

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUIMICA**

**TITULADO: "DESARROLLO DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS Y SUS
APLICACIONES"**

Presentado por: Bach. Percy Andrés Rojas Solórzano

Asesor: Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima- Peru

2011

DEDICATORIA

Dedico este Informe de Suficiencia a mis queridos padres, Alberto Rojas Valenzuela y Teófila Solórzano Olivas quienes han sido el sostén y apoyo en mis esfuerzos de superación profesional.

Dedico también este éxito a mi única hermana, Katherine Rojas, a la cual incito a mantener una visión de éxito en su vida mediante el estudio continuo.

A mis familiares cercanos y a los que no estuvieron presencialmente pero sus consejos y enseñanzas fueron el motor para seguir adelante.

OBJETIVOS

El trabajo realizado en el presente Informe de Suficiencia consiste en hacer una revisión bibliográfica sobre la teoría de los sensores electroquímicos. Este estudio se complementara con aplicaciones tecnológicas de los sensores electroquímicos en la actualidad.

RESUMEN

Este informe de suficiencia es una introducción general a los sensores electroquímicos en el contexto de los sensores químicos. En el CAPITULO I se describe la definición, partes, características, clasificación y aplicaciones de los sensores de forma general.

En el CAPITULO II se enfoca de manera general en los sensores electroquímicos, describiendo su definición, su composición y clasificación. Dentro de la clasificación se tiene a los sensores electroquímicos potenciométricos basados en ESI, sensores electroquímicos potenciométricos basados en ISFET las cuales se menciona sus aplicaciones, así como también se describe a los sensores amperométricos para finalmente describir a una nueva generación en lo que concierne a sensores electroquímicos los llamados biosensores electroquímicos.

En los biosensores electroquímicos se toma en consideración los biosensores basados en enzimas, los potenciométricos y finalmente se describe de forma general las generaciones de biosensores amperométricos.

En el CAPITULO III se describe las aplicaciones en la actualidad de los sensores electroquímicos, mediante estudios sobre sensores de SnO₂ dopado con ceria, los cuales aumenta la selectividad para la determinación del etanol en el aire húmedo y finalmente los sensores a base de nanopilares de ZnO para la determinación de hidrógeno y etanol.

Palabras claves: Sensores electroquímicos, potenciometría, amperometría, biosensores, etanol, hidrógeno

INTRODUCCION

Desde hace varios años la tecnología de los sensores ha tomado gran importancia en la química analítica y en algunos otros campos de la investigación y desarrollo. Los sistemas sensores suelen clasificarse como físicos, biológicos y químicos, y entre estas categorías están los sensores electroquímicos. El presente Informe de Suficiencia, se aboca en el estudio bibliográfico de sensores electroquímicos, para lo cual se empieza con el glosario donde se especifica las definiciones utilizados en la reseña bibliografica para tener en claro los términos utilizados en el presente Informe.

Para efecto del estudio bibliográfico, se empieza con una definición general de los sensores, partes, características, clasificación y aplicaciones en la actualidad.

Dentro de esta clasificación, se pone énfasis en los sensores electroquímicos, dando las respectivas definiciones, partes y clasificaciones.

Con respecto a las clasificaciones de los sensores electroquímicos, el siguiente informe se basa en los sensores electroquímicos potenciométricos basados en ESIs, las cuales están relacionadas con los electrodos selectivos de iones primarios cristalinos, no cristalinos y electrodo selectivo de iones compuestos, también se toma a los sensores electroquímicos potenciométricos basados en ISFET las cuales se relaciona con la teoría de los centros activos que en combinación con la teoría de efecto campo de la estructura EOS(Electrolito-Oxido-Semiconductor) explica los mecanismos de respuesta de los ISFETs.

Dentro de la clasificación de sensores electroquímicos hay un grupo de sensores amperométricos, el cual se refiere a electrodos sólidos de materiales conductores relativamente inertes, las cuales miden la intensidad de corriente que fluye en una celda electroquímica, para luego dar paso a electrodos modificados químicamente donde se detalla los métodos mas importantes utilizados para modificación de superficies.

Un grupo mas sofisticado y la cual tiene mas auge actualmente, sin dejar de lado a los sensores electroquímicos antes mencionado son los llamados biosensores electroquímicos, las cuales combinan un transductor con una sustancia activa biológicamente, de forma que la reacción química de reconocimiento molecular del segundo se traduce en una señal eléctrica primero, siendo dicha señal proporciona la concentración de especie o especies químicas que se quiere detectar. Dentro de este grupo se diferencia biosensores potenciométricos y amperometricos, donde estos últimos se clasifican en primera, segunda y tercera generación.

Finalmente se hace un estudio bibliográfico de publicaciones que indican las aplicaciones de los sensores en la actualidad, tales como los sensores de SnO₂ dopado con ceria el cual

aumenta la selectividad para el etanol en el aire húmedo, las cuales tienen amplia ventaja debido a su bajo costo, diseño simple y de baja temperatura de trabajo para la detección de gases contaminantes y combustibles que son problemas actualmente del efecto invernadero. Para tal efecto la publicación se centra en la mejora considerablemente de la sensibilidad y la selectividad del sensor, para lo cual hace pruebas experimentales donde somete al sensor a distintas temperaturas tomando gráficas de respuestas, el cual se define la resistencia del sensor en aire seco (R_a) dividido entre la resistencia frente al vapor de agua (R_g), versus temperatura a sí como la respuesta versus la concentración.

También se hace estudio de los sensores de nanopilares de ZnO para gases de hidrógeno y etanol, para lo cual se centra en las partículas sinterizadas o dispositivos de películas delgadas de nanomateriales de óxido de zinc en la detección de gas de una sola dimensión, para los cuales los tradicionales sensores semiconductores de óxido de zinc tenían una mala estabilidad, baja sensibilidad y temperatura de trabajo muy alta, mejorando de manera considerable las deficiencias antes mencionadas. Para tal efecto se detalla la preparación, caracterización y las respuestas del sensor basado en nanopilares de ZnO

GLOSARIO

A

Acelerómetro: se denomina a cualquier instrumento destinado a medir aceleraciones.

Actividad: En química, la **actividad** es una medida de una "concentración efectiva" de una especie. Surge debido a que las moléculas en un gas o solución no ideal interactúan unas con otras. La actividad no tiene dimensiones. Se hace adimensional utilizando la concentración estándar (para las soluciones, 1 mol/L), o presiones (para los gases, 1 atm, 101,325 kPa). La actividad depende de la temperatura, presión y composición. Para los gases, la presión efectiva parcial se suele referir como fugacidad.

Los efectos de la actividad son el resultado de las interacciones entre los iones, tanto electrostáticas como covalentes. La actividad de un ion está influenciada por su ambiente. La actividad de un ion en una jaula de moléculas de agua es diferente de estar en el medio de una nube de contra iones.

Este tipo de actividad es relevante en la química para la constante de equilibrio y constante de reacción. Por ejemplo, pueden existir grandes desviaciones entre la concentración de iones hidrógeno calculada de un ácido fuerte en solución, y la actividad de hidrógeno derivada de un pH metro, o indicador de pH.

Adsorción: es la adhesión de átomos, iones, biomoléculas o moléculas de gas, líquidos o sólidos disueltos a una superficie.

Aductos: en química, es un producto AB formado por la unión directa de dos moléculas A y B, sin que se produzcan cambios estructurales, en su topología, en las porciones A y B. Otras estequiometrias diferentes a la 1:1 son también posibles, por ejemplo 2:1.

Los aductos a menudo se forman entre ácidos de Lewis y bases de Lewis. Un buen ejemplo sería la formación de aductos entre un ácido de Lewis como el borano y las bases de Lewis tetrahidrofurano (THF) o dietil éter: $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, $\text{BH}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

El término aducto surge de la combinación de las palabras adición y producto. Los productos de una ciclo adición como la reacción de Diels-Alder son, y a menudo así se denominan, aductos.

B

Banda de conducción: en semiconductores y aislantes, la banda de conducción es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas. Los electrones de un semiconductor pueden alcanzar esta banda cuando reciben suficiente energía, generalmente debido a la excitación térmica.

Biosensor: Un dispositivo que utiliza reacciones bioquímicas específicas mediadas por aislar enzimas, inmunosistemas, tejidos o células enteras para la detección de compuestos químicos por lo general, mediante señales eléctricas.

C

Catalizador: Sustancia capaz de favorecer o acelerar una reacción química sin intervenir directamente en ella; al final de la reacción el catalizador permanece inalterado. Los catalizadores más usados son los constituidos por platino, paladio y vanadio o por óxidos de cobre y de níquel. La sustancia catalizadora necesita un soporte, constituido generalmente por materias inertes.

CHEMFET: sensores químicos que miden la energía de reacción con moléculas simples.

Coefficiente de selectividad potenciométrica: un coeficiente que define la capacidad de un electrodo selectivo de iones para distinguir un ion en particular de los demás.

Compuestos cíclicos: En química orgánica, es un compuesto en el que una serie de átomos de carbono están conectados para formar un lazo o anillo. Un ejemplo muy bien conocido es el benceno. Cuando hay más de un anillo en una sola molécula, por ejemplo en el naftaleno, se usa el término "poli cíclico", y cuando hay un anillo conteniendo más de una docena de átomos, se usa el término "macro cíclico".

Compuestos organometálicos: es un compuesto en el que los átomos de carbono forman enlaces covalentes, es decir, comparten electrones, con un átomo metálico.

Concentración molar: es la relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el disolvente la sustancia que disuelve al soluto, y la disolución es el resultado de la mezcla homogénea de las dos anteriores. A menor proporción de soluto disuelto en el disolvente, menos concentrada está la disolución, y a mayor proporción más concentrada es ésta.

Configuración Severinghaus: consiste en un electrodo de pH estándar sumergido en una solución tamponada de bicarbonato sódico y separado de la muestra sanguínea por una membrana que únicamente permite el paso de CO_2 . La difusión del CO_2 desde la sangre hasta la solución tamponada de bicarbonato supone el equilibrio de la P_{CO_2} de ambos medios; el resultado es un cambio proporcional en la concentración de H^+ de la solución tamponada que es detectado por el electrodo de pH. Como en el caso de O_2 , si se modifica la permeabilidad de la membrana se altera significativamente el tiempo de respuesta del electrodo y, por consiguiente, la exactitud de la medición de la P_{CO_2} .

Cromatografía: Método usado principalmente para la separación de los componentes de una muestra, en el cual los componentes son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras que la otra es móvil. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido soportado en un sólido o en un gel (matriz). La fase estacionaria puede ser empaquetada en una columna, extendida en una capa, distribuida como una película, etc.

D

Desorción: Lo contrario a la adsorción; la eliminación de materia desde un medio adsorbente, usualmente para recuperar material.

Detector inductivo: son una clase especial de sensores que sirven para detectar materiales metálicos ferrosos. Son de gran utilización en la industria, tanto para aplicaciones de posicionamiento como para detectar la presencia o ausencia de objetos metálicos en un determinado contexto: detección de paso, de atasco, de codificación y de conteo.

Detectores de temperatura resistivos (RTD Resistance Temperature Detector) son sensores de temperatura basados en la variación de la resistencia de un

conductor con la temperatura. Su símbolo es el siguiente, en el que se indica una variación lineal con coeficiente de temperatura positivo.

Dinamo taco métrica: su principio de funcionamiento es muy similar a de una dinamo (inversa a un motor de cc): la tensión recogida en la bobina del rotor es directamente proporcional a la velocidad de giro del rotor.

E

Ecuación de Nernst: expresa la relación cuantitativa entre el potencial redox estándar de un par redox determinado, su potencial observado y la proporción de concentraciones entre el donador de electrones y el aceptor. Cuando las condiciones de concentración y de presión no son las estándar (1M, 1atm y 298K), se puede calcular el potencial de electrodo mediante la Ecuación de Nernst.

Ecuación de Nikolsky-Eisenman: la cual describe recoge la contribución de posibles iones interferentes presentes en la misma disolución de trabajo.

Electroanálisis. m. Métodos analíticos basados en la determinación de propiedades eléctricas de la muestra analizar, generalmente en disolución. Por ejemplo, análisis conductimétrico, análisis polarográfico

Electrodiálisis: es una tecnología que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa a través de membranas selectivas de intercambio iónico.

Electrodo de referencia: es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. Es utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica. El potencial de unión líquida en estos electrodos es minimizado por el uso de altas concentraciones de cloruro de potasio como solución de llenado, debido a que la velocidad de difusión de estos iones son muy similares.

Electrodos selectivos de iones (ESIs), consiste en una membrana que responde más o menos selectivamente a un ion determinado, y que está en contacto, por una parte, con la disolución del ion a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ion a una actividad fija, la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado.

Enzima: son moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas, siempre que sean termodinámicamente posibles.

Espectroscopia IR: se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o **frecuencias vibracionales** son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, es decir cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Éteres corona: son aquellos que contienen más de un grupo funcional éter (poli éteres) y algunos de éstos forman ciclos; estos poli éteres se denominan **éteres corona**.

F

Fuerza iónica: es una medida de la concentración de iones en la solución. El total de electrolitos de concentración en la solución afectará a las propiedades importantes, como la disociación o la solubilidad de diferentes sales. Una de las principales características de una solución con iones disueltos es la fuerza iónica.

G

Galga extensiométrica: o extensómetro es un sensor basado en el efecto piezorresistivo. un esfuerzo que deforma a la galga producirá una variación en su resistencia eléctrica. Los materiales que suelen utilizarse para fabricar galgas son aleaciones metálicas, como por ejemplo: **nicrom** o elementos semiconductores como por ejemplo **el silicio y el germanio**. Es por ello que podemos clasificar las galgas en dos tipos: las metálicas y las semiconductoras.

Giróscopo: o **giroscopio** es un dispositivo mecánico formado esencialmente por un cuerpo con simetría de rotación que gira alrededor de su eje de simetría. Cuando se somete el giróscopo a un momento de fuerza que tiende a cambiar la orientación del eje de rotación su comportamiento es aparentemente paradójico ya que el eje de rotación, en lugar de cambiar de dirección como lo haría un cuerpo que no girase, cambia de orientación en una dirección perpendicular a la dirección "intuitiva".

H

Humedad relativa: es la humedad que contiene una masa de aire, en relación con la máxima humedad absoluta que podría admitir sin producirse condensación, conservando las mismas condiciones de temperatura y presión atmosférica. Esta es la forma más habitual de expresar la humedad ambiental. Se expresa en tanto por ciento. %

$$RH = (p(H_2O) / p^*(H_2O)) \times 100\%$$

Donde:

$p(H_2O)$: Es la presión parcial de vapor de agua en la mezcla de aire;

$p^*(H_2O)$: Es la presión de saturación de vapor de agua a la temperatura en la mezcla de aire; y

RH: Es la humedad relativa de la mezcla de aire que se está considerando.

La importancia de esta manera de expresar la humedad ambiente estriba en que refleja muy adecuadamente la capacidad del aire de admitir más o menos vapor de agua, lo que, en términos de comodidad ambiental para las personas, expresa la capacidad de evaporar la transpiración, importante regulador de la temperatura del cuerpo humano.

I

Ionoforo: es una molécula soluble en lípidos generalmente sintetizados por microorganismos para el transporte de iones a través de la bicapa lipídica de la membrana celular .

ISFET (*Ion Selective Field-Effect Transistor*, en inglés) electrodo sensible a la concentración de H^+ puede ser utilizado como un convencional electrodo de vidrio para medir el pH de una solución. Sin embargo, también requiere de un electrodo de referencia para operar.

L

Lipofílico: que tiene afinidad por las grasas y gran solubilidad en los lípidos posee la propiedad fisicoquímica que favorece el equilibrio de partición o reparto de un soluto entre el agua y un disolvente orgánico inmiscible, a favor de este influye en la absorción y bioacumulación.

M

Materiales electro activos: son materiales que actúan o reaccionan ante cambios eléctricos, se trata de materiales ampliamente utilizados en el desarrollo de sensores y actuadores.

Magnetostrictivos: este es un fenómeno reversible que se basa en el acoplamiento de fuerzas mecánicas y magnéticas, de manera que un material de éste tipo ante la presencia de un campo magnético sufre ciertas modificaciones en su estructura interna, lo que produce pequeños cambios en sus dimensiones físicas. También una deformación de dicho material produce una variación de la inducción magnética.

Magneto resistivos: son generalmente metales puros o aleaciones ferro magnéticas. En estos materiales la magnitud de la resistividad eléctrica depende del ángulo entre las direcciones de la corriente y la magnetización y la intensidad de la magnetización. Este efecto fue descubierto en 1857 por William Thompson (después Lord Kelvin) en hierro y níquel, pero sólo ha tenido aplicación práctica en los últimos años, especialmente en la grabación y recuperación de datos.

Materiales Piezoeléctricos: son cristales naturales o sintéticos que no poseen centro de simetría. El efecto de una compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas. Aparecen de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas.

N

Nano barras: consiste en pequeñas columnas de algún elemento químico, de un diámetro del orden de nanómetros depositados sobre sustratos metálicos o de vidrio. La técnica de fabricación se denomina deposición atómica por capas (Atomic Layer Deposition =ALD).

P

Potencial de membrana: son cambios rápidos de polaridad a ambos lados de la membrana que separa dos disoluciones de diferente concentración, como la membrana celular que separa el interior y el exterior de una célula. Duran menos de 1 milisegundo. Cuando se habla de potenciales de membrana, se debería de hablar del "potencial de difusión" o "potencial de unión líquida". Dicha diferencia de potencial esta generada por una diferencia de concentración iónica a ambos lados de la membrana celular. Los potenciales de membrana son la base de la propagación del impulso nervioso.

Potencial de unión líquida: se produce cuando dos disoluciones de diferentes concentraciones están en contacto entre sí. Se origina en la interfase una diferencia de potencial llamada potencial de unión. Es muy pequeña, del orden de unos pocos mili voltios. La disolución más concentrada tendrá una tendencia a migrar hacia la relativamente menos concentrada y si los iones no difunden a igual velocidad se producirá una diferencia de potencial.

Potencial estándar: se define cuando las actividades de todos los reactivos y los productos son la unidad

Potenciómetro: es un resistor cuyo valor de resistencia es variable. De esta manera, indirectamente, se puede controlar la intensidad de corriente que fluye por un circuito si se conecta en paralelo, o la diferencia de potencial al conectarlo en serie.

Puente salino: en química, es un dispositivo de laboratorio utilizado para conectar las semiceldas de oxidación y reducción de una pila galvánica (o pila voltaica), un tipo de celda electroquímica. La función del puente salino es la de aislar los contenidos de las dos partes de la celda mientras se mantiene el contacto eléctrico entre ellas. Los puentes salinos por lo general vienen en dos tipos: tubo de vidrio y papel de filtro.

Q

Quimiadsorción: o quimisorción, la fuerza de interacción entre las moléculas y una superficie es suficientemente grande para considerarse un auténtico enlace químico (covalente). No es poco usual que la fuerza de quimiadsorción rivalice con un auténtico enlace químico.

R

Reacciones redox: fundamentalmente, las reacciones redox son una familia de reacciones que tienen que ver con la transferencia de electrones entre las especies.

