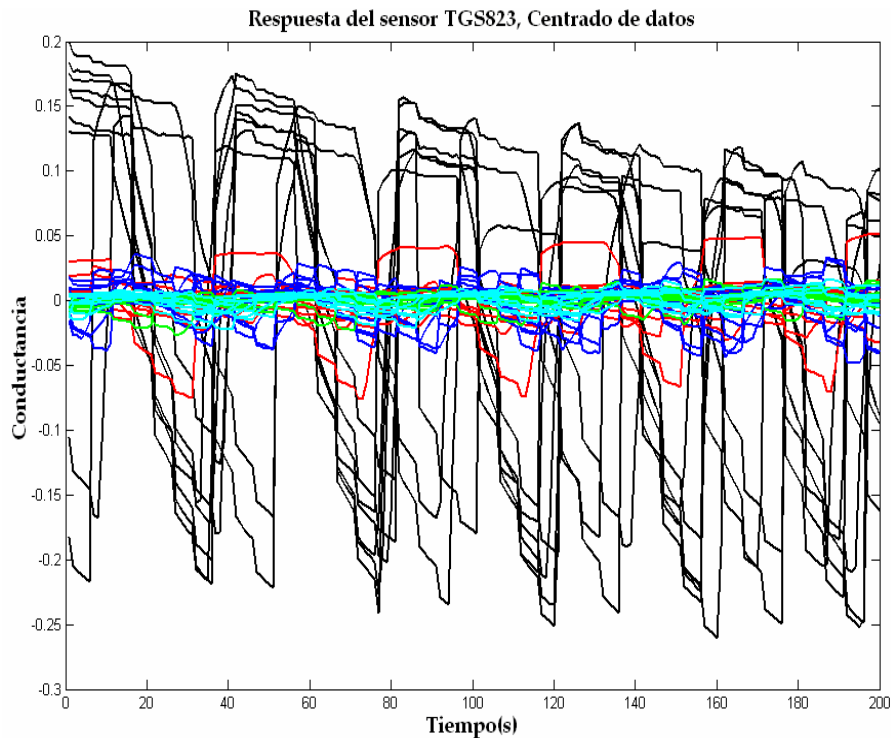


Figura 4.49: Señales de modulación para el sensor TGS, centrado de datos (Respuestas del sensor 823)

4.3.4.3 Formas de onda con auto-escalado de datos

Un resultado muy diferente a los anteriores es el que se obtiene cuando aplicamos el método de normalización de auto-escalado al conjunto de datos de medidas para cada sensor. En las figuras 4.50, 4.51 y 4.52 podemos ver que existe un fuerte solapamiento entre las formas de onda de cada medida, y por lo tanto es más difícil identificar a que contaminante pertenece cada medida. En este caso, la clasificación correcta de medidas no puede ser atribuida ni al valor medio (o estático) de la conductancia ni a la amplitud de la variación alterna (o varianza) de la señal temporal modulada, por lo que sólo se puede deber a los armónicos que describen la forma de onda a ser modulada la respuesta del sensor por el flujo portador.

En este caso la clasificación alcanzó un 62.22 % en el sensor TGS 822, siendo este un valor 3.11 veces superior al que se podría esperar ($100/5=20\%$) si la clasificación en cinco categorías se hubiese realizado de forma aleatoria.

Estos resultados demuestran de forma inequívoca que la forma de onda que resulta de una modulación de flujo permite incrementar notablemente la selectividad de un sensor. Más aún, cuando el valor medio de la señal y su varianza son anulados se comprueba que la clasificación sigue una tendencia solo explicable a través de la información que aporta la forma de onda

particular obtenida para cada contaminante, independientemente de su concentración.