S

Selectividad: El concepto de selectividad en análisis químico ha sido objeto de una redefinición reciente por parte de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). La selectividad tiene una importancia particular como parámetro de calidad de un método analítico y, por lo tanto, también debe validarse.

Semiconductor: Un semiconductor es una sustancia que se comporta como conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

Semiconductor tipo n : se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o *electrones*). cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. este tipo de agente dopante es también conocido como *material donante* ya que da algunos de sus electrones.

Semiconductor tipo p: Un Semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o *huecos*). Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como *material acceptor* y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

Sensibilidad: mínima magnitud en la señal de entrada requerida para producir una determinada magnitud en la señal de salida, dada una determinada relación señal/ruido, u otro criterio especificado;

Sensores all-solid-state: dispositivos especialmente compactos y robustos.

Sensor químico: pequeño dispositivo que, como resultado de una interacción química entre un reactivo analítico y un elemento sensor, transforma información química o bioquímica de tipo cualitativo o cuantitativo en una señal medible y útil que se representa en una pantalla o registro. Cuando la determinación se hace a través de un electrolito líquido se denomina al dispositivo **sensor electroquímico**. Cuando se trata de la determinación de una propiedad física, y no de un analito, generalmente se le llama **sensor físico**.

Series de Hofmeister: o serie liotrópica es una clasificación de los iones con el fin de su capacidad para el consumo de sal o sal en las proteínas.

Servo – acelerómetros: Este es un dispositivo para medir la aceleración angular. El dispositivo cuya aceleración de giro vamos medir se conecta a un péndulo. Cuando gira dicho elemento el péndulo lo hace con él. Un sensor de posición capta el movimiento del péndulo y mediante un circuito electrónico se compara la señal del sensor de posición con una señal de referencia. Entonces un motor de rotación aplica una fuerza al péndulo determinada por ese circuito electrónico y que hace girar al péndulo en sentido opuesto al del elemento. La posición en la que se detiene el péndulo es proporcional a la aceleración inicial aplicada.

Estos sensores pueden medir aceleraciones de hasta 1000 radianes por segundo al cuadrado y con precisiones muy elevadas.

Servo-inclino metros: estos sensores sirven para medir la inclinación, el ángulo de un objeto con respecto a un eje horizontal. Están formados por un electrolito (líquido conductor) situado en un recipiente en el cual hay introducidos dos electrodos de platino enfrentados y ambos con una parte fuera del electrolito. Cuando el sensor se inclina, uno de los electrodos entra más en contacto con el electrolito y el otro menos. Si se miden las corrientes de salida de los electrodos, es posible determinar el ángulo de inclinación.

Sobre potencial: El grado de polarización de un electrodo se mide por el sobre potencial o sobre voltaje que no es más que la diferencia entre el potencial del electrodo real y potencial termodinámico.

T

Teoría de Debye-Huckel: fue propuesta por Peter Debye y Hückel Erich como una explicación teórica de las desviaciones de la idealidad de las soluciones de electrolitos . Se basó en un modelo simplificado muy de la solución electrolítica y sin embargo dio predicciones exactas de la media coeficientes de actividad para los iones en solución diluida. La ecuación de Debye-Hückel proporciona un punto de partida para los tratamientos modernos de la no-idealidad de las soluciones electrolíticas

Termistor NTC: son semiconductores dependientes de la temperatura. Operan en un rango de -200°C a $+1000^{\circ}\text{C}$. Un *termistor* NTC debe elegirse cuando es necesario un cambio continuo de la resistencia en una amplia gama de temperaturas. Ofrecen estabilidad mecánica, térmica y eléctrica, junto con un alto grado de sensibilidad. La excelente combinación de precio y el rendimiento ha dado lugar a una amplia utilización de los termistores NTCs en aplicaciones tales como medición y control de temperatura, compensación de temperatura y medición del flujo de fluidos.

Termistor PTC: es un resistor que depende de la temperatura, son fabricación de titanato de bario y deben elegirse cuando se requiere un cambio drástico en la resistencia a una temperatura específica o nivel de corriente.

Transducción: es la transformación de un tipo de señal o energía en otra de distinta naturaleza.

Transformador diferencial de variación lineal (LVDT según sus siglas en inglés): es un tipo de transformador eléctrico utilizado para medir desplazamientos lineales. El transformador posee tres bobinas dispuestas extremo con extremo alrededor de un tubo. La bobina central es el devanado primario y las externas son los secundarios. Un centro ferro magnético de forma cilíndrica, sujeto al objeto cuya posición desea ser medida, se desliza con respecto al eje del tubo.

Transformador diferencial variable rotatorio (RVDT) es un tipo de energía eléctrica de transformadores utilizados para medir el desplazamiento angular .Más precisamente, una de Rotary Transformador Diferencial de Variable (RVDT) es un transductor electromecánico

que proporciona una variable de corriente alterna (AC) tensión de salida es linealmente proporcional al desplazamiento angular de su eje de entrada. Cuando está energizado con una fuente de CA fijo, la señal de salida es lineal dentro de un intervalo especificado por el desplazamiento angular

Transistor de efecto campo (*Field-Effect Transistor* o *FET*, en inglés): es en realidad una familia de transistores que se basan en el campo eléctrico para controlar la conductividad de un "canal" en un material semiconductor. Los FET pueden plantearse como resistencias controladas por diferencia de potencial.

Transistores de efecto de campo sensibles a iones (ISFET): Es un sensor electroquímico que reacciona a cambios en la actividad de un ion dado. Si el cambio es en la actividad del ion hidrógeno, se habla entonces de un ISFET sensible al pH.

Cuando cambia la concentración de iones (pH), también varía la cantidad de éstos que pasan a través de la membrana y van a parar a la puerta del transistor. Por tanto, también puede variar la corriente que pasa a través del transistor. Esto ocurre cuando el sensor entra en contacto con la sustancia que se desea analizar.

Triaxiales: Realmente son tres transductores en un cárter y están orientados en las tres direcciones. Ortogonales llamadas radial, tangencial y axial. El transductor está montado por medio de un tornillo a casquillo en un cojín de montaje de bronce especialmente diseñado. El diseño del cojín asegura que el sensor estará orientado en la misma dirección. Los canales 1, 2 y 3 del sensor pueden estar a diferentes ejes de medición con respecto a la máquina.

CAPITULO I

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	2
OBJETIVOS.....	3
RESUMEN.....	4
INTRODUCCION.....	5
GLOSARIO.....	7
CAPITULO I.....	19
1. GENERALIDADES	22
1.2 Partes de un sensor	22
1.3 Características de un sensor.....	22
1.3.1 Características estáticas.....	23
1.3.2 Características Dinámicas.....	23
1.4 Clasificación de sensores	24
1.4.1 Atendiendo al tipo de señal de entrada [4].	24
1.4.2 Atendiendo al tipo de señal entregada por el sensor[4]	24
1.4.3 Atendiendo a la naturaleza de la señal eléctrica generada [4].	25
1.5 Aplicaciones de los sensores.....	25
CAPITULO II.....	26
2. Sensores Electroquímicos	27
2.1 Sensor Electroquímico.	27
2.2. Partes de un sensor electroquímico.	27
2.3 Clasificación de sensores electroquímicos.....	27
2.3.1 Sensores Electroquímicos Potenciometricos basados en ESIs.....	28
2.3.1.1 Clasificación de sensores electroquímicos potenciometricos basados en ESIs	32
2.3.1.1.1 Electrodo selectivo de iones primarios cristalinos	32
2.3.1.1.2 Electroodos selectivos de iones primarios no cristalinos.....	35
2.3.1.1.3 Electrodo selectivo de iones compuestos	38
2.3.2 Sensores electroquímicos potenciometricos basados en ISFET.....	40
2.3.2.1 Aplicaciones de los sensores potenciometricos.....	44
2.3.3 Sensores amperometricos	44
2.3.3.1 Electroodos modificados químicamente	45
2.3.3.2 Preconcentración	47
2.3.3.3 Electrocatálisis.....	47
2.3.3.4 Eliminación de interferencias.....	48
2.3.4 Biosensores Electroquímicos	48
2.3.4.1 Biosensores basados en enzimas.....	49

2.3.4.2 Biosensores potenciometricos	49
2.3.4.3 Biosensores amperometricos	51
2.3.4.3.1 Primera generación de biosensores amperométricos	52
2.3.4.3.2 Segunda generación de biosensores amperometricos	53
2.3.4.3.3 Tercera generación de biosensores amperometricos	54
2.3.5 Aplicaciones de los Biosensores en la actualidad	54
CAPÍTULO III	55
3. APLICACIONES DE SENSORES EN LA ACTUALIDAD	56
3.1 Sensor de SnO₂ dopado con ceria, el cual aumenta la selectividad para el etanol en aire húmedo	56
3.1.1 INTRODUCCION	56
3.1.2 Procedimiento Experimental	57
3.1.3. Resultados y discusión	58
3.2 Sensor de nano pilares de ZnO para gases de hidrógeno y etanol	63
3.2.1 Introducción	63
3.2.2 Parte Experimental	63
3.2.3 Resultados y discusión	65
3.2.3.1 Cristal estructural y la morfología del nano pilar matriz de ZnO	65
3.2.3.2. Detección de las propiedades de los nanopilares ZnO	67
3.3 Conclusiones	72
3.4 Bibliografía	73

1. GENERALIDADES

1.1 **Definición de sensor.** Es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transformarlas en variables eléctricas [1]. Las variables de instrumentación pueden ser por ejemplo: temperatura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc. Una magnitud eléctrica puede ser una resistencia eléctrica (como en una RTD), una capacidad eléctrica (como en un sensor de humedad), una tensión eléctrica (como en un termopar), una corriente eléctrica (como en un fototransistor), etc.

Un sensor es un tipo de transductor que transforma la magnitud que se quiere medir o controlar, en otra, que facilita su medida.

Un sensor se diferencia de un transductor en que el sensor está siempre en contacto con la variable de instrumentación [1] con lo que puede decirse también que es un dispositivo que aprovecha una de sus propiedades con el fin de adaptar la señal que mide para que la pueda interpretar otro dispositivo. Como por ejemplo el termómetro de mercurio que aprovecha la propiedad que posee el mercurio de dilatarse o contraerse por la acción de la temperatura.

1.2 Partes de un sensor

Los sensores constan, en esencia, de tres partes [2]: un **terminal sensible**, elemento de reconocimiento del sistema que responde selectivamente a los cambios que se producen en el analito objetivo, un **transductor** encargado de transformar las variaciones detectadas por el anterior en señales físicas, amplificadas y procesadas a continuación por un **sistema electrónico**. La gran versatilidad que presentan los sensores es fácilmente atribuible al conjunto de **propiedades** que idealmente deben poseer todos ellos.

1.3 Características de un sensor.

Las características de los sensores se diferencian de la siguiente manera: estáticas y dinámicas [3]. Dentro de las características estáticas se encuentra el campo de medida, resolución, exactitud, precisión, linealidad, repetibilidad, desviación de cero, sensibilidad, ruido e histéresis. En cambio en las características dinámicas encontramos la velocidad de respuesta, respuesta en frecuencia y estabilidad.

1.3.1 Características estáticas

- 1.3.1.1 **Campo de medida:** dominio en la magnitud medida en el que puede aplicarse el sensor.
- 1.3.1.2 **Resolución:** mínima variación de la magnitud de entrada que puede apreciarse a la salida.
- 1.3.1.3 **Exactitud:** diferencia entre la salida real y el valor teórico de dicha salida (valor verdadero). Se suele dar en valor absoluto o relativo.
- 1.3.1.4 **Precisión:** es el error de medida máximo esperado.
- 1.3.1.5 **Linealidad:** un sensor es lineal si existe una constante de proporcionalidad única que relaciona los incrementos de la señal de salida con los respectivos incrementos de la señal de entrada en todo el rango de medida.
- 1.3.1.6 **Repetibilidad:** Indica la máxima variación entre valores de salida obtenidos al medir varias veces la misma entrada con el mismo sensor y en idénticas condiciones ambientales
- 1.3.1.7 **Offset o desviación de cero:** valor de la variable de salida cuando la variable de entrada es nula. Si el rango de medida no llega a valores nulos de la variable de entrada, habitualmente se establece otro punto de referencia para definir el *offset*.
- 1.3.1.8 **Sensibilidad :** relación entre la variación de la magnitud de salida y la variación de la magnitud de entrada.
- 1.3.1.9 **Ruido:** es la perturbación que sufre la señal en el proceso de cuantificación.
- 1.3.1.10 **Histéresis:** Diferencia entre valores de salida correspondientes a la misma entrada, según la trayectoria seguida por el sensor.

1.3.2 Características Dinámicas

- 1.3.2.1 **Velocidad de respuesta:** mide la capacidad del sensor para que la señal de salida siga sin retraso las variaciones de la señal de entrada.
- 1.3.2.1 **Respuesta en frecuencia:** mide la capacidad del sensor para seguir las variaciones de la señal de entrada a medida que aumenta la frecuencia, generalmente los sensores convencionales presentan una respuesta del tipo pasabajos.
- 1.3.2.2 **Estabilidad:** indica la desviación en la salida del sensor con respecto al valor teórico dado, al variar parámetros exteriores distintos al que se quiere medir (condiciones ambientales, alimentación, etc.).

1.4 Clasificación de sensores

A pesar de que pueden existir decenas de clasificaciones para los sensores, tomaremos a manera de guía las siguientes.

1.4.1 Atendiendo al tipo de señal de entrada [4].

Los sensores pueden ser clasificados dependiendo del tipo de señal al cual responden .

1.4.1.1 Mecánica: Ejemplos: longitud, área, volumen, masa, flujo, fuerza, torque, presión, velocidad, aceleración, posición, acústica, longitud de onda, intensidad acústica.

1.4.1.2 Térmica: Ejemplos: temperatura, calor, entropía, flujo de calor.

1.4.1.3 Eléctrica: Ejemplos: voltaje, corriente, carga, resistencia, inductancia, capacitancia, constante dieléctrica, polarización, campo eléctrico, frecuencia, momento dipolar.

1.4.1.4 Magnética: Ejemplos: intensidad de campo, densidad de flujo, momento magnético, permeabilidad.

1.4.1.5 Radiación: Ejemplos: intensidad, longitud de onda, polarización, fase, reflectancia, transmitancia, índice de refractancia.

1.4.1.6 Química: Ejemplos: composición, concentración, oxidación/potencial de reducción, porcentaje de reacción, PH.

1.4.2 Atendiendo al tipo de señal entregada por el sensor[4]

1.4.2.1 Sensores análogos. La gran mayoría de sensores entregan su señal de manera continua en el tiempo. Son ejemplo de ellos los sensores generadores de señal y los sensores de parámetros variables.

1.4.2.2 Sensores digitales. Son dispositivos cuya salida es de carácter discreto. Son ejemplos de este tipo de sensores: codificadores de posición, codificadores incrementales, codificadores absolutos, los sensores auto resonantes (resonadores de cuarzo, galgas acústicas, cilindros vibrantes, de ondas superficiales (SAW), caudalímetros de vórtices digitales), entre otros.

1.4.3 Atendiendo a la naturaleza de la señal eléctrica generada [4].

Los sensores dependiendo de la naturaleza de la señal generada pueden ser clasificados en:

1.4.3.1 Sensores pasivos: Son aquellos que generan señales representativas de las magnitudes a medir por intermedio de una fuente auxiliar. Ejemplo: sensores de parámetros variables (de resistencia variable, de capacidad variable, de inductancia variable).

1.4.3.2 Sensores activos o generadores de señal: Son aquellos que generan señales representativas de las magnitudes a medir en forma autónoma, sin requerir de fuente alguna de alimentación. Ejemplo: sensores piezoeléctricos, fotovoltaicos, termoeléctricos, electroquímicos, magnetoeléctricos.

1.5 Aplicaciones de los sensores

Existen diversas aplicaciones de los sensores en la actualidad [5] como se describen a continuación:

Industria Química: para determinación de pH, concentración, potencial redox, VOCs, etc..

Medicina: para determinación de glucosa, alcohol, triglicéridos en la sangre, etc...

Seguridad: sensores de movimiento, radares, alarmas de puertas, etc...

Industria alimentaria: para determinar contaminantes y oxidantes de alimentos, calidad de vinos, yogurt

Industria manufacturera: para determinar pesos, velocidad, temperaturas ideales para alcanzar una buena productividad. En general, convierten una señal física no eléctrica en otra eléctrica que, en algunos de sus parámetros (nivel de tensión, nivel de corriente, frecuencia, ...) contiene la información correspondiente a la primera

Informática: Microprocesadores de última generación, fibras ópticas.

Industria minera: determinación de metales preciosos (oro, plata).

Ambiental: determinación de elementos nocivos para el medio ambiente, por ejemplo radiaciones, VOCs (compuestos volátiles orgánicos), PAHs (hidrocarburos poliaromáticos)

CAPITULO II

2. Sensores Electroquímicos

2.1 Sensor Electroquímico.

Pequeño dispositivo que, como resultado de una interacción química entre un reactivo analítico y un elemento sensor, a través de un electrolito líquido, transforma información química o bioquímica de tipo cualitativo o cuantitativo en una señal medible y útil que se representa en una pantalla o registro [6].

2.2. Partes de un sensor electroquímico.

Consta básicamente de tres elementos: dispositivo de medida de potencial, electrodo de referencia y el electrodo selectivo a iones a caracterizar.

Dispositivo de medida de potencial es el instrumento utilizado para medir el voltaje de la celda que forman el electrodo indicador y de referencia. En realidad es un voltímetro muy sensible que amplifica la débil señal eléctrica que producen los electrodos y permite lecturas de hasta 0.1 mV con gran exactitud. **Los electrodos de referencia** suelen ser de doble unión o de calomelanos respecto a los cuales se miden las variaciones de potencial. **Finalmente, los electrodos selectivos a iones** como su nombre indica son electrodos sensibles a la presencia de un tipo de ión en la solución y permiten su cuantificación. El término "selectivo" quiere decir que son sensibles a una familia de iones de características similares, pero de entre todos ellos tienen mayor afinidad por uno en concreto.

2.3 Clasificación de sensores electroquímicos.

Bajo la denominación de sensores electroquímicos se agrupan tres tipos específicos de sensores: en primer lugar los sensores potenciométricos, especialmente los electrodos selectivos de iones (**ESIs**), también conocidos con sus siglas inglesas ISE (ion-selective electrodes); después, los transistores de efecto de campo sensibles a iones, más conocidos también por sus siglas en inglés **ISFET** (ion-sensitive field-effect transistors), donde el origen de la señal también es potenciométrico; por último, tenemos un tercer grupo que es el de los sensores amperométricos, en su forma de electrodos modificados químicamente. La modificación de las superficies electroactivas de estos dispositivos con materiales biológicos de reconocimiento molecular son los conocidos biosensores electroquímicos, que constituyen el área más avanzada de los sensores electroquímicos.

2.3.1 Sensores Electroquimicos Potenciometricos basados en ESIs

El fundamento teórico de los sensores electroquimicos potenciométricos es establecida por la ecuación de Nernst (1), que se basa en la medida de los potenciales eléctricos en materiales o soluciones para calcular la concentración de disoluciones iónicas, y consta básicamente de tres elementos: dispositivo de medida de potencial, electrodo de referencia y el electrodo selectivo a iones a caracterizar.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (1)$$

Donde E es el potencial corregido del electrodo, E^0 el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción), R la constante de los gases, T la temperatura absoluta (escala Kelvin), n la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol), y Q es el cociente de reacción: Así para la reacción

$a A + b B \longrightarrow c C + d D$, la expresión de Q es (2):

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2)$$

Donde "[C]" y "[D]" son las presiones parciales y/o concentraciones molares en caso de gases o de iones disueltos, respectivamente, de los productos de la reacción; "[A]" y "[B]" ídem para los reactivos. Los exponentes son la cantidad de moles de cada sustancia implicada en la reacción (coeficientes estequiométricos). A las **sustancias en estado sólido** se les asigna concentración unitaria, por lo que **no aparecen en Q**.

En realidad, los potenciales de las células electroquímicas están relacionados con las actividades de los reactivos y los productos de la reacción, que a su vez están relacionadas con las respectivas concentraciones molares. No obstante, con frecuencia se hace la aproximación de que las actividades son iguales a las concentraciones molares, pero es conveniente tener en cuenta que esto es una aproximación y que como tal, puede conducir a resultados erróneos. Para una reacción genérica (3):



La constante de equilibrio para esta reacción viene dada por (a4):

$$K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (4)$$

Donde a_j es la actividad de la especie "j"

Además se define Q como (5):

$$Q = \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b} \quad (5)$$

Donde el subíndice *ins* indica que las actividades son instantáneas y no las actividades de equilibrio. Por tanto, Q no es una constante, sino que está cambiando de forma continua hasta que se alcanza el equilibrio y entonces $Q = K$. El máximo trabajo que puede obtenerse, a presión y temperatura constantes, de una celda viene dado por la variación de energía libre, ΔG (6)

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (6)$$

Por otra parte, el potencial de celda se relaciona con la variación de energía libre mediante la ecuación (a7):

$$\Delta G = -nF E_{cel} \quad (7)$$

Donde

" F " es 96485 culombios por mol de electrones y " n " es el número de electrones asociados al proceso

Combinando las dos ecuaciones anteriores (6 y 7) se obtiene (8):

$$E_{cel} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b} + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (8)$$

El término " $\frac{RT}{nF} \ln K$ " se denomina potencial estándar de electrodo de celda, E_{cel}^0

Por lo que, la ecuación de Nernst queda (9):

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b} \quad (9)$$

Como puede observarse, cuando los reactivos y productos tienen valores de actividad tales que $Q = 1$, entonces el potencial de celda es igual al potencial estandar. Aproximando la actividad a concentración molar y teniendo en cuenta que los valores de concentración son instantáneos se obtiene la expresión (10):

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10)$$

En los electrodos selectivos a iones (ISE), la membrana es responsable tanto del reconocimiento selectivo como de la transformación del potencial generado en una señal eléctrica que se puede medir, es decir el receptor y el transductor están integrados en un único elemento.

El sistema en la Figura 1 actúa como una pila, de forma que al sumergir los dos electrodos en la solución se establecerá un flujo momentáneo de iones en la interfase existente entre la membrana selectiva y la solución de trabajo, produciéndose una diferencia de potencial, cuya magnitud depende de la cantidad de iones presente en la solución.

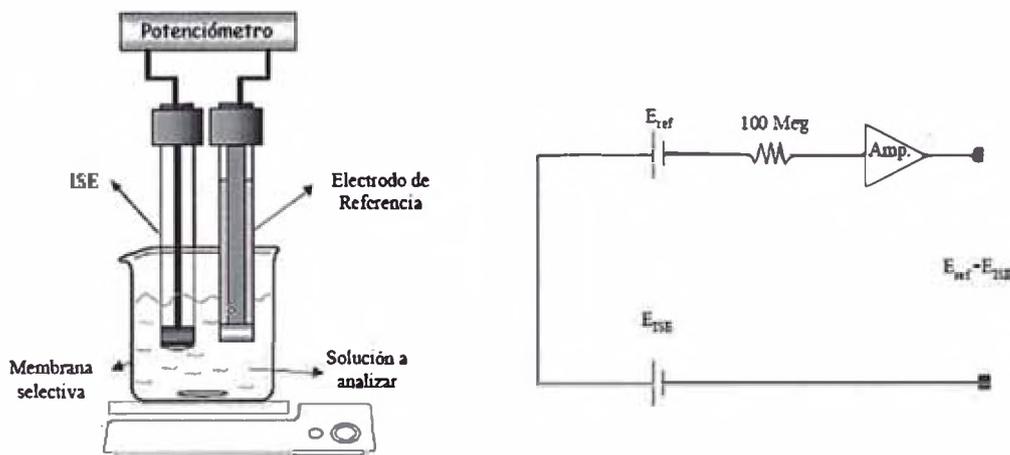


Figura 1. Montaje experimental para realizar mediciones potenciométricas utilizando un ISE y a la derecha su correspondiente esquema eléctrico.

En las mediciones potenciométricas existe un problema funcional que tiene como origen los elementos de contacto entre las semiceldas que forman la celda potenciométrica. Resulta

que en la interfase entre cada semicelda y el *punte salino* (que consideramos que se encuentra de momento incorporado en el electrodo de referencia, véase figura 2) se establece una pequeña diferencia de potencial que puede alcanzar varias decenas de mV, el *potencial de unión liquida* E_{ul} , que se adiciona al potencial de celda (11)

$$\Delta V = E_1 - E_{REF} + E_{u1} \quad (11)$$

El valor del potencial de unión liquida, no es posible predecirlo con exactitud, aunque es posible trabajar en condiciones en que su valor sea pequeño y constante. Para justificar cuales son dichas condiciones se puede considerar el caso simplificado del contacto entre una disolución de una sal, por ejemplo NaCl, y agua destilada. En esta situación se produce una difusión de los iones hacia el agua destilada, pero por la naturaleza física de cada ion, su velocidad de difusión será diferente. Cada ion, Na^+ o Cl^- , se difundirá en proporción a su movilidad característica en el interior del puente salino. Y es esta diferencia de velocidad la que causa una separación de cargas a lo largo del trayecto de difusión, que se traduce en una diferencia de potencial, *el potencial de unión liquida*. Las recomendaciones para hacer que este fenómeno tenga un efecto mínimo son de dos tipos. Por una parte conviene utilizar sales en las que las especies iónicas tengan una movilidad lo más parecida posible y el segundo factor es el de las características geométricas de la unión liquida

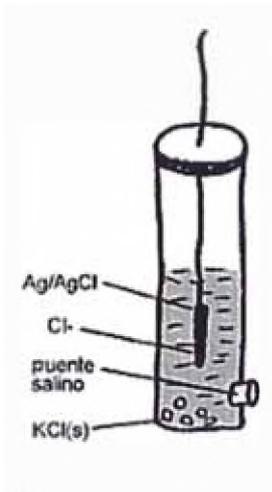


Figura 2. Electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los potenciales de membrana son cambios rápidos de polaridad a ambos lados de la membrana que separa dos disoluciones de diferente concentración, como la membrana celular que separa el interior y el exterior de una célula. Duran menos de 1 milisegundo. Cuando se habla de potenciales de membrana, se debería de hablar del "potencial de

difusión" o "potencial de unión líquida". Dicha diferencia de potencial esta generada por una diferencia de concentración iónica a ambos lados de la membrana celular. Los potenciales de membrana son la base de la propagación del impulso nervioso.

2.3.1.1 Clasificación de sensores electroquímicos potenciométricos basados en ESIs

Según los principios expuestos anteriormente, un moderno sensor potencio métrico tiene como elemento clave una membrana selectiva a un ion, que interesa que muestre la mayor selectividad posible para la especie que se mide. Esta membrana formara parte de una celda galvánica junto con la muestra en el momento de la medida, y presupone que utiliza en la cara interna una segunda disolución con una actividad constante de especie en interés.

A lo largo de la evolución de los sensores electroquímicos potencio métricos (que tienen ya un siglo de existencia) se ha producido una notable búsqueda de materiales de los que explotar su selectividad en diferentes formatos y matrices, de materiales potencialmente utilizables como membranas potenciométricas.

Se tomara en cuenta la clasificación que realiza la International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC) de los electrodos selectivos de iones, que los distingue en función de la naturaleza de la membrana selectiva, tal y como lo recoge la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación IUPAC de los electrodos selectivos de iones según el tipo de membrana que utilizan.

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES (ESIs)					
PRIMARIOS				COMPUESTOS	
CRISTALINOS		NO CRISTALINOS			
MEMBRANA HOMOGENEA	MEMBRANA HETEROGENEA	MATRIZ RIGIDA	PORTADOR MOVIL	SENSIBLES A GASES	DE SUBSTRATO ENZIMATICO

2.3.1.1.1 Electrodo selectivo de iones primarios cristalinos

Contienen unos sitios fijos cargados de un signo, e iones móviles de carga opuesta. El material que permite esta funcionalidad es el de algunas formas cristalinas de ciertas sales inorgánicas, que tienen la propiedad de ser conductores iónicos a temperatura ambiente. Las membranas basadas en elementos cristalinos pueden utilizar un único compuesto, por ejemplo Ag_2S , o mezclas homogéneas de diversos componentes. Algunos ejemplos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Ejemplos de membranas cristalinas homogéneas

Membranas cristalinas homogéneas		
Ion primario	Material	Interferencias
F^-	LaF_3 dopado con EuF_2	OH^-
Ag^+, S^{2-}	Ag_2S	Hg^{2+}
I^-	AgI	CN^-, S^{2-}
Cu^{2+}	$Ag_2S + CuS$	Pb^{2+}, Hg^{2+}

Estas formas cristalinas pueden ser incorporadas con un elemento aglutinante o cemento inerte, y en ese caso reciben la clasificación de membranas cristalinas heterogéneas. Un ejemplo corriente es la incorporación de sulfuros metálicos en matrices poliméricas. El fenómeno responsable del reconocimiento se debe al intercambio entre la disolución y la superficie del cristal iónico. El transporte de carga a lo largo del cristal es posible gracias a la movilidad de los defectos de la estructura cristalina, de forma análoga a los huecos es un semiconductor.

El ESI de mayor aceptación ha sido el de ion fluoruro, que utiliza como membrana un monocristal de LaF , como se esquematiza en la figura 4. Para mejorar la conductividad iónica se utiliza un cristal de LaF_3 dopado con EuF_2 que incorpora defectos de fluoruro en la red cristalina. Este monocristal, en forma de un disco fino, se utiliza como membrana que separa la muestra de una solución interna que es mezcla de NaF (para definir la actividad del ion principal) y $NaCl$ (para definir el potencial del electrodo interno de $Ag/AgCl$). La única limitación en el uso de este sensor es restringir el valor de pH de la muestra a valores no muy ácidos, para evitar la formación de HF , ni muy básicos, que alteren el monocristal de fluoruro de lantano.

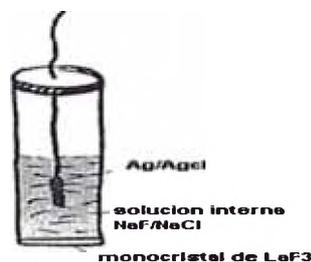


Figura 4. El electrodo selectivo a ion fluoruro, que encuentra aplicación en la potabilización de aguas, donde es usual la fluoración.

Otro ejemplo importante de sal inorgánica con propiedades de conductor iónico es el sulfuro de plata (Ag_2S). Este material puede formar un monocristal, pero es posible utilizarlo en una forma especialmente conveniente, como es la de disco sinterizado. El Ag_2S en polvo finamente dividido funde en un disco fino al ser presionado en una prensa hidráulica como las utilizadas en espectroscopia IR (aprox. A 25000 kg/cm^2). Este tipo de sensores se puede construir con una configuración especialmente robusta como es la que sustituye al electrodo de referencia interna por un contacto óhmico interno, tal y como esquematiza la figura 5. De esta manera se consiguen dispositivos especialmente compactos y robustos, también llamados sensores *all-solid-state*. Una propiedad significativa de esta variante es que los discos preparados con mezclas de Ag_2S y otras sales como AgBr , AgCl o CuS , las membranas respectivas se preparan como mezclas junto con Ag_2S . De esta manera se obtienen sensores para Cl^- a partir de mezclas Ag_2S y AgCl , o sensores para iones metálicos, como Cu^{+2} , incorporando el correspondiente sulfuro metálico en la mezcla que sinteriza.

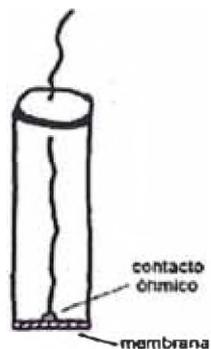


Figura 5. ESI de membrana de estado sólido en contacto óhmico interno formado por una resina epoxídica conductora con base de plata.

Esta familia de materiales puede ser incorporada, en forma finamente dividida, en una matriz plástica inerte que ejerza una función aglutinante o de cemento (en proporción aproximada del 50%) como puede ser silicona o resina epoxídica. En este caso se consigue una membrana heterogénea, como las resumidas a modo de ejemplo en la tabla 3. Los sensores así contruidos presentan como ventaja una gran robustez y flexibilidad en el diseño.

Tabla 3. Ejemplos de membranas cristalinas heterogéneas

Membranas cristalinas heterogéneas	
Ion primario	Material
CN ⁻	Ag ₂ S + AgI en matriz de PVC
Cl ⁻	Ag ₂ S + AgCl en resina epoxídica

2.3.1.1.2 Electroodos selectivos de iones primarios no cristalinos

El sensor potencio métrico no cristalino implica el uso de una membrana selectiva formada a partir de una matriz de soporte que aloja sitios activos capaces de coordinar con el analito de la muestra en la interfase membrana/disolución. Hay múltiples soportes que pueden ser utilizados, pero pueden clasificarse en los macro porosos (un filtro de nylon) y en los no porosos (un vidrio o un material polimérico inerte como pueda ser el PVC. Esta clasificación da lugar a dos tipos muy diferentes de sensores, los de matriz rígida, cuyo ejemplo es el que utiliza membrana de vidrio, y los de portador móvil, donde se incluyen los modernos sensores de membrana polimérica.

El electrodo de vidrio, comúnmente utilizado para la medida del pH, es el ejemplo más exitoso de sensor potenciométrico, el cual es disponible comercialmente desde la década de 1930. En realidad fue el primer ESI desarrollado, y las primeras observaciones de su respuesta en relación con el pH data de 1906. El principio de funcionamiento aprovecha las propiedades de permselectividad de una fina membrana (< 1 mm) de vidrio. El vidrio es en realidad un sólido amorfo formado por una red de silicatos cristalinos subenfriados que muestran permeabilidad a H⁺, Na⁺ y K⁺ por interacción con los sitios fijos SiO⁻ del vidrio. El principio de funcionamiento se basa en el intercambio de protones e iones de sodio por parte de una capa hidratada de silicato, capa que tiene un grosor de unos 100 nm [12].



Este intercambio de Na⁺ en la matriz del vidrio depende del pH de la disolución, y es esta propiedad más interesante, aunque todo electrodo de vidrio posee una respuesta residual a sodio, conocido como "error de sodio", que se manifiesta especialmente para los valores más altos de pH. Otra característica de las membranas de vidrio es su alta resistencia, en el rango de los MΩ, lo cual impone condiciones especiales en la medición de su potencial de membrana. Actualmente, la forma comercial más corriente de este dispositivo es la de los electrodos combinados en un mismo cuerpo, el ESI de pH y el electrodo de referencia, que se conoce como "electrodo combinado para la medida del pH" y se esquematiza en la figura 6.

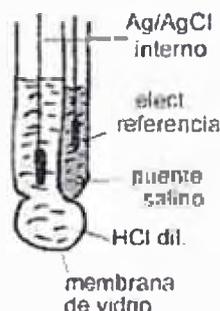


Figura 6. Un diseño típico de un electrodo combinado de vidrio para la medida de pH.

Los electrodos de portador móvil es una subdivisión de los electrodos no cristalinos, representa una familia de sensores muy significativa en la actualidad y que ha permitido al sensor potenciométrico una aplicación casi universal. Esto se debe a que utiliza unos principios generales aplicables a multitud de especies, a diferencia de las familias anteriores donde fenómenos específicos son los que permiten disponer de membranas selectivas.

El electrodo de portador móvil extrae sus principios de funcionamiento a partir de las reacciones de complejación en dos fases. En estas se utilizan un disolvente orgánico inmiscible con agua que disuelve un agente capaz e interactuar con el ion principal, normalmente mediante una reacción de formación de complejos. Es esta interacción la que otorga las propiedades de conducción iónica, y la que permite lograr una elevada selectividad.

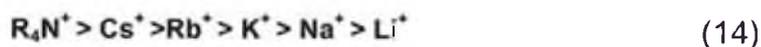
La selectividad de un sistema de membranas de esta naturaleza está determinada por las propiedades del disolvente utilizado en la membrana, para lo cual se establece una relación que depende de la lipofilidad del anión considerado. Así pues, se da la serie de Hofmeister, el cual es una clasificación de iones en orden de su capacidad de cambiar la estructura del agua (13):



De esta manera, los ESIs construidos con estos elementos mostrarán una respuesta preferente por aniones orgánicos voluminosos (por ejemplo salicilato), o, lo que es equivalente, será prácticamente imposible disponer de sensores suficientemente selectivos para especies del final de la serie (por ejemplo sulfato).

Algunos elementos electroactivos diferentes son los que se basan en complejos metálicos catiónicos, como los complejos de níquel, que se utilizan como portadores para ion nitrato.

El mismo principio del agente intercambiador se puede utilizar para interactuar con cationes, por ejemplo de una misma familia. Un intercambiador iónico formado por un anión hidrofóbico, por ejemplo con un grupo sulfónico, o el anión tetrafenilborato, presentara un patrón de selectividad también fijado por la relación de volumen del catión que por ejemplo para la familia de los iones alcalinos es (14):



Algunos reactivos concretos han encontrado utilidad para iones específicos, como sucede con esterres orgánicos del ácido fosfórico. Así pues, una formulación optimizada para detectar calcio utiliza bis(*p*-tetrametilbutil)fenilfosfato de calcio como ionóforo, y dioctilfenilfosfonato como plastificante.

Una situación singular utiliza como elemento electroactivo un par iónico cuyo catión y anión son ambos hidrofobicos. En este caso, el sensor resultante presenta respuesta, tanto al anión, como al catión. Este principio se utiliza para construir sensores para detergentes, por ejemplo a partir de dodecilssulfato de cetiltrimetilamonio, o para principios activos farmacéuticos, formando par iónico con el anión tetrafenilborato. Es tos dispositivos, dado que el ion principal es voluminoso y altamente lipofílico, permitirán la determinación de los iones principales aun en presencia de altos niveles de iones inorgánicos.

La tabla 4 resume algunas aplicaciones del uso del portador móvil cargado en la construcción de ESIs de membrana polimérica.

Tabla 4. Algunos ejemplos de electrodos de portador móvil cargado.