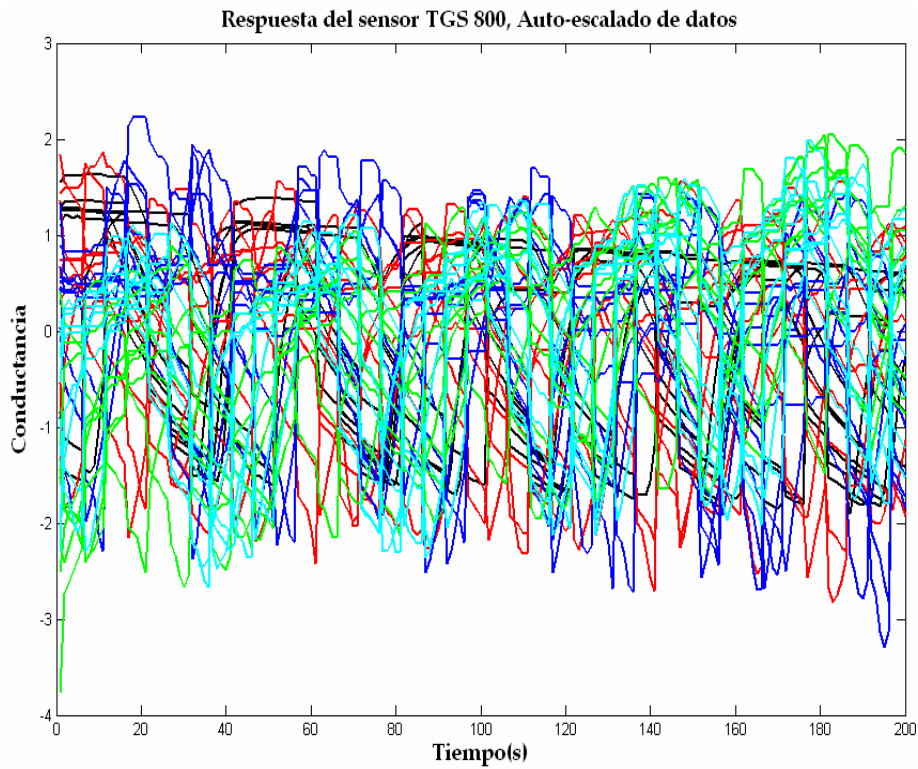


Figura 4.50: Señales de modulación para el sensor TGS, auto-escalado (Respuestas del sensor 800)

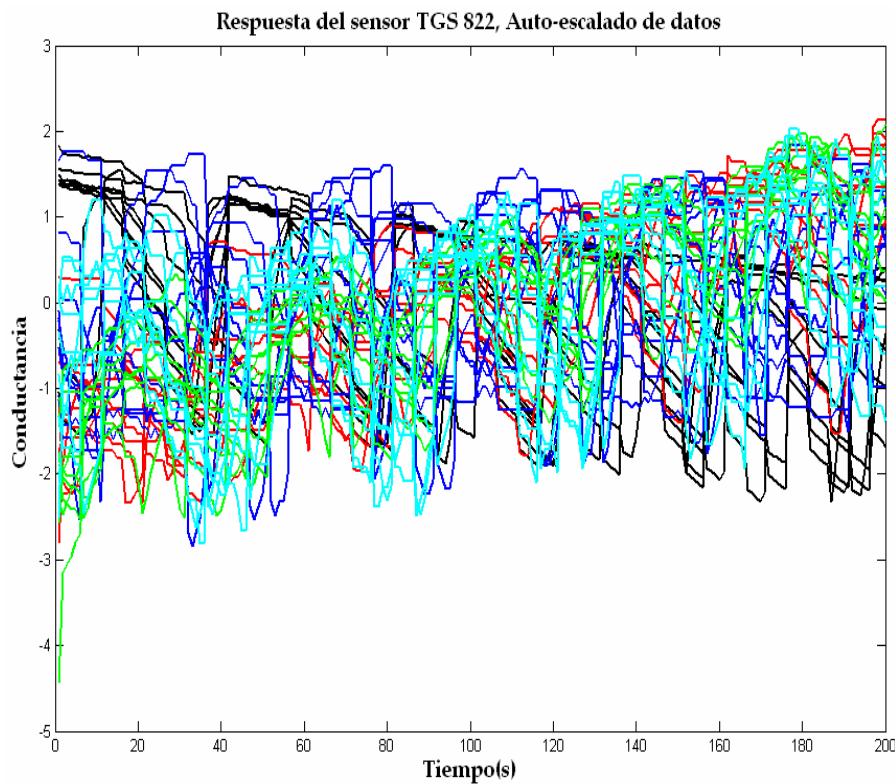


Figura 4.51: Señales de modulación para el sensor TGS, auto-escalado (Respuestas del sensor 822)