Variantes en electrodos de portador móvil cargado	
Ion principal	Elemento de reconocimiento
Portador cationico	
Cl ⁻	Cloruro de hexadeciltrimetilamonio
NO ₃ ⁻	Nitrato de tris(difenil-1,10.fenantrolina) níquel(II)
Portador aniónico	
Ca ²⁺	Bis(<i>p</i> - tetrametilbutil)fenilfosfato de potasio
Zn ²⁺	Di- <i>n</i> -octilfenilfosfato de zinc
Par iónico	
Detergentes anionico	Par ionico dodecilsulfato de cetiltrimetilamonio

Las variantes que ha permitido una versatilidad en la formulación de membranas poliméricas es la que se utiliza portadores móviles no cargados. Estas membranas usan para cationes agentes formadores de complejos como éteres corona, compuestos macrocíclicos o antibióticos anofóricos, y para aniones, agentes formadores de aductos, como algunos compuestos organoestannicos o alguna porfirinas. En el poder de reconocimiento para iones determinados intervienen los principios de la química supra molecular receptor/substrato, en los que se necesita una disposición espacial o geometría predeterminada junto con una complementariedad dimensional con la especie principal. Estos principios logran romper el patrón de selectividad marcado por las series de Hofmeister, un objetivo largamente ansiado en el desarrollo de elementos para el reconocimiento de iones. La **tabla 5** resume algunos ejemplos representativos del uso de portadores neutros en membranas potencio métricas.

Tabla 5. Algunos ESIs de membrana polimérica basados en portador móvil neutro

Ejemplos de electrodos de membrana con ionoforos neutros	
Ion principal	Ionoforo
H⁺	Tri-<i>n</i>-dodecilamina
K⁺	Valinomicina
NH₄⁺	Nonactina
Na⁺	Calix [4]:tetrametoxilester
Li⁺	Derivado del 12-corona-4
Ca⁺²	Ionoforo ETH 1001
Cl⁻	Trioctilestaño

2.3.1.1.3 Electrodo selectivo de iones compuestos

Dentro de esta clasificación se encuentra los **electrodos sensibles a gases**, las cuales utilizan dos membranas, la selectiva a iones, y otra permeable a gases capaz de retener líquidos. Este tipo de ESI conviene introducirlo ahora por su interrelación con ele electrodo de vidrio. Otro tipo de ESI compuesto es el de electrodo de substrato enzimático.

En esencia, los electrodos sensibles a gases utilizan un diseño común, conocido como configuración Severinghaus. Un electrodo convencional está en contacto con una solución apropiada, que a su vez encuentra en contacto con la muestra a través de una membrana

permeable a gases. Estos dispositivos responden a especies que tengan una forma gaseosa, y que por tanto puedan difundirse desde la muestra al compartimiento separado, donde son detectadas de forma indirecta por un electrodo interno. A modo de ejemplo la figura 7 muestra el electrodo de NH_3 , el cual funciona según el principio expuesto.

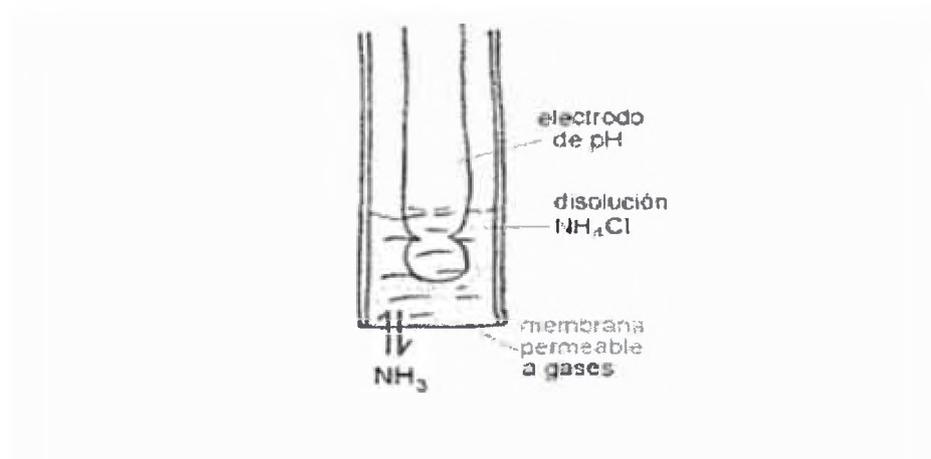


Figura 7. Un electrodo de amoníaco como ejemplo de electrodo sensible a gases

Para la medida, se alcaliniza la muestra, de forma que se consigue la formación del gas NH_3 a partir del ion NH_4^+ presente. Este gas NH_3 disuelto puede atravesar ahora la membrana permeable a gases, y equilibrarse en la solución interna. El gas NH_3 debido a sus propiedades de base, alcaliniza la disolución de recogida, fenómeno que es detectado por el electrodo de vidrio interno. De esta manera se logra una respuesta que está relacionada con la actividad amoniacal inicial en la muestra.

Con este mismo principio es posible la detección de otras especies que tengan una forma gaseosa con propiedades ácido-base, como pueden ser el CO_2 y SO_2 . También es posible utilizar electrodos internos de diferente naturaleza, según la aplicación final buscada. Algunas de estas aplicaciones se han resumido en la tabla 6.

Tabla 6. Algunos ejemplos de electrodos sensibles a gases.

Electrodos sensibles a gases (configuración Severinghaus)		
Sensible al gas	Reacción interna	Electrodo interno
CO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	pH
SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH
NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+$	Ag_2S
HCN	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	Ag/Ag^+

Cabe mencionar también a los **electrodos de substrato enzimático** que son otro ejemplo de ESI compuesto, ya que utilizan dos membranas, la selectiva a iones y una adicional selectiva a moléculas, de naturaleza enzimática. Es posible transformar el sensor potenciométrico de iones en un sensor de moléculas, aportando la selectividad de una enzima para el reconocimiento del analito. Normalmente, una enzima no será un buen elemento electroactivo potenciométrico, es decir no actúa como portador. La manera de acoplar los dos principios es combinando la reacción enzimática con la detección potenciométrica, en un dispositivo compuesto, o en etapas. En este diseño se determina un analito, que es un substrato enzimático, el cual reacciona con la enzima en una primera etapa, y, en una segunda, los productos de la reacción enzimática son detectados gracias al uso.

2.3.2 Sensores electroquímicos potenciométricos basados en ISFET

Los fenómenos que explican el funcionamiento de los ISFETs son complejos ya que intervienen procesos muy variados tanto físico como químicos. El funcionamiento de estos sensores está relacionado con la teoría de los centros activos (50) que, en combinación con la teoría de efecto campo de la estructura EOS (Electrolito – Oxido-Semiconductor), explica los mecanismos de respuesta de los ISFETs (51).

La teoría de los centros activos consiste en suponer que solo en ciertas irregularidades de la superficie ocurre la reacción química. A esas irregularidades se les llama centros activos y ahí se forman fuertes enlaces con las moléculas según los mecanismos de adsorción que estudiaremos más tarde. El conjunto de ecuaciones que describen los parámetros de un MOSFET se encuentran deducidas en la bibliografía estándar sobre dispositivos semiconductores [3]. La corriente fuente-drenador en la zona lineal (antes de la saturación) está dada por (15):

$$I_{DS} = \frac{C_{OX} \mu W}{L} [(V_{GS} - V_{Th}) - 0.5 V_{DS}] V_{DS} \quad (15)$$

Válida para $V_{DS} < (V_{GS} - V_{Th})$ donde C_{ox} es la capacitancia de la capa de óxido cuyas dimensiones son W y L ; μ es la movilidad de los portadores minoritarios en el canal de inversión; y V_{Th} es el voltaje umbral, que se define como el mínimo potencial que forma un canal de inversión con los portadores minoritarios y a partir del cual se establece la corriente I_{DS} , su valor es (16):

$$V_{Th} = V_{FB} + 2\phi_B - (Q_i + Q_D) / C_{OX} \quad (16)$$

Donde Q_i es la carga en la zona de inversión, Q_D es la carga en la zona de agotamiento. Φ_B se origina por la separación entre la energía de Fermi intrínseca E_i y su desplazamiento como consecuencia del dopaje E_F . N_A y n_i representan las densidades de aceptores y de portadores intrínsecos respectivamente y q la carga elemental y esta dado por (17).

$$\Phi_B = E_i - E_F = \frac{kT}{q} \ln (N_A/n_i) \quad (17)$$

El potencial de banda plana V_{FB} es uno de los parámetros más importantes que definen la juntura entre las fases metal-óxido-semiconductor. Físicamente describe la condición en la cual no hay distribución de carga en el "gate" y por lo tanto no hay campo eléctrico polarizante. Su valor está en función de la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor representados por F_M y F_S respectivamente,

$$V_{FB} = (\Phi_M - \Phi_S)/q - (Q_i + Q_D)/C_{ox} \quad (18)$$

En el caso del semiconductor, la función trabajo involucra la afinidad electrónica χ además de los parámetros conocidos.

$$\Phi_S = \chi + (E_c - E_i)/2q + \frac{kT}{q} \ln (N_A/n_i) \quad (19)$$

Las ecuaciones (15) a (19) son válidas para el MOSFET. Sin embargo para el ISFET existe una diferencia fundamental en cuanto a su estructura física. En lugar del metal, el ISFET expone el óxido al contacto directo con un electrolito, como se observa en la figura 8. La polarización se hace a través de un electrodo de referencia y la distribución de campo eléctrico que originan los potenciales de polarización son de diferente naturaleza que F_M , teniendo en cuenta esta modificación, el voltaje de banda plana está dado por,

$$V_{FB} = V_{ref} - \psi_0 - \chi_{sol} - (\Phi_S/q) - (Q_i + Q_D)/C_{ox} \quad (20)$$

Donde V_{ref} es el potencial generado en la interfase entre el electrodo de referencia y el electrolito, ψ_0 es el potencial generado en la interfase electrolito-óxido, χ_{sol} es el potencial originado por las moléculas polares del solvente en la superficie del dieléctrico.

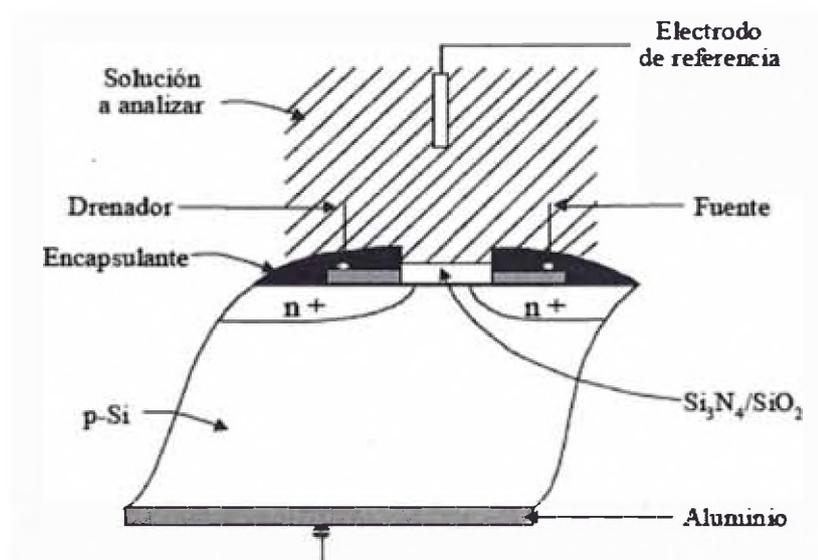


Figura 8. Esquema del ISFET

Los procesos que tienen lugar en la interfase dieléctrico-electrolito y su relación con la respuesta del dispositivo al variar el pH del medio son todavía objeto de estudio. Los modelos propuestos inicialmente consideraban que las distribuciones de carga y el potencial generado en la interfase óxido-electrolito eran consecuencias de procesos de difusión en analogía al comportamiento de los electrodos de vidrio. Según esto, al hidratarse el óxido de compuerta del ISFET, las especies iónicas del electrolito atravesaban al óxido hasta la superficie del semiconductor. Estudios posteriores [4] comprobaron que la respuesta de los ISFET's era mucho más rápida que la esperada según los procesos de difusión a través de un aislante, y además el espesor de la capa de óxido no influía en el tiempo de respuesta. Así mismo, para ISFET's con puertas de materiales con coeficientes de difusión menores que el del óxido de silicio la sensibilidad al pH observada era mayor. De acuerdo con la teoría de enlaces locales [5], existe una acumulación anisotrópica de iones en la interfase entre una superficie electroquímicamente activa y un electrolito (Figura 9). Según la teoría de Gouy – Chapman – Stern [6], debido a su carga y tamaño variable los iones forman una doble capa eléctrica definida por dos planos llamados a su vez plano interior de Helmholtz (PIH) y plano exterior de Helmholtz (PEH) cerca de la superficie seguida de una capa difusa de cargas más o menos móviles hacia el seno del electrolito.

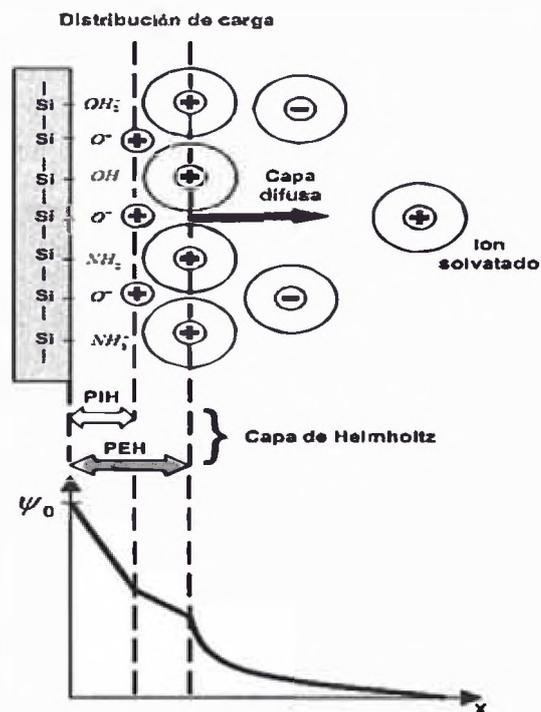
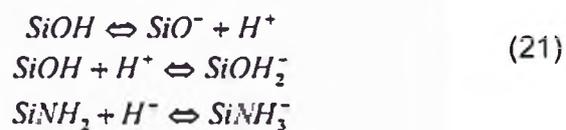


Figura 9. Distribución espacial de carga y potencial en la interfase nitruro de silicio/solución

Actualmente las técnicas de fabricación de películas delgadas permiten sustituir o añadir a la capa de óxido otros materiales aislantes cerámicos con superiores propiedades físico-químicas. En este trabajo el material aislante expuesto al medio es el nitruro de silicio. Para este tipo de material, los átomos de Si y N superficiales tienen la capacidad de hidrolizarse o liberar protones reversiblemente en función a la densidad de enlaces OH superficiales (sitios activos) y de la acidez del medio. Específicamente, los posibles enlaces superficiales para una capa de Si_3N_4 son:



El desarrollo de las ecuaciones termodinámicas de las reacciones anteriores lleva a una forma simple de la ecuación del potencial de interfase en función del pH la cual indica una relación lineal para un amplio rango de pH, es decir se cumple que,

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \text{pH}} = \alpha
 \tag{22}$$

Donde a está determinada tanto por la temperatura como por la densidad y tipo de sitios activos que son capaces de hidrolizarse.

2.3.2.1 Aplicaciones de los sensores potenciométricos

En la tabla 7 se presenta algunas aplicaciones consolidadas de los sensores potenciométricos en la obtención de información química.

Tabla 7. Aplicaciones consolidadas de los sensores potenciométricos

Procesos que utilizan sensores potenciométricos	
Campo de aplicación	Determinación
Fundamental	Constantes de estabilidad Estudios cinéticos de procesos enzimáticos
Industrial	Control de biorreactores Análisis farmacéutico Plantas potabilizadoras de agua
Ambiental	Monitorización de lluvia ácida Análisis de efluentes Nutrientes en aguas superficiales Contaminantes específicos en agua residual Análisis de suelos
Clínico	Análisis de electrolitos en sangre Análisis de CO_2

2.3.3 Sensores amperométricos

La bibliografía especializada refiere a electrodos sólidos de materiales conductores relativamente inertes, como es el caso del platino, oro y carbono, en contacto con una solución de electrolito electroactivo, operando en modo amperométrico, es decir, midiendo la intensidad de corriente que fluye en una celda electroquímica ("circuito cerrado"), mientras el electrodo de trabajo se mantiene a un potencial fijo aplicado mediante una fuerza externa. Estos sensores están diseñados para medir la corriente generada por una reacción electroquímica a un voltaje constante. Existen pocas aplicaciones prácticas ya que son pocas las enzimas capaces de intervenir en reacciones redox, por lo que se necesitan marcadores electroquímicamente activos. Los electrodos de oxígeno y de H_2O_2 son los más utilizados. Un sistema novedoso consiste en la utilización de un polímero con propiedades de óxido-reducción [PVP-Os(bipiridil) 2Cl] ;el cual es co-inmovilizado con anticuerpos específicos. Si bien estos sensores presentan la desventaja de tener un funcionamiento indirecto, cuentan con una excelente sensibilidad. Esto se debe a la relación lineal con la concentración del analito, comparado con la relación logarítmica utilizada en los sistemas potenciométricos.

2.3.3.1 Electroodos modificados químicamente

Durante el periodo comprendido entre la invención por Heyrovsky, en 1922, de la técnica de polarografía DC y hasta el final de los años 60 y principios de los 70, los métodos voltamperométricos de análisis sufrieron un continuo desarrollo, pero fueron siendo gradualmente desplazados en las aplicaciones de rutina por otros métodos analíticos más sensibles y selectivos. No obstante, a partir de los años 70 se produjo un nuevo impulso en la aplicación de los métodos voltamperométricos lo que se debe, según A.J. Bard [1], a: "El renacimiento del interés en los métodos electroanalíticos en los 70 puede atribuirse a una serie de factores. Las mejoras y simplificaciones en el diseño de la instrumentación con el desarrollo de los conductores en estado sólido y los amplificadores, proporcionan instrumentos electroquímicos comerciales versátiles para técnicas tales como polarografía de impulsos y métodos de redisolución. Los avances en la teoría electroanalítica, basados en el trabajo inicial de Heyrovsky y sus colaboradores, pero ampliada por la aplicación de métodos numéricos y simulaciones digitales, proporcionan un sólido fundamento y una guía para el desarrollo de estos métodos. El interés en la determinación de bajos niveles de concentración de metales y de materiales orgánicos, y especialmente, el deseo de determinar la forma real de la sustancia de interés en la muestra, por ejemplo, en análisis medioambiental, da lugar a un mayor campo de aplicaciones. Además, una creciente apreciación del potencial de los métodos electroquímicos como complemento de las técnicas espectroscópicas ha aumentado significativamente el uso de dichos métodos, como es el caso de la voltamperometría cíclica, en investigaciones químicas orgánicas e inorgánicas". Una característica atractiva del análisis voltamperométrico moderno es la alta sensibilidad y eficacia que puede obtenerse con instrumentación de bajo precio.

Debido a que la mayor parte de estos métodos, como es bien conocido, se basan en la medida de la corriente que fluye a través de un electrodo después de una perturbación del potencial, el electrodo puede ser considerado como el corazón del experimento. Consecuentemente, debe dedicarse especial atención a su fabricación y mantenimiento.

Hasta hace pocos años el desarrollo del análisis voltamperométrico estaba limitado por los materiales electroquímicos disponibles, dado que sólo era posible utilizar el electrodo de gotas de mercurio, un metal o el electrodo de carbono.

Los electrodos de pasta de carbono y de película de mercurio significan el comienzo de una nueva era en electroanálisis y pueden considerarse como precursores de los electrodos de superficie modificada. Utilizando un electrodo modificado se intenta ejercer un mayor control sobre sus características e influir no sólo en el potencial aplicado sino también en la reactividad superficial, pudiendo preseleccionar o anticipar la respuesta del electrodo modificado hacia especies externas.

Así, el material modificador se elige de tal manera que sea o bien selectivo (e incluso específico) a un analito en particular, o bien capaz de mediar reacciones redox que son lentas, o incluso imposibles, sobre el electrodo sin modificar. De esta forma, los procesos redox que ocurren entre el electrodo y el analito en disolución están fuertemente influidos por las características del modificador empleado. La gama de especies modificadoras utilizadas es muy amplia, variando desde depósitos metálicos o capas de óxidos metálicos, hasta el uso de materiales orgánicos, enzimas o polímeros.

La capa de modificador debe permitir la comunicación electroquímica entre el material del electrodo y la disolución que contiene el analito, lo cual se asegura normalmente gracias a la presencia de un grupo electro activo en dicha capa modificadora o, en algunos casos, mediante el empleo de polímeros conductores. La unión de estos centros mediadores al material base del electrodo puede conseguirse de muy diversas formas tanto físicas como químicas.

Los métodos más importantes utilizados para la modificación de superficies electrónicas pueden esquematizarse de la siguiente manera (ver tabla 8)

Tabla 8. Métodos más importantes utilizados para modificación de superficies.

Fijación Covalente	Silanización	
	Unión directa	
Adsorción	Electroadsorción	
	Adsorción directa no específica	
Recubrimientos Poliméricos	A partir del polímero formado previamente	
	A partir del monómero	Por métodos no electroquímicos
		Polimerización iniciada electro o foto químicamente
		Preparación electroquímica de polímeros conductores

Como ocurre con cualquier otro tipo de sensor, la aplicación con éxito de los electrodos modificados con fines analíticos depende principalmente de su capacidad para transducir la identidad o la concentración de analito con las siguientes propiedades: estabilidad,

reproducibilidad, respuesta bien definida y bien comprendida, posibilidad de observar el parámetro de interés en un elevado intervalo de concentración y ausencia de interferencias.

Las principales aplicaciones de los electrodos modificados en el área del electroanálisis son: pre concentración, electro catálisis y eliminación de Interferencias.

2.3.3.2 Preconcentración

La preconcentración empleando electrodos modificados químicamente presenta una cierta analogía formal con el análisis de trazas mediante la técnica electroquímica de adsorción-redisolución (stripping). Las especies de interés se acumulan, a partir de una disolución diluida, sobre la superficie del electrodo y, a continuación, se oxidan o reducen aplicando un barrido de potencial. Sin embargo, la "química" de la pre concentración depende del tipo de modificador utilizado y de la técnica de inmovilización empleada. Puede deberse simplemente a un proceso físico de adsorción o puede producirse por intercambio iónico si el modificador es, por ejemplo, una resma como la Amberlita LA2 [2], o por formación de complejos o compuestos de coordinación estables cuando se emplean como modificadores sustancias tales como dimetilgloxima, para la determinación de trazas de Ni (II) [3,4],o 2,2'-bipiridina, en la determinación de Fe(II) [5].

Por otro lado, la posibilidad de efectuar la detección amperométrica de un analito de interés depende de la reacción redox que sufra dicha especie. Sin embargo, con frecuencia, las cinéticas electródicas hacen que tales procesos ocurran a potenciales mucho más positivos o negativos que lo predicho por la termodinámica. La modificación de la superficie de una manera adecuada puede reducir o incluso eliminar esos sobre potenciales o desplazar el potencial redox a un valor al que pueda determinarse la especie de interés sin interferencias. Además de este desplazamiento en el potencial formal operacional, la reacción redox a menudo se produce a una velocidad mayor que la obtenida sobre el electrodo sin modificar.

2.3.3.3 Electrocatálisis

La naturaleza del soporte al cual está enlazado el centro catalítico puede variar desde matrices poliméricas hasta metales, grafito o pasta de carbono. En cuanto a los mediadores redox existe una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos utilizados con este fin. A este respecto, cabe destacar la revisión realizada por Wring y Hart [6] sobre la determinación de compuestos de importancia biológica utilizando electrodos de carbono modificados con especies mediadoras orgánicas e inorgánicas (compuestos organometalicos), la de Kulesza y col. [7] que se centra principalmente en el empleo de películas inorgánicas de ftalocianinas, porfirinas y zeolitas, entre otras, la de Labuda [8] sobre las aplicaciones analíticas de la electrocatálisis con electrodos modificados en métodos voltamperométricos y cromatográficos y la más reciente, de Lyons [9], sobre el

desarrollo de materiales poliméricos que pueden utilizarse como electrocatalizadores y como sensores amperométricos.

2.3.3.4 Eliminación de interferencias

Por último, muchas veces se desea evitar el contacto entre el electrodo y determinadas especies que pueden encontrarse en la disolución de la muestra, bien porque se adsorban o bien porque sean electroactivas (interferentes) pero, a la vez, permitir el transporte de las especies deseadas hasta la superficie del electrodo. Con este propósito, se han empleado diversos tipos de películas poliméricas que eliminan dichas interferencias bien por su tamaño molecular [10], o por efectos de exclusión de carga [11,12]. Otros ejemplos de aplicaciones de este tipo se encuentran recogidas en la revisión de Wang sobre el empleo de electrodos modificados como sensores electroquímicos [13].

Estas tres formas de utilizar analíticamente los electrodos modificados, preconcentración, electrocatálisis y eliminación de interferencias, no son áreas aisladas sino que a menudo es posible aplicar; mediante una modificación apropiada, varias de ellas simultáneamente, es decir, puede diseñarse por ejemplo, un electrodo que combine la preconcentración con la eliminación de interferencias, o con la electrocatálisis. En los últimos años han aparecido en la bibliografía diversas revisiones generales acerca de los electrodos modificados químicamente [14-24]. Cabe destacar las de Murray [14], Wallace [15] y Dong y col. [16], además de los trabajos de Wang [25], Baldwin y col. [26] y Wang y col. [27] sobre la aplicación de los electrodos modificados como detectores en cromatografía líquida y/o inyección en flujo. Sobre este último aspecto pueden citarse otros dos trabajos de menor relevancia [28,29].

2.3.4 Biosensores Electroquímicos

Los biosensores son pequeños dispositivos analíticos que combinan un transductor con una sustancia activa biológicamente, de forma que la reacción química de reconocimiento molecular del segundo se traduce en una señal eléctrica del primero, siendo dicha señal proporcional a la concentración de la especie o especies químicas que se quieran detectar (Turner, 1987). Las principales especies activas biológicamente suelen ser: enzimas, bacterias, anticuerpos, etc. Las sustancias que se pueden determinar por estos dispositivos son: azúcares, aminoácidos, lípidos, alcoholes, etc, con una alta sensibilidad y selectividad. Por todo esto, se puede decir que sus campos de aplicación son numerosos, pero tienen como grave inconveniente la limitada estabilidad de las biosustancias en un ambiente diferente al suyo natural.

2.3.4.1 Biosensores basados en enzimas

La transducción electroquímica es muy indicada para el desarrollo de biosensores enzimáticos, ya que se acopla muy bien con los biocatalizadores. La mejor integración se consigue con transductores amperométricos y enzimas que catalizan reacciones redox. No nos debe extrañar, pues, que la mayoría de implementaciones comerciales actuales de dispositivos biosensores se basen en esta forma de transducción. En la tabla 9 se resume las ventajas principales de la utilización de estos materiales como elementos de reconocimiento molecular en el desarrollo de biosensores y, en particular, de los de tipo electroquímico.

Tabla 9. Propiedades de las enzimas como elemento de biorreconocimiento en el desarrollo de biosensores electroquímicos.

Propiedades de las enzimas en los biosensores
Alta selectividad para un sustrato (o familias de sustratos).
Mecanismo de acción bien caracterizado.
Mecanismo catalítico rápido y sensible, amplificador de la señal.
Posibilidad de integración a distintos modos de transducción.
Posibilidad de transducción directa y continua.
Disponibilidad de materiales enzimáticos de distinta clase, origen, actividad y estabilidad.
Posibilidad de determinar grupos de sustancias mediante enzimas selectivas a dichos grupo o mediante la inhibición enzimática que producen determinados grupos sobre algunas enzimas.
Procedimientos de inmovilización bien establecidos.
Reutilizables
Precio moderado
Producción masiva

2.3.4.2 Biosensores potenciométricos

Este tipo de biosensor, generalmente integra material enzimático con electrodos selectivos de iones potenciométricos de gases. Las enzimas utilizadas, hidrolasas o de otro tipo, producen productos de reacción idóneos para ser detectados con este tipo de electrodos; es decir, H^+ , NH_4^+ , NH_3^+ , CO_2 , CN^- , etc.

La figura 10, ilustra el mecanismo de respuesta de un biosensor de esta clase. A causa de la cinética enzimática sobre la respuesta termodinámica del electrodo interno potenciométrico, la sensibilidad de estos dispositivos no sigue la ley de Nernst. Además, hay que tener en cuenta la capacidad amortiguadora del medio de trabajo, que compite con el equilibrio ácido-base del producto detectado y que también modula la actividad enzimática,

interviniendo ambos aspectos en el intervalo de respuesta. Normalmente las curvas de calibrado tienen una forma sigmoideal.

Como todos los biosensores electroquímicos, los biosensores potenciométricos son de coste moderado. Además, hay que tener en cuenta que el aparato de medida (pH/mV metro) está presente en todos los laboratorios. Con respecto a los biosensores amperométricos, que se detallara a continuación, los de tipo potenciométricos presentan un perfil muy bajo de interferencias, gracias a la selectividad del sensor interno. El inconveniente que presentan fácilmente deducible de la observación de la figura 10 es su dilatado tiempo de respuesta, de varios minutos.

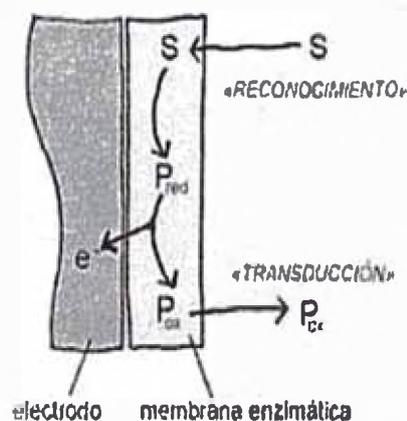


Figura 10. Mecanismo de respuesta de un biosensor enzimático basado en un electrodo potenciométricos de gases. 1) El sustrato (S) es transportado (por convección) a la superficie sensora. 2) S difunde a través de la membrana permselectiva hacia la membrana enzimática (la enzima esta retenida por una membrana permselectiva). 3) S reacciona con un sitio activo de la enzima. 4) parte del producto (P) de la reacción, que es gaseoso, difunde hacia la membrana selectiva de iones, a través de la membrana permeable a gases. 5) P genera un potencial de membrana, y 6) P difunde a la solución a través de la membrana permselectiva. la respuesta de potencial es estacionaria, en la práctica controlada por la difusión de S, y depende pseudonernstianamente de la concentración de S en la solución.

Cabe destacar que en algunos casos, dependiendo del tipo de reacción catalizada, existen distintas alternativas de sensores potenciométricos internos. Este es el caso del biosensor de urea, cuya reacción en la membrana sensora es (23):



2.3.4.3 Biosensores amperometricos

La primera publicación científica sobre un biosensor amperometricos se remonta a 1962, por Clark y Lions, para la determinación de glucosa en sangre [30]. Desde entonces, estos dispositivos, especialmente los utilizados para la determinación de glucosa, han sido de los más estudiados [31].

Los biosensores combinan la elevada selectividad de los enzimas con la simplicidad de los transductores amperometricos. En la figura 11 se muestra el funcionamiento básico de este tipo de dispositivos. El analito difunde, primero a través de la solución (i) y después a través de la membrana (ii) (en el caso de existir), hasta entrar en contacto con el centro activo del enzima, donde reacciona generando un producto, generalmente con propiedades redox (iii). Éste es oxidado o reducido sobre el electrodo (iv), generando un producto que difunde de nuevo a la solución (v) [32].

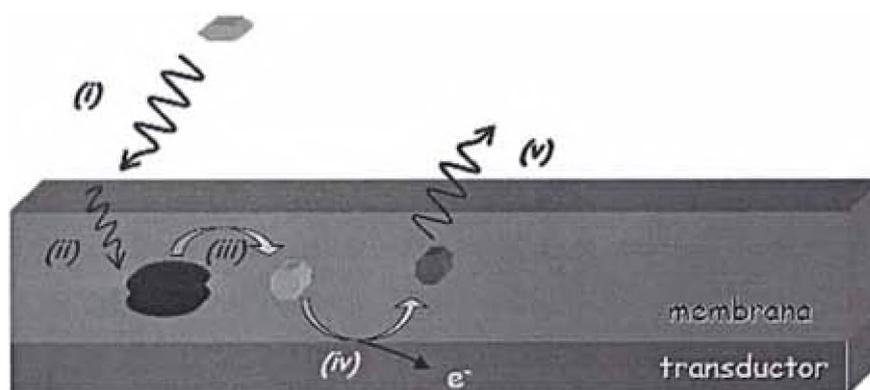


Figura 11 Esquema de un biosensor de glucosa. (i) Difusión del analito y del cofactor al interior de la membrana; (ii) reacción enzimática; (iii) difusión de los productos hacia el electrodo y fuera de la membrana; (iv) reacción electroquímica; (v) difusión de los productos de la reacción electroquímica hacia la muestra.

La intensidad recogida es proporcional a la concentración del analito según la ley de Faraday (24) estando limitada por los pasos (i) (ii) (iii).

$$I = (NFAD_0 / \delta) C_0 \quad (24)$$

Donde A es el área del electrodo de trabajo, D_0 y C_0 son el coeficiente de difusión y la concentración del analito, F es la constante de Faraday (96500 Cmol^{-1}) y δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst.

La reacción electroquímica suele ser mucho más rápida que la enzimática, por tanto no se puede considerar un paso limitante del mecanismo global.

Se han desarrollado diferentes métodos para la transferencia de electrones entre el enzima y el transductor amperométrico, lo que permite diferenciar tres generaciones de biosensores amperométricos (Figura 12).

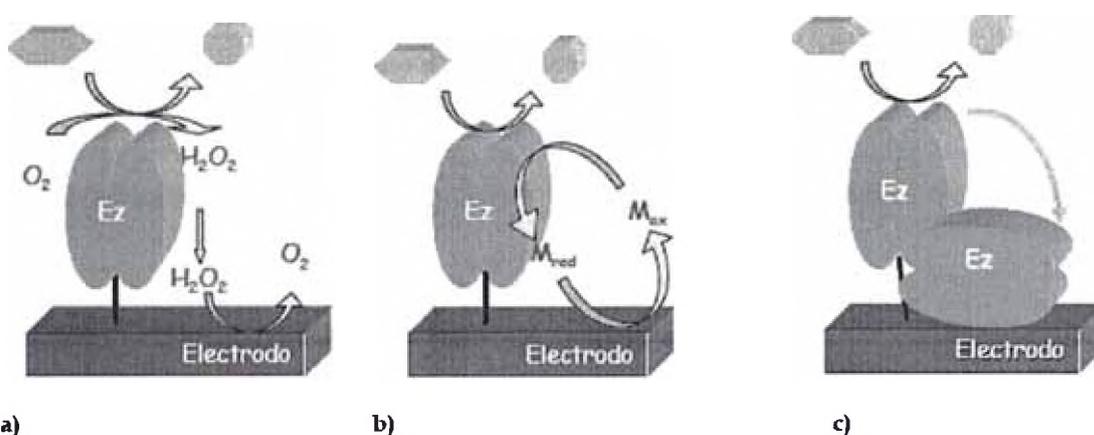


Figura 12. Esquema de las tres generaciones de biosensores basados en oxireductasas. a) Primera,(b)Segunda y (c) Tercera generación.

2.3.4.3.1 Primera generación de biosensores amperométricos

Están basados en la medida de uno de los productos o del cofactor de la reacción enzimática. Por tanto, es necesario que la sustancia analizada tenga propiedades electroquímicas.

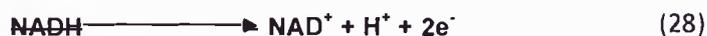
El electrodo de Clark pertenece a este grupo. Consiste en una membrana, compuesta por Glucosa oxidasa (GOx), inmovilizada sobre un electrodo que determina las variaciones de oxígeno en el medio. La concentración de glucosa presente en el medio es cuantificada mediante la reducción del oxígeno en el cátodo de platino a -700 mV, de acuerdo con el siguiente mecanismo (25) y (26),



En 1973, Guilbault y Lubrano [33], desarrollaron un nuevo tipo de biosensor de primera generación basado en la oxidación del agua oxigenada generada por la reacción enzimática (27),



En el caso de biosensores basados en deshidrogenasas, enzimas que facilitan el paso de protones de una especie a otra; es necesaria la presencia del cofactor nicotamida adenín dinucleótido (NAD⁺). El seguimiento de la reacción catalítica se realiza mediante la oxidación de NADH (28).



El inconveniente de estos cofactores es la necesidad de aplicar sobrepotenciales muy altos, que pueden oxidar o reducir a su vez otros analitos que haya en el medio (interferentes). Además, en este tipo de reacciones se dan procesos de polimerización de los productos de reacción, que suelen pasivar la superficie del electrodo. Todo esto condujo a la utilización de mediadores, lo que dio paso a la segunda generación de biosensores amperométricos [34,35].

2.3.4.3.2 Segunda generación de biosensores amperométricos

La segunda generación de biosensores incorpora un mediador que se encarga de la transferencia electrónica entre el centro activo del enzima y la superficie del electrodo.

El mediador debe reaccionar de manera rápida con el centro activo, minimizando así la competición con el cofactor natural del enzima [31]. Es necesario también que tenga buenas propiedades electroquímicas, por ejemplo un potencial redox próximo a cero, con lo que se consiguen eliminar las reacciones redox de posibles interferentes [36].

Los mediadores más utilizados, libres en disolución o inmovilizados junto con los enzimas, son entre otros el par ferri/ferrocianuro, 1,4-benzoquinona, derivados del ferroceno, TTF, TCNQ, Meldola's blue y azul de metileno [32].

El primer biosensor de segunda generación data de 1984, fue desarrollado por Cass y Davis, con ferroceno como mediador [37].