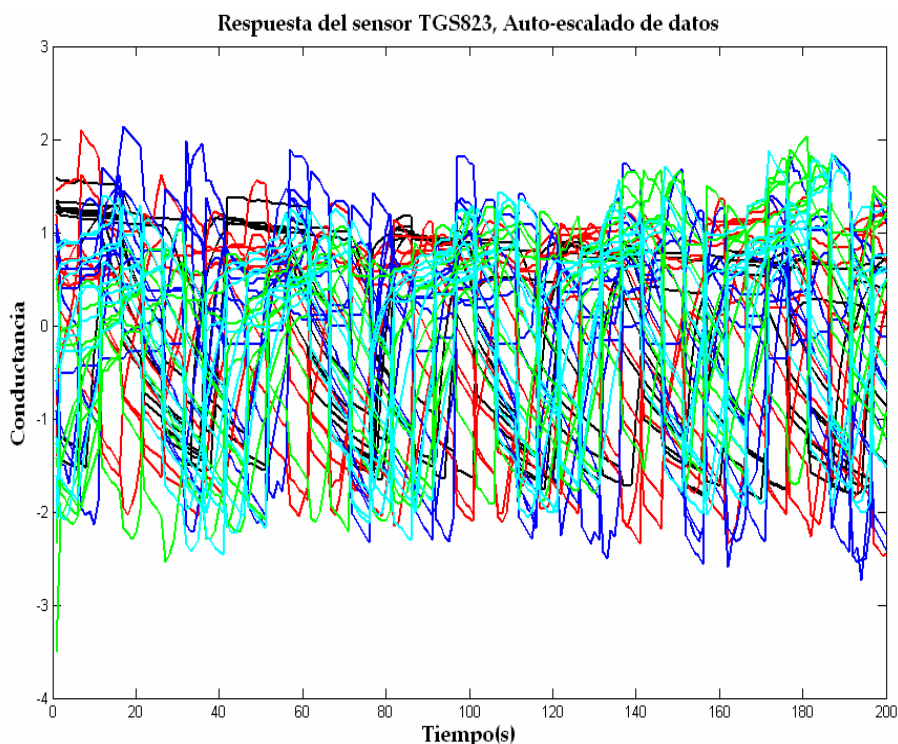


Figura 4.52: Señales de modulación para el sensor TGS, auto-escalado (Respuestas del sensor 823)

Cuando se pre-procesan los datos mediante un auto-escalado la información de amplitud y varianza queda completamente anulada, y por tanto lo único que puede contribuir a la clasificación es la forma de onda. En este caso la tasa de acierto nunca baja de un 53 %, lo cual demuestra que aporta información ya que la tasa de éxito al azar sería un 20 %.

Podemos comprobar que al medir diferentes compuestos volátiles con diferentes concentraciones el sistema fue capaz de hacer una clasificación bastante fiable del tipo de volátil que circula por la cámara de sensores en cada momento. Así de esta manera podemos concluir que el sistema de modulación de flujo permite hacer una adecuada identificación de diferentes compuestos volátiles en las que la forma de onda aporta una parte importante de la información necesaria para la correcta clasificación de las muestras.

4.4 Referencias bibliográficas

- [1] **Llobet. E**, Brezmes. J, Ionescu. R, Vilanova. X, Al-Khalifa. S, Gardner. J.W, Bârsan. N, Correig. X, “*Wavelet Transform and Fuzzy ARTMAP Based Pattern Recognition for Fast Gas Identification Using a Micro-Hotplate Gas Sensor*”, Vol: 83, pág: 238-244, (2002).
- [2] **A. Vergara**, E. Llobet, J.Brezmes, M. Stankova, P. Ivanov, I.Gràcia, C. cane, X. Correig, “*MLS-based temperature modulation of μ -hotplates, proceedings of IEEE Sensors 2003, The second IEEE International Conference on Sensors*”, Toronto, Canada, October 22-24, pág: 1255-1259, (2003).
- [3] **R Gutierrez-Osuna**, S Korah and A Perera, “*Multi-frequency temperature modulation for metal-oxide gas sensors*”. Proceedings of the 8th Intl. Symp. On Olfaction and Electronic Nose, Washington, DC, March 25-30, (2001).
- [4] **Madou M J** and Morrison S R, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Boston MA, (1989).
- [5] **Lee A P** and Reedy B J, *Sensors and Actuators B*, 60(1), pág: 35-42, (1999)
- [6] **T.C. Pearce**, S.S Schiffman, H.T. Nagle, J.W. Gardner, *Handbook of Machine Olfaction*, Electronic nose Technology, Wiley-VCH, pág: 128-129, (2003).
- [7] **Ortega. A**, Marco. S, Perera. A, Sundic. T, Pardo. A, Samitier. J, “*An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor*”, *Sensors and Actuators B*, Vol: 78, pág: 32-39, (2001).
- [8] **S. Nakata**, E. Ozaki, N. Ojiva, *Gas sensing based on the dynamic nonlinear responses of a semiconductor gas sensor: dependence on the range and frequency of a cyclic temperature change*, *Sensor and Actuators B*, Vol: 60, pág: 35-42, (1999).
- [9] **A. P. Lee**, B.J.Reedy, *Temperatura modulation in semiconductor gas sensig*, *Analytica Chimica, Acta*: 361, pág 93-100, (1998).
- [10] **Figaro 1996**, Figaro Engineering, Inc., Osaka, Japan.
- [11] **FIS 1998**, FIS Inc., Osaka, Japan.
- [12] **M.E.H. Amrani**, R.M, Dowdeswell, P.A. Payne, K.C. Persaud. *Sensors and Actuators B*, Vol: 47, pág: 118-124, (1998).