2.3.4.3.3 Tercera generación de biosensores amperometricos

Aquí, la transferencia electrónica entre el centro activo del enzima y la superficie del electrodo se realiza de forma directa (Figura: 12(c)). Este tipo de biosensores muestra una mayor selectividad, puesto que trabajan a potenciales muy próximos a los intrínsecos del enzima, quedando menos expuestos a posibles interferentes [38]. En los últimos años se han desarrollado diferentes trabajos basados en este tipo de transferencia electrónica [39-40].

Una de las mayores dificultades en la construcción de este tipo de biosensores es como optimizar la transferencia electrónica entre el centro activo del enzima y la superficie del electrodo. La gran mayoría de enzimas tiene el centro activo en su interior y hace imposible un contacto directo entre éste y la superficie del transductor. Uno de los enzimas más viables para su utilización en este tipo de biosensores es la Horse Radish Peroxidasa (HRP), ya que su centro activo no está en el interior [41, 42].

2.3.5 Aplicaciones de los Biosensores en la actualidad

En la tabla 9 se detallas la utilización de los biosensores en diversos campos y crecimiento anual de usos

Tabla 9.Utilizacion de los biosensores en diversos campos y crecimiento anual de uso en ellos

Campo	Porcion de mercado (%)	Tasa de crecimiento anual (%)
Diagnostico clínico	53	25
Control de procesos industriales	11	50
Instrumental medico	11	30
Veterinaria/Agrícola	8	60
Defensa	6	45
Medio Ambiente	5	35
Investigación	3	50
Robótica	2	30
otros	1	30

CAPÍTULO III

3. APLICACIONES DE SENSORES EN LA ACTUALIDAD

3.1 Sensor de SnO₂ dopado con ceria, el cual aumenta la selectividad para el etanol en aire húmedo [73].

3.1.1 INTRODUCCION

Sensores de gases de SnO₂ se utilizan ampliamente para la detección de gases combustibles y contaminantes. Sus ventajas son debido a su bajo costo, diseño simple y de baja temperatura de trabajo, por lo tanto de baja potencia de calefacción adecuado para el desempeño [44]. El óxido de estaño es un material de tipo n que a las temperaturas típicas de trabajo, es decir, 200 a 450 °C, su resistencia aumenta debido a la adsorción de oxígeno en fase gaseosa en la forma de las especies de oxígeno como el anión O₂⁻ o O⁻ que a su vez crea un electrón empobrecido en la zona. Por lo tanto, la reducción de los gases como el metano, el monóxido de carbono y el etanol puede reaccionar con estas especies de oxígeno y crear vacantes de oxígeno que a su vez dan lugar a una disminución de la sensibilidad.

Sin embargo, la selectividad a los gases en particular y la estabilidad de los sensores son dos de los principales retos que deben abordarse adecuadamente. Las mejoras en la sensibilidad y la selectividad se puede observar por diferentes técnicas como el uso de filtros físicos y químicos [44], un método de preparación adecuada y su sucesor al tratamiento térmico. Agregar dopantes adecuados para SnO₂ ha demostrado afectar la sensibilidad y la selectividad. Por ejemplo, cerio se ha utilizado para mejorar la sensibilidad y la selectividad en etanol [43] y de monóxido de carbono [45]. Adición de 2.0% en peso de CeO₂ a SnO₂ ha mejorado considerablemente la sensibilidad y la selectividad del sensor hacia el etanol en presencia de CO, GLP y gases de CH₄ [43]. La selectividad máxima de etanol se observó en 300 ° C, el cual es la temperatura de funcionamiento del sensor. Sensores de etanol tienen amplias aplicaciones así como en alcoholímetros, en la elaboración del vino, los procesos médicos y la industria alimentaria. En un estudio anterior, muestran como un sensor de SnO₂ dopada al 2% en peso con ceria fue selectivo para el etanol en la presencia de CO, CH₄ y el GLP. Sin embargo, el estudio no tuvo en cuenta el efecto de la humedad del ambiente en el rendimiento de los sensores. Para la mayoría de las aplicaciones reales, los sensores son expuestos a la humedad de la atmósfera, por lo tanto, la investigación de su efecto era muy necesaria. Por otra parte, parecía que la alta sensibilidad del sensor al etanol podrían ser atribuidos a la presencia de **grupos hidroxilo** que también están presentes en el caso de la humedad de la atmósfera [46].

En este estudio, la humedad relativa se cambia de 0 a 80% para las diferentes temperaturas del medio ambiente que van 30, 40 y 50 °C y la respuesta del sensor es investigado en un rango de temperatura de 250 a 450 °C.

3.1.2 Procedimiento Experimental

El peso de 2.0. % de polvo de CeO₂/SnO₂ fue preparado por el método sol-gel. Los detalles se han reportado en otras investigaciones [43]. El polvo fue calcinado a 600 °C y se aplica sobre los tubos de aluminio previamente puestos contactos de oro con el espaciado de 1,5 mm. El sensor se coloca en un soporte de vidrio que se sumerge en un baño de sales, la temperatura de los cuales podría ser controlada con precisión por un controlador de temperatura PID. El sensor se conectó a un circuito eléctrico con electrodos de platino. La medición eléctrica se efectuó mediante un voltaje aplicado de 4.00V. en una resistencia conocida en serie con el sensor. El voltaje a través del sensor se leyó utilizando un convertidor A / D y los datos se transfieren al ordenador para su posterior procesamiento. Este sistema fue a una precisión de ± 1.0mV. La respuesta del sensor se midió a diferentes temperaturas, en presencia de etanol de 200 ppm, 250 ppm de monóxido de carbono y 1000 ppm de CH₄ de en el aire con diferentes niveles de relación humedad. La **figura 13** muestra el esquema de la estación de prueba. Para preparar un nivel controlado de humedad, se empleó un sistema que se describe de la siguiente manera. Un flujo de aire medido se probó a través de un burbujeo de agua en un baño de agua, temperatura que podría ser monitoreado y controlado por PID. El burbujeo fue suficiente para garantizar la saturación de la corriente de aire con agua a la temperatura del baño. Esta corriente, es decir, el **flujo de aire** flujo (2) de la figura. 13, se mezcló con otro flujo de aire seco que contiene 1000 ppm de etanol, 5000 ppm de metano o 1250 ppm de monóxido de carbono. La humedad relativa de la mezcla se ajustó al nivel deseado por un tercer flujo de aire seco, es decir, el aire (1). Por lo tanto, la corriente pasó el sensor contenía 200 ppm de etanol, metano 1000 ppm o 250 ppm de monóxido de carbono. Para impedir la condensación de la mezcla húmeda, el tubo de conexión de la toma del burbujeo a la entrada del sostenedor de cristal (cámara) se celebró en la temperatura del burbujeador por una cinta de calentamiento, la temperatura de la cual era controlada por un PID (ver Fig.13). La humedad relativa fue cambiado de 0 a 80% para los diferentes temperaturas ambiente de 30, 40 y 50 °C.

La humedad relativa del aire se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ HR} = P_{\text{vapor}} / P_{\text{sat}} \times 100$$

donde

P_{vapor} = presión parcial del vapor de agua en el aire, y

P_{sat} = presión parcial del vapor de agua en el aire si el aire se saturado a una temperatura dada.

La respuesta del sensor se define aquí como la resistencia del sensor en aire seco (R_a), dividido por que, en presencia del aire que contiene componentes diferentes, incluyendo el vapor de agua (R_g). Repetimos la medición de la respuesta del sensor en varias condiciones. Se dieron cuenta de que las mediciones en cada condición fueron reproducibles dentro de $\pm 5\%$.

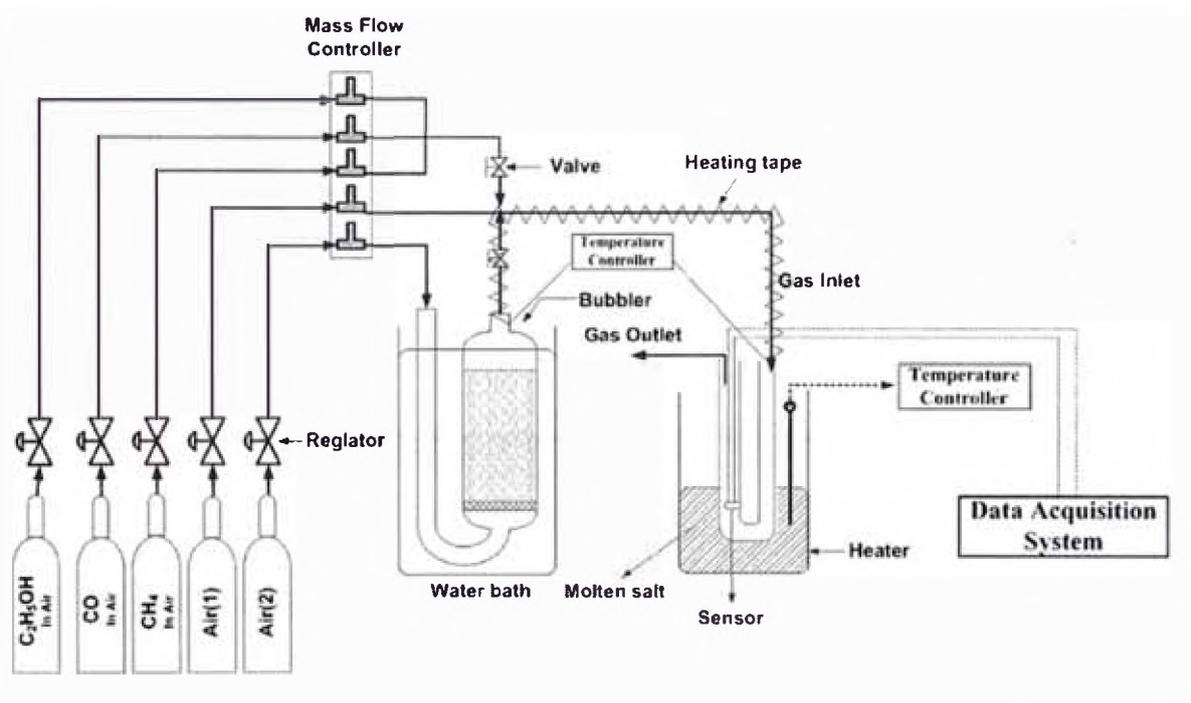


Fig. 13. Esquema de la estación de prueba

3.1.3. Resultados y discusión

La figura 14 muestra la respuesta del sensor a distintas temperaturas para el aire a un 80% de humedad relativa a diferentes temperaturas ambientales de 30, 40 y 50 °C. Como se observa a 250 °C, la respuesta del sensor es de 9 a 80% de aire húmedo a 30 y 40 °C, mientras que alcanza cerca de 18,5 a 50 °C de aire húmedo. A medida que la temperatura del sensor aumenta, alrededor de 4 a 450 °C. La influencia del vapor de agua sobre la resistencia

de sensores de SnO_2 basado ha sido investigada por diferentes grupos de investigación [46,47] para los cuales se han propuesto diferentes mecanismos.

De acuerdo con un mecanismo que es aceptado en su mayoría, el vapor de agua aumenta la conductividad de la superficie del sensor [47]. El agua es adsorbida en dos formas: (a) la adsorción física de H_2O molecular, y (b) la adsorción química en forma de grupos hidroxilo.

Dependiendo de la temperatura de funcionamiento del sensor, a temperaturas más bajas, ocurre la quimisorción disociativa del H_2O y luego toman los lugares a temperaturas más altas, los grupos OH^- desorbidos [50,51]. Para SnO_2 puro, se inicia la desorción de cerca de $400^\circ C$ [50]. Parece que la adición de cerio provoca un cambio de temperatura de desorción de iones hidroxilo de la superficie a temperaturas más bajas, es decir, alrededor de $300^\circ C$. La desorción de los iones hidroxilo de la superficie provoca una disminución de la sensibilidad.

Por lo tanto, como se observa en la figura 14, la respuesta del sensor disminuye con la temperatura.

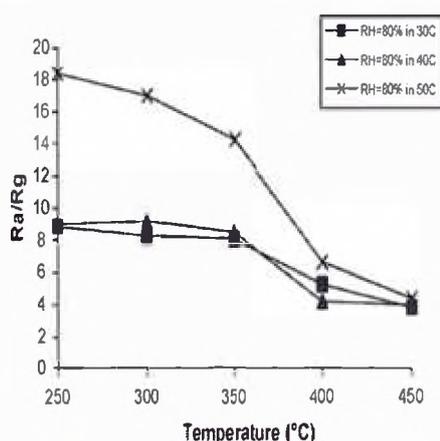


Figura14. Las variaciones de la respuesta con la humedad a diferentes temperaturas ambiente con temperatura de funcionamiento

La Figura15 presenta la respuesta del sensor a $50^\circ C$ de aire húmedo con diferentes humedades relativas que contiene 200 ppm de etanol con respecto a la temperatura de funcionamiento. El sensor muestra una máxima respuesta a $300^\circ C$ después de que la respuesta cae agudamente y se convierte en casi igual en todas las lecturas a la temperatura en el rango de 400 a $450^\circ C$. Es evidente en la figura 15 que la respuesta al aire seco que contiene 200 ppm de etanol es más alto que el de aire acondicionado-húmedo contenido de etanol en el rango de 250 a $300^\circ C$. En este rango de temperatura parece que el etanol y el agua compiten para ser absorbidos en la superficie del sensor. En la competencia por la adsorción, el vapor de agua es absorbido más en comparación con el etanol. Este caso es debido a una mayor volatilidad del etanol. Por otra parte, en este rango

de temperaturas, la respuesta del sensor de agua es mucho menos que al etanol. De este modo, el sensor muestra una mayor respuesta de etanol en aire seco.

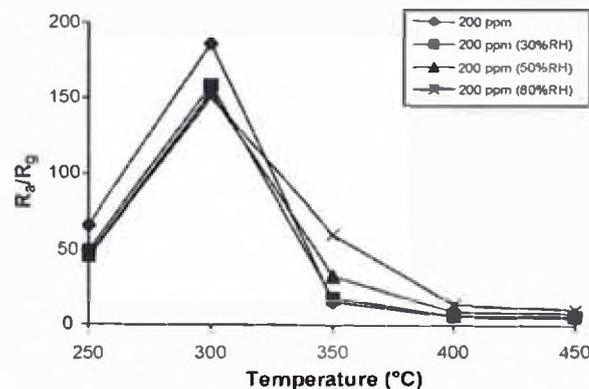


Figura 15. Sensor de respuesta a C_2H_5OH 200 ppm en 50 ° C del aire ambiente, con diferentes niveles de humedad en comparación con la temperatura de funcionamiento

La ceria es conocida por ser un catalizador de oxidación. A mayor temperatura, es decir, superior a 300 ° C, la ceria cataliza la oxidación de etanol y lo convierte en dióxido de carbono. Por lo tanto, a mayor temperatura, la presencia de etanol en forma de grupos hidroxilo adsorbidos y otras formas de especies de oxígeno como el O_2^- disminuye, que a su vez conduce a la menor respuesta en el orden de la respuesta del sensor en el agua.

La Figura16 muestra la respuesta a 250 ppm CO a 50 °C air a diferentes humedades relativas. La máxima respuesta se produce en alrededor de 350° C después de que una fuerte disminución de la respuesta se observa. La figura también indica que la respuesta al CO en aire seco es muy baja. Diferentes mecanismos de detección de CO en presencia del agua se ha sugerido [48,49]. De acuerdo con un mecanismo, CO y vapor de agua no compite por adsorción en la superficie. Ellos son adsorbidos en los diferentes sitios de adsorción [6]. Por lo tanto, la respuesta del sensor de CO aumenta en presencia de agua. Sin embargo, a altas temperaturas, en este caso superior a 350 °C, el grado de adsorción de agua disminuye por un lado y por otra parte, debido al efecto catalítico de la ceria como la oxidación catalítica. Moléculas de CO reaccionan con especies de oxígeno quimiadsorbidos en la superficie del óxido de cerio, que se cree que se presente como una fase de segregación [43], y se convierte en CO_2 , y deja la superficie. De hecho, el CO se quema en la superficie del cerio y es transformado por lo tanto en CO_2 sin causar señal eléctrica [52]. Ambos fenómenos conducen a una disminución en la respuesta a altas temperaturas (> 350 ° C) en comparación con las temperaturas más bajas.

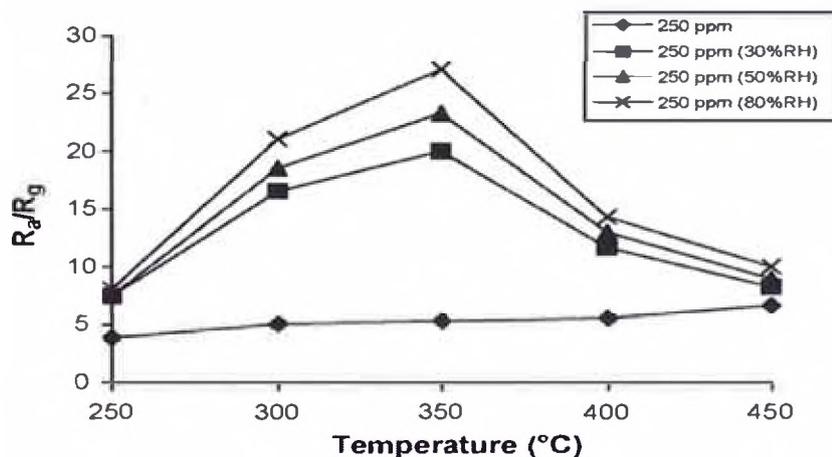


Figura 16. Sensor de respuesta al CO de 250 ppm en 50 °C del aire ambiente, con diferentes niveles de humedad en comparación con la temperatura de funcionamiento

En la **figura 17**, se presenta la respuesta del sensor a 1000 ppm de CH_4 en 50 °C del aire con diferentes niveles de humedad. El comportamiento es similar a la del CO. Una vez más la contribución de metano en la respuesta es bastante bajo en comparación con la del agua. La máxima respuesta está en alrededor de 350 °C después de que un fuerte descenso se observa, que se puede atribuir a la desorción de agua y de metano de la superficie. Cabe mencionar que, contrariamente para el caso de CO, en el 350 a 450 °C de temperatura el metano es poco probable que alcance su oxidación catalítica [53] y es más probable que ocurra su desorción de la superficie.

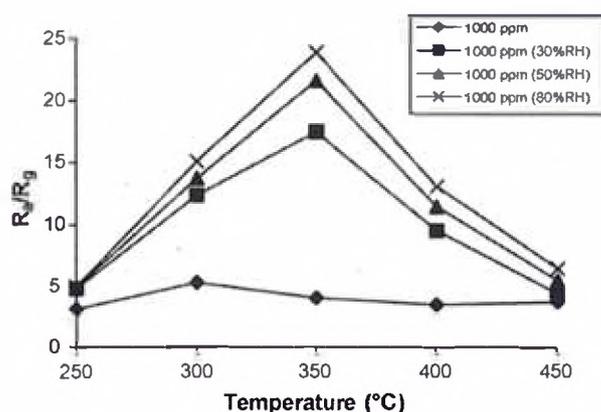


Figura 17. Sensor de respuesta a 1000 ppm de CH_4 a 50 °C del aire ambiente, con diferentes niveles de humedad en comparación con la temperatura de funcionamiento

La figura 18 ilustra la proporción de las respuestas a etanol y CO en diferentes niveles de humedad del aire a 50° C. Esta relación se considera que la selectividad del sensor para el

etanol en presencia de CO en aire húmedo. La selectividad máxima se produce a 300 ° C, que disminuye a mayor humedad relativa. Es interesante que la relación entre la selectividad es varios pliegues a 300 ° C para todos los niveles de humedad relativa del aire. De este modo, el sensor es muy selectivo a etanol en presencia de CO en aire húmedo.