- [13] **A. Vergara**, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, P. Ivanov, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, "*Optimized temperature modulation of micro-hotplate gas sensors through pseudo random binary sequences*", IEEE Sensors Journal (2004).
- [14] **A. Vergara**, E. Llobet, J. Brezmes, P. Ivanov, X. Vilanova I. Gràcia, C. Cané and X. Correig, "*Optimised Temperature Modulation of Metal Oxide Micro-Hotplates Gas Sensors through Multi-Level PRS*", Proceedings of the XVIII Eurosensors Conference, Rome, Italy, September (2004).
- [15] **E. Llobet**, X. Vilanova, J. Brezmes, J.E. Sueiras and X. Correig, "*Transient response of thick-film tin oxide gas sensors to multicomponent gas mixtures*" Sensors and Actuators B, Vol: 47, pág: 104-112, 1998.
- [16] **E.Llobet**, X.Vilanova, J.Brezmes, R. Alcubilla, J. Calderer, J. Suerias and X. Correig, "*Conductance-transient analysis of thick-film tin oxide gas sensors under successive gas-injection steps*", Meas. Science and Technology, Vol: 8, pág: 1133-1138, (1997).
- [17] **T. Maekawa**, Kuiqian Cai, K. Suzuki, N. Dougami, T. Takada, M. Egashira, "*Compensatory methods for the odor concentration in an electronic nose system using software and hardware*", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol: 76, pág: 430-435, (2001).
- [18] **Llobet E.**, Brezmes J, Vilanova X, Fondevila Ll, Correig X, "*Quantitative vapor analysis using the transient response of non-selective thick-film tin oxide gas sensors*", Transducers'97, Chicago, Digest of Technical Papers, Vol 1, ISBN: 0-7803-3829-4, pág: 971-974. (1997).
- [19] **Vilanova X.**, Llobet E., Alcubilla R., Sueiras J.E., Correig, X., "*Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors*", Sensors and Actuators B31 pág: 175-180, (1996).
- [20] **V.V. Malyshev**, A.V. Pislyakov, "*Dynamic properties and sensitivity of semiconductor metal-oxide thick-film sensors to various gases in air gaseous medium*", Sensors and Actuators B, pág: 22, (2003).
- [21] **Ionescu. R**, Hoel. A, Granqvist C.G, Llobet. E, Heszler.P, "*Ethanol and H₂S gas detection in air and in reducing and oxidising ambience: application of pattern recognition to analyse the output from temperature-modulated nanoparticulate WO₃ gas sensors*", Sensors and Actuators B, Vol: 104, pág: 124-131, (2005).

- [22] **Xingjiu Huang**, Fanli Meng, Zongxin Pi, Weihong Xu, Jinhuai Liu, “Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation”, *Sensors and Actuators B*, Vol: 99, pág: 444-450, (2004).
- [23] **S. Nakata**, S. Akakabe, M. Nakasuji and K. Yoshikawa, “Gas sensing based on a nonlinear response: discrimination between hydrocarbons and quantification of individual components in a mixture”. *Anal. Chem.* Vol: 68 pág: 2067–2072, (1996).
- [24] **S. Nakata**, E. Ozaki, N. Ojima, “Gas sensing based on the dynamic nonlinear responses of a semiconductor gas sensor: dependence on the range and frequency of a cyclic temperature change” *Analytica Chimica*, Vol: 361, pág: 93-100, (1998).
- [25] **G.J.Gouws**, D.J. Gouws “Analyte identification using concentration modulation and wavelet analysis of QCM sensors”, *Sensors and Actuators B*, Vol: 91, pág: 326–332, (2003).
- [26] **Ionescu. R. Llobet. E**, “Wavelet transform-based fase feature extraction from temperatura modulated semiconductor gas sensors”. *Sensors and Actuators B*, Vol: 81, pág: 289 – 295, (2002).
- [27] **D. Hui**, Ge. Haifeng, L. Junhua, “High performance of gas identification by wavelet transform-based, fast feature extraction from temperature modulated semiconductor gas sensors”. *Sensors and Actuators B*, Vol: 107, pág: 749-755, (2005).
- [28] The Mathworks Inc., Matlab (versión 6.5), The Mathworks. Inc, <http://www.mathworks.com>.