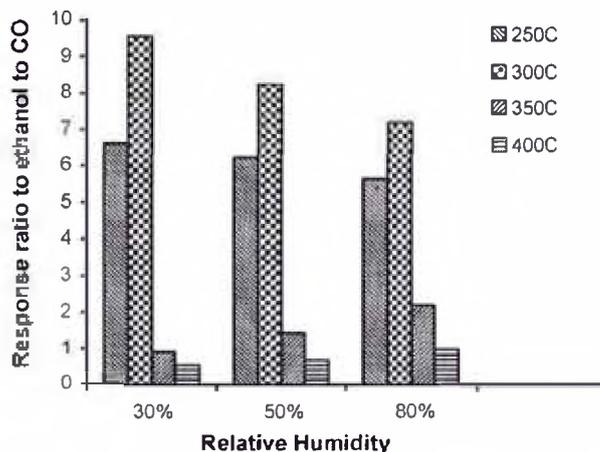


Figura18. Relación entre la respuesta a C_2H_5OH y CO a 50 °C de temperatura ambiente con una humedad relativa diferente.

La **Figura 19** representa la proporción de las respuestas a etanol y metano en diferentes niveles de humedad de 50 °C aire. Una vez más la selectividad máxima es de 300 ° C y disminuye a mayor porcentaje de humedad relativa. También en este caso el sensor muestra una buena selectividad al etanol en presencia de CH_4 en el aire húmedo.

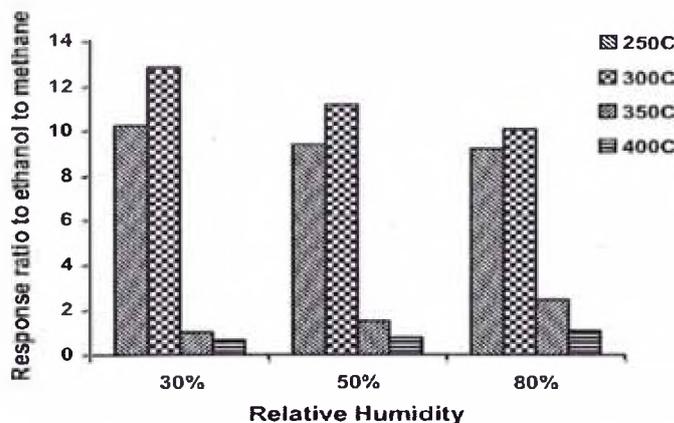


Figura 19. Relación entre las respuestas para C_2H_5OH y CH_4 a 50 °C de temperatura ambiente con una humedad relativa diferente.

3.2 Sensor de nano pilares de ZnO para gases de hidrógeno y etanol [74]

3.2.1 Introducción

Los sensores semiconductores de óxido metálico se han estudiado ampliamente debido a su sencillez y sensibilidad a las condiciones ambientales [54-59]. El óxido de zinc (ZnO), es un semiconductor de óxido metálico del **tipo n** con una brecha de banda ancha ($E_g = 3.37$ eV a 300 K), ha sido objeto de amplias investigaciones debido a su alta estabilidad química, bajo costo y buena flexibilidad en la fabricación. Y tiene una sensibilidad pronunciada a gases como el NH_3 , O_3 , NO_2 , CO , H_2 , etanol y otras especies [56-58]. En los últimos años han sido testigos de grandes intereses para mejorar la sensibilidad de un gas específico así como la selectividad y reducir la temperatura de trabajo. La mayoría de los estudios hasta ahora se centran en las partículas sinterizadas o dispositivos de películas delgadas, pero los informes sobre las propiedades de los nano materiales de óxido de zinc en la detección de gas de una sola dimensión son poco frecuentes. Varios grupos han propuesto recientemente que los nano cables o nano cintas de óxidos semiconductores son sensores muy prometedores, y algunos de sus resultados han demostrado que los dispositivos basados en nano estructuras unidimensionales tienen un gran potencial en la superación de las limitaciones fundamentales de los tradicionales sensores semiconductores de óxido sobre la base de las partículas gruesas sinterizado o películas, como la baja sensibilidad, mala estabilidad y una temperatura de trabajo muy alto [59-62].

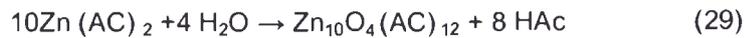
En este artículo se reporta la preparación directa de nanobarras de óxido de zinc utilizando un método en dos etapas. Las nano barras alineadas de óxido de zinc creció en un tubo de Al_2O_3 directamente para formar nano pilares del sensor matriz de ZnO con una buena sensibilidad al hidrógeno y etanol.

3.2.2 Parte Experimental

3.2.2.1 Preparación de nano pilares de ZnO.

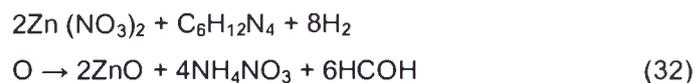
Las nano barras de óxido de zinc alineados fueron sintetizados a través de dos etapas. Todos los reactivos fueron de grado AR.

Paso 1: Los materiales de partida utilizados fueron $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y LiOH . El $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ se disuelve en etanol y agua en primer lugar, el $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{Ac})_{12}$ es formado a partir de la hidrólisis del $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, y luego fue un sol de ZnO que se consiguió después de la adición de LiOH [63-65]. Las reacciones químicas fueron las siguientes:



Después de eso, el sol ZnO fue lanzado varias veces en un tubo de Al_2O_3 recocido a 350°C durante 60 minutos para obtener un espesor de semillas de cristal de 50 a 100 nm. La película tuvo un derivado de orientación preferencial c-axial, que fue favorable para el crecimiento posterior de las nano barras de ZnO.

Paso 2: El tubo de Al_2O_3 fue recubierto de ZnO, suspendido en una solución acuosa de nitrato de zinc 0,025 M y 0,025 M de hexametilentetramina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) a 90°C durante 3 horas y, a continuación las nanobarras de ZnO fueron cultivadas directamente en el tubo de Al_2O_3 según la siguiente reacción química de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ a 90°C :



Las nanobarras de ZnO preparadas se lavaron con agua desionizada, a oscuras con el aire limpio se seca durante varios días para la medición de la sensibilidad de gas.

3.2.2.2 Caracterización de las muestras

La estructura cristalina de las muestras se caracterizó por difracción de rayos X a una radiación incidente monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{Å}$) (Rigaku D / 2500PC Max, Japón). La morfología de las muestras sintetizadas fue examinada usando un campo de emisión de microscopio electrónico de barrido (SEM) (JSM-6700F, Japón). Un gas se utilizó con el método estacionario de distribución para la prueba de detección de gas del sensor. La prueba fue operada en medida en un sistema de prueba de HW-30 de sensor de gas (Hanwei Electrónica Co. Ltd., China). La ilustración esquemática de la medición de la detección de gas se muestra en la figura 20. En el circuito eléctrico de medición, una resistencia de carga se conecta en serie con un sensor de gas. La tensión del circuito V_c es de 10V, y la tensión de salida (V_{out}) fue la tensión en bornes de la resistencia de carga RI. La temperatura de trabajo del sensor ha sido ajustada variando la tensión de calentamiento V_h . La resistencia de un sensor de aire o gas de ensayo se midió mediante el control de V_{out} . Con el fin de mejorar la estabilidad y capacidad de repetición, la detección de gases del elemento fue variando en 5V durante 5 días en el aire antes de las mediciones. Los gases de prueba, el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) o hidrógeno (H_2) se inyecta en una caja de prueba y se mezcla con el aire en el interior.

La respuesta del sensor a un gas de prueba, S_r , se define de la siguiente manera:

$$S_r = R_a / R_g \quad (33)$$

Donde

R_a es la resistencia de un sensor en el aire, y R_g es una prueba de los gases.

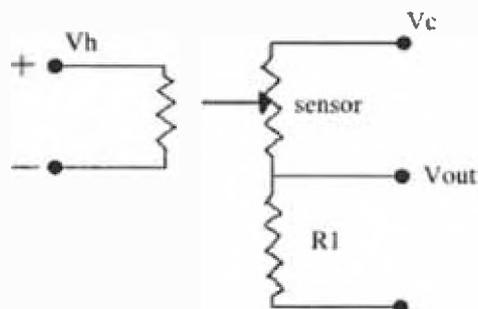


Fig. 20. El circuito de medición eléctrica de gas que detecta las características

3.2.3 Resultados y discusión

3.2.3.1 Cristal estructural y la morfología del nano pilar matriz de ZnO

La figura. 21 (a) es un campo típico de emisión de microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) la cual nos presenta una vista superior de la película como preparados, mostrando uniforme y densamente empaquetadas de nanobarras. Los planos de las nanobarras cristalográficos, son planos hexagonales que sobresale de la capa de las semillas de cristal, y sus diámetros están en el rango de 10 - 30 nm. La Fig. 21 (b) es una vista en sección transversal de la muestra, mostrando que las nanobarras crecen casi perpendicularmente sobre el sustrato, y su longitud es cerca de 1,4 μ m.

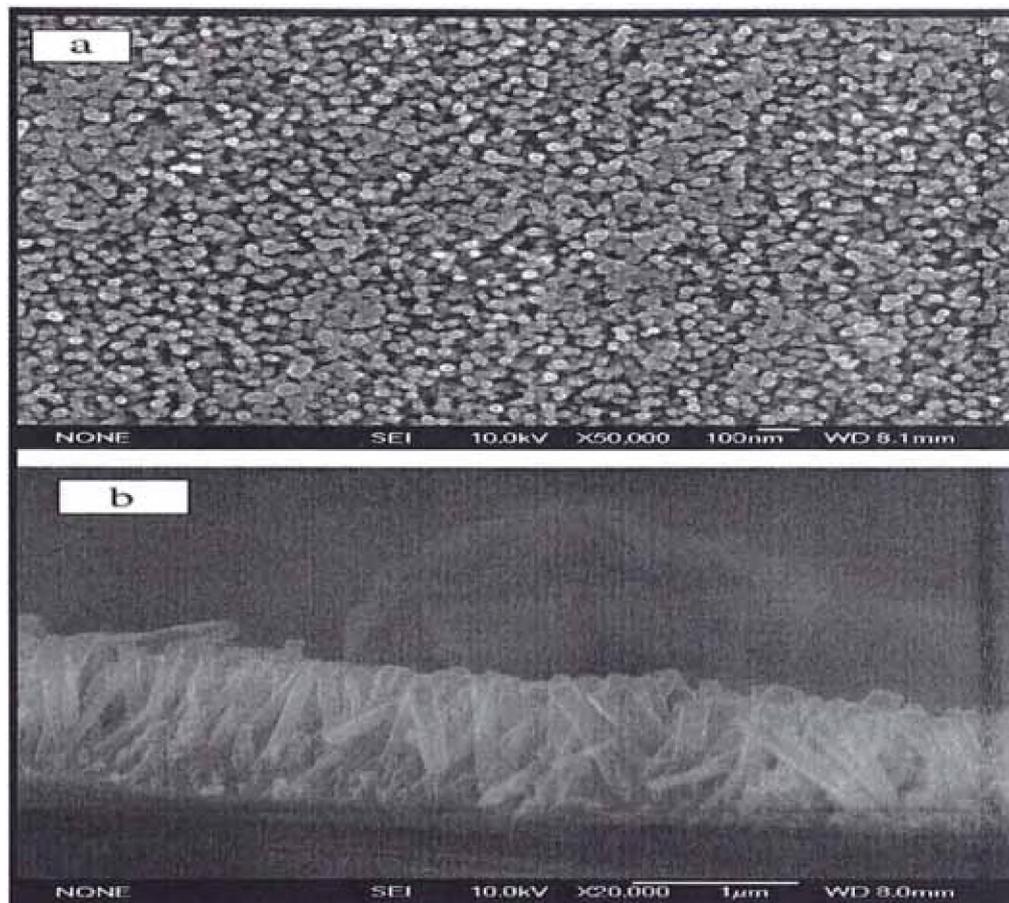


Figura 21. (a) FE-SEM imagen superior de la película nano barras de ZnO y (b) sección transversal de las nano barras de ZnO alineados.

La figura 22 muestra el patrón de difracción de rayos X de los nanopilares recién depositadas sobre un sustrato de silicio. Todos los picos de difracción se puede asociar a la estructura hexagonal wurtzita con los siguientes parámetros: $a = b = 0.3249$ nm y $c = 0.5205$ nm. La fuerte intensidad y la escasa anchura de los picos de difracción de ZnO indican que los productos resultantes son de alta pureza y cristalinidad. Según lo confirmado por la difracción de rayos X (DRX), con un notable pico mayor (0 0 2) ver la figura 22, la superficie de las películas es el plano (0 0 1) el cual es la estructura de wurtzita.

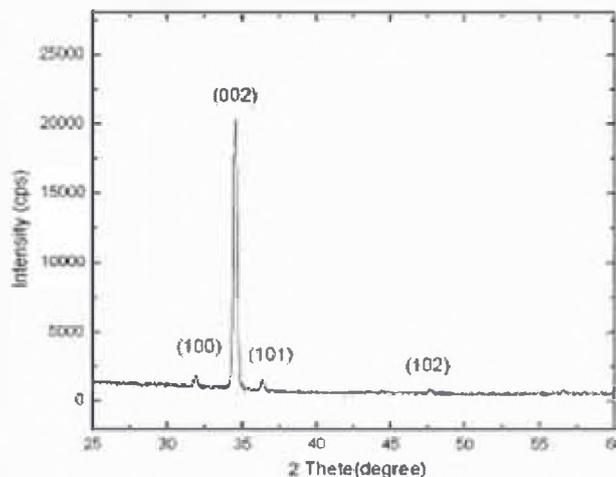


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de los nanos barras de ZnO alineados.

3.2.3.2. Detección de las propiedades de los nanopilares ZnO

La Figura 23 (a) muestra la resistencia eléctrica y (b) las respuestas de las películas de ZnO a 50 ppm de etanol obtenido en función de la temperatura en el rango de 200 a 440 ° C. La resistencia eléctrica de la película preparada en un tubo de Al_2O_3 disminuyó con el aumento de la temperatura, como se muestra en la figura 23(a). Para el tipo de mono cristales de n-ZnO, hay un electrón de transferencia de la banda de conducción al oxígeno quimiabsorbido, debido a que una región de agotamiento se forma en la superficie de la película y en los límites del grano. Este agotamiento de los electrones conduce a una disminución en la conductancia del semiconductor; por otra parte, la conductancia intrínseca aumenta linealmente cuando la temperatura aumenta. Así que el cambio de la resistencia eléctrica de muestras depende de los dos factores opuestos mencionados.

Por lo tanto, la conductividad eléctrica de los nanocristales de ZnO depende en gran medida de los estados superficiales producidas por la adsorción molecular que se traduce en cambios en la capa de carga espacial y la modulación de la banda. El cambio de resistencia eléctrica, lleva a que la sensibilidad de la película de ZnO sea diferente a varios gases. La figura 23 (b) representa la respuesta de la película a 50 ppm de etanol en función de la temperatura de trabajo. El sensor mostro una respuesta bastante grande para etanol; incluso a baja temperatura de 200 °C. La respuesta de la película de ZnO aumento primero en las temperaturas cerca de 400 ° C, y luego disminuyó a medida que aumento de la temperatura, aún más, lo que podría atribuirse a la competencia de desorción del oxígeno quimiabsorbido.

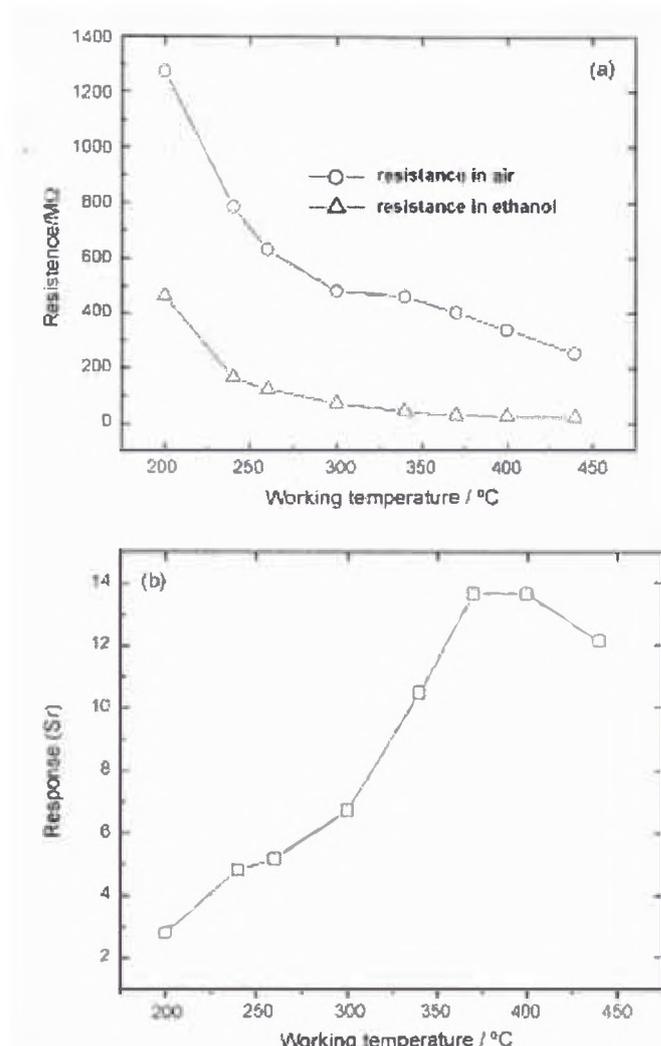


Figura 23. (a) Resistencias y (b) la respuesta al etanol de 50 ppm del sensor en función de la temperatura de trabajo.

La Figura 24 representa la respuesta transitoria de la película a 350 °C para el etanol y el hidrógeno variando las concentraciones de 10 a 2500 ppm. El tiempo de respuesta y tiempo de recuperación fueron menos de 10 y 20 s, respectivamente. Por otra parte, una considerable respuesta a la baja concentración de etanol por ejemplo, 100 ppm, incluso después de la exposición al etanol con concentración de 2500 ppm indica que el sensor tiene un amplio rango de detección. Los resultados también mostraron que el aumento de la respuesta va con un aumento de la concentración del gas.

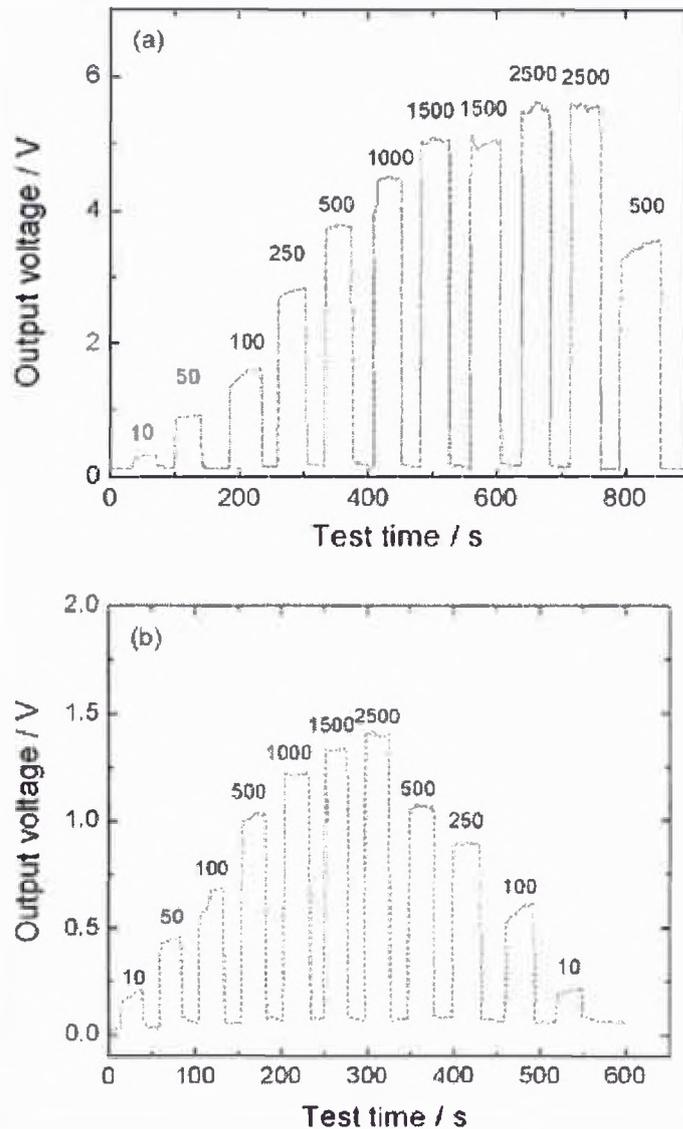
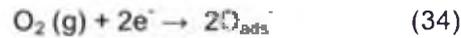


Figura 24. Respuesta transitoria de la película para (a) y (b) de hidrógeno con una concentración de 10 a 2500 ppm a 350 ° C.

La figura 25 ilustra la respuesta del sensor de hidrógeno (H_2) y el etanol (C_2H_5OH) de 10 a 2500 ppm. Las respuestas aumentaron con el aumento de la temperatura de trabajo. La respuesta del sensor para el etanol es casi lineal en el rango de 250-2500 ppm, pero la respuesta al hidrógeno no varió mucho en el rango de concentración de 500 a 2500 ppm. La diferencia en las respuestas puede aumentar la selectividad de los sensores. Las nanobarras del sensor de ZnO, tenían valores de respuesta de 18.294 y 10.41 a 100 ppm de etanol e hidrógeno, respectivamente, lo que es mejor que otros sensores de nano materiales de ZnO con valores de respuesta de 18.04 a etanol de 200 ppm [66,67]. Los valores más elevados en respuestas se pueden

atribuir a la mayor superficie efectiva de las nanobarras alineados. El mecanismo de detección basado en los sensores de ZnO puede describirse de la siguiente manera:

Las moléculas de oxígeno son absorbidos en la superficie del óxido de zinc y extrae electrones de la banda de conducción del ZnO para formar O^- o O^{2-} . O^- se cree que el es O^- dominante [54-58]:



Cuando el sensor de nano barras de ZnO está expuesto a un gas reductor como el hidrógeno y etanol a cierta temperatura, los gases de prueba reaccionan con las especies de oxígeno quimiadsorbido sobre los electrones de la superficie del semiconductor y los liberan de la banda de conducción. Esto da como resultado una disminución en la cantidad de iones de O_2^- , O^- y O^{2-} en la superficie dando lugar a un aumento en la concentración de electrones en la banda de conducción. Esto a la larga aumenta la conductividad del ZnO. Por lo tanto, a mayor superficie efectiva, más cantidades de adsorción de oxígeno, y por ende cuanto mayor será la sensibilidad de los sensores de óxido de metal [56]. Dado que el óxido de zinc tiene nano barras alineadas tiene una superficie mayor en contacto con el aire y mayor cristalinidad de sus estados superficiales que las de las nano partículas de ZnO, las nano barras alineadas del sensor de óxido de zinc tienen una mayor respuesta a los gases y una respuesta más rápida que las de un sensor de ZnO hechos de dimensión cero con diferentes tamaños de partículas.

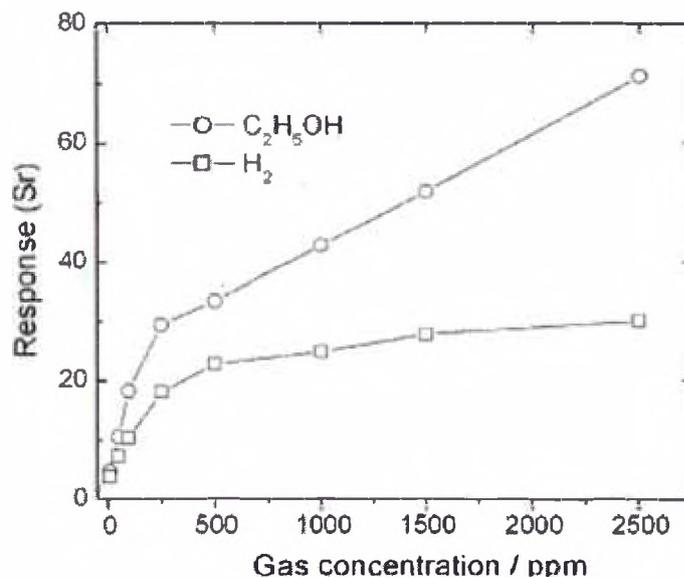


Figura 25. Respuestas del sensor a diferentes concentraciones de los gases de etanol y el hidrógeno a 350 °C.

La estabilidad es también una de las características más importantes para los sensores. La tabla de medidas experimentalmente del sensor, dado por la respuesta frente al tiempo de almacenamiento se muestra en la **figura 26**. Después de la primera medición, el sensor se almacena en el aire seco para posteriores pruebas de estabilidad de detección. Una serie de pruebas se llevaron a cabo en los momentos de las semanas 1, 3, 5, 10, 15 y 20 después de la fabricación del dispositivo, con una concentración de 50 ppm de etanol a una temperatura de trabajo de 350 °C. Se encontró que pequeñas variaciones se detectaron en las respuestas de los sensores, que muestran que el sensor tiene una buena estabilidad a largo plazo después del almacenamiento inicial.

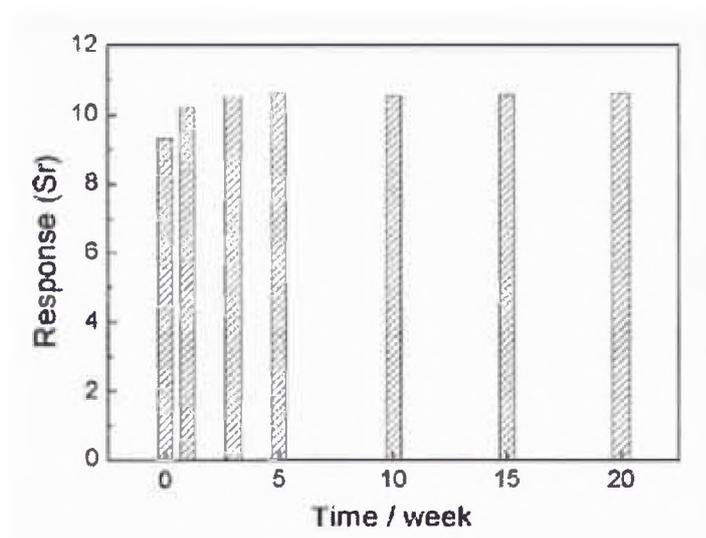


Figura 26. Las variaciones en la respuesta del sensor de etanol al 50 ppm a 350° C después del almacenamiento por periodos de tiempos diferentes.

3.3 CONCLUSIONES

El estudio de los sensores y biosensores representa una oportunidad de combinar las disciplinas de la química con aplicaciones de gran importancia en muchas áreas del quehacer humano.

Se ha mostrado que el sensor SnO_2 dopado al 2.0 % en peso con ceria es selectivo al etanol en presencia de CO y CH_4 , incluso a 50 °C y con el 80% de humedad relativa. La selectividad máxima al etanol se produjo a 300° C y con la disminución de la humedad relativa. Se muestra en vapor de agua para mejorar la respuesta al CO y CH_4 a bajas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas más altas, es decir, a 400 °C, debido a la desorción de las diferentes formas de agua adsorbida en la superficie, el efecto fue menos pronunciado el cual disminuyó en gran medida a 450 °C.

Un particular enfoque en dos etapas fue empleada para sintetizar nanobarras alineadas de óxido de zinc en un tubo de Al_2O_3 , que era viable para la producción a gran escala. Las muestras sintetizadas mostraron respuestas relativamente grandes de 18.29 y 10.41 a 100 ppm de etanol e hidrógeno, respectivamente, lo que resultó la alta efectividad de la superficie de nanobarras alineadas. Estas nanobarras alineadas de óxido de zinc demostraron el potencial de una nueva clase de sensores estables y de alta sensibilidad.

3.4 Bibliografía

- [1] D. Patranabis, *Sensors and transducers*, Editorial Prentice Hall, 2ª Edición, New Delhi, 2004, pag 1.
- [2] Salvador Alegret, *Sensores electroquímicos*, Editorial Universidad Autónoma de Barcelona, 1ª Edición, 2004, pag 13.
- [3] Ramon Pallas Aremy, *Sensores y acondicionadores de señal*, Editorial Marcombo, 4ª Edición, 2003, pag 12.
- [4] <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4040003/lecciones/cap3lecc4.htm>, (2008)
- [5] S. Alegret, *Electrochemical Sensor Analysis*, Volumen 49, 2007
- [6] J.R. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) S11-S16.
- [7] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V. B. Zanoni, *J. Braz. Chem. Soc.* 14(2003)159-173.
- [8] M.A. Méndez, M.F. Suárez, M.T. Cortés, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, under review
- [9] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 285, 578.
- [10] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/>(año 2000)
- [11] D. Lee, T. M. Swager, *Synlett* 1(2004) 149-154.
- [12] T.F. Otero, M.T. Cortés, *Sens. Actuators, B* 96 (2003) 152-156.
- [13] A. Guiseppi-Elie, G.G. Wallace, T. Matsue en *Handbook of conducting Polymers*, segunda edición, Ed. T.A. Skotheim et.al, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [14] Lyons, M.E.G., *Analyst*, 119, 805 (1994).
- [15] Ikeda, T., Schmehl, R., Denisevich, P., Willman, K. y Murray, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2683 (1982).
- [16] Gerhardt, G.A., Oke, A.F., Nagay, G., Mughaddum, B. y Adams, R.N., *Brain Res.*, 290, 390 (1984).

- [17] Nagay, G., Gerhardt, G.A., Oke, A.F., Rice, M.E., Adams, R.N., Moore, R.B., Szentirmay, M.N. y Martin, C.R., *J. Electroanal Chem.*, 188, 85 (1985).
- [18] Wang, J., *Electroanalysis*, 3, 255 (1991).
- [19]. Murray, R.W., Ewing, A.G. y Durst, R.A., *Anal Chem.*, 59, 379A (1987).
- [20]. Wallace, C.G. en "*Chemical Sensors*", T.E. Edmons (Ed.), Chapman and Hall, New York, 1988. pp. 132-154.
- [21]. Dong, S. y Wang, Y., *Electroanalysis*, 1, 99 (1989).
- [22]. Murray, R.W., *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 30, 168 (1986).
- [23]. Dong, S., *Fenxi Huaxue*, 16, 951 (1988). Chem. Abstr. 111:166206g.
- [24].- Zacharias, P.S., *Indian J. Environ Prot.*, 9, 468 (1989).
- [25]. Barendrecht, E., *J. Appl. Electrochem.*, 20, 175 (1990).
- [26]. Labuda, J., *Zh. Anal. Khim.*, 45, 629 (1990). Chem. Abstr. 113:33802t.
- [27]. Kaplin, A.A., PikÉla, N.P. y Neiman, E. Ya., *Zh. Anal. Khim.*, 45, 2086 (1990). Chem. Abstr. 114:114084h.
- [28]. Labuda, J., *Set Electrode Rev.*, 14, 33 (1992).
- [29]. Forster, R.J., Vos, J.G, *Compr. Anal Chem.*, 27, 465 (1992).
- [30]. Wang, J., *Anal. Chim. Acta*, 234, 41(1990).
- [31]. Baldwin, R.P. y Thomsen, K.N., *Talanta*, 38, 11(1991).
- [32]. Wang, E., Ji, J.J. y Hou, W., *Electroanalysis*, 3,1 (1991).
- [33]. Wallace, G.G., Meaney, M. y Smyth, M.R., *Contemp. Electroanal Chem.*, 283 (1988). Chem. Abstr. 115:22 197m.
- [34] Budnikov, N. y Labuda, J., *Usp. Khim.*, 61, 1491 (1992).
Chem. Abstr. 119:84694r.
- [35] L.C. Lions, J.R. Clark. *Ann. N.Y. Acad. Sci* 102 (1962) 28.
- [36] J. Wang. *Electroanalysis* 13 (2001) 983.

- [37] M. Pravda. Applications of Electrochemical Sensors and Detection Systems in Biomedical Analysis, in Pharmaceutical Sciences. University of Pardubice (1998).
- [38] G.L. Guilbault. *Analytica Chimica Acta* 64 (1973) 439.
- [39] L. Gordon, A. Lindgren, T. Larsson. *Analytica Chimica Acta* 400 (1999) 91.
- [40] R.S. Freire, L. Kubota, L. Mello. *Journal Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 230.
- [41] A. Chaubevy, B.D. Malhotra. *Biosensors and Bioelectronics* 17 (2002) 441.
- [42] A.E. Cass, G. Davis, G.D. Francis. *Analytical Chemistry* 56 (1984) 667.
- [43] R.S. Freire, L. Kubota, L. Mello. *Journal Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 230.
- [44] A.L. Ghindilis, P. Atanasov, E. Wilkins. *Sensors and Actuators B-Chemical* 34,(1996) 528.
- [45] K.V. Gobiy, F. Mizutani. *Sensors and Actuators B-Chemical* 80 (2001) 272.
- [46] M. Pravda. Applications of Electrochemical Sensors and Detection Systems in Biomedical Analysis, in Pharmaceutical Sciences. University of Pardubice (1998).
- [47] S. Xuy, X. Han. *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 1117.
- [48] F. Pourfayaz, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, S.S. Mohajerzadeh, CeO₂ doped SnO₂ sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH₄, *Sens. Actuators B* 108 (2005) 172–176.
- [49] S. Ajami, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, F. Pourfayaz, S. Mohajerzadeh, Highly selective sensor to CH₄ in presence of CO and ethanol using LaCoO₃ perovskite filter with Pt/SnO₂, *Sens. Actuators B* 117 (2006) 420–425.
- [50] A. Khodadadi, S.S. Mohajerzadeh, Y. Mortazavi, A.M. Miri, Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO, *Sens. Actuators B* 80 (2001) 267–271.
- [51] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, Electrical behavior of SnO₂ thin film in humid atmosphere, *Sens. Actuators B* 54 (1999) 197–201.

[52] N. Barsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principle of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 813–839.

[53] R. Ionescu, A. Vancu, C. Moise, A. Tomescu, Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄, *Sens. Actuators B* 61 (1999) 39–42.

[54] S.H. Hahn, N. Barsan, U. Weimar, S.G. Ejakov, J.H. Visser, R.E. Soltis, CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour, *Thin Solid Films* 436 (2003) 17–24.

[55] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere, *Sens. Actuators B* 54 (1999) 197–201.

[56] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. 2. Tin oxide surfaces, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 4125–4130.

[57] J. Cerda Belmonte, J. Manzano, J. Arbiol, A. Cirera, J. Puigcorbe, A. Vila, N. Sabate, I. Gracia, C. Cane, J.R. Morante, Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂, *Sens. Actuators B* 114 (2006) 881–892.

[58] D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, Oxidative coupling of methane over oxide-supported sodium-manganese catalysts, *J. Catal.* 155 (1995) 390–402.

[59] Z. Gergintschew, H. Förster, J. Kositzka, D. Schipanski, Two-dimensional numerical simulation of semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators B* 26 (1995) 170–173.

[60] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, S. Sako, Variations in I-V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases, *Sens. Actuators B* 35–36 (1996) 62–67.

[61] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor, *Sens. Actuators B* 66 (2000) 277–279.

[62] N. Koshizaki, T. Oyama, Sensing characteristics of ZnO-based NO sensor, *Sens. Actuators B* 66 (2000) 119–121.

- [63] G.S.T. Rao, D.T. Rao, Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH_3 at room temperature, *Sens. Actuators B* 55 (1999) 166–169.
- [64] M. Law, H. Kind, F. Kim, B. Messer, P. Yang, Photochemical sensing of NO_2 with SnO_2 nanoribbon nanosensors at room temperature, *Angw. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2405–2408.
- [65] C. Li, D.H. Zhang, X.L. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C.W. Zhou, In_2O_3 nanowires as chemical sensors, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1613–1615.
- [66] A. Kolmakov, Y.X. Zhang, G.S. Cheng, M. Moskovits, Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors, *Adv. Mater.* 15 (2003) 997–1000.
- [67] J. Xu, Y. Chen, Y. Li, J. Shen, Gas sensing properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2919–2921.
- [68] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible superhydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 62–63.
- [69] S. Sakohara, L.D. Tickanen, M.A. Anderson, Luminescence properties of thin zinc oxide membranes prepared by the sol-gel technique: change in visible luminescence during firing, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) pag.11086–11091.
- [70] X.T. Zhang, J.Q. Zhuang, Y.L. Ren, J.J. Xu, D.J. Wang, Y.B. Bai, T.J. Li, J.N. Yao, Preparation and characterization of quantum-sized ZnO nanoparticles, *Act. Physico-Chim. Sinic* 16 (2000) 636–642.
- [71] B.L. Zhu, D.W. Zeng, J. Wu, W.L. Song, C.S. Xie, Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 14 (2003) 521–526.
- [72] J. Xu, Y. Chen, D. Chen, J. Shen, Hydrothermal synthesis and gas sensing characters of ZnO nanorods, *Sens. Actuators B* 113 (2006) pag 526–531.
- [73] F.Pourfayaz, Y. Mortazavi, Ceria-doped SnO_2 sensor highly selective to ethanol in humid air, *Sensors and Actuators B*130 (2208) pag. 625-629.

[74] Li-Jian Bie, Xiao-Na Yan, Jing Yin, Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol, Sensors and Actuators B 126 (2007) pag 604-608.