



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DISPOSITIVO FOTOACÚSTICO PARA LA DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS A NIVEL TRAZA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ELÉCTRICA - SISTEMAS ELECTRÓNICOS

PRESENTA:

DALILA MARTÍNEZ MOLINA

TUTOR:

DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS



2011

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE : Dr. Prado Molina Jorge

SECRETARIO: M. en I. Santiago Cruz Lauro

VOCAL: Dra. Navarrete Montesinos Margarita

1er. SUPLENTE: M.I. Haro Ruíz Luis Arturo

2do.SUPLENTE: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

FACULTAD DE INGENIERÍA

Agradecimientos

Por su valiosa ayuda y guía durante el desarrollo de esta tesis agradezco a la Dra. Margarita Navarrete.

Agradezco a mi mamá su ejemplo, apoyo y el preocuparse siempre por mi bienestar.

A mi papá por saberme escuchar y animarme.

A mis hermanos: Angélica, Martha, Sonia y Luis por hacerme sentir siempre su apoyo incondicional y hacerme reír.

Ing. José de la Herrán: gracias por comunicarme sus conocimientos e interés por todos los campos de la ciencia.

A todos mis profesores de la maestría: gracias por su dedicación y profesionalismo.

A mis compañeros de Universum: Liliana, Marthita, Maestro Héctor Domínguez, Wenceslao y Fernando, gracias por su amistad, su apoyo y por echarme porras. A la Dra. Carmen Sánchez por revisar este trabajo

De igual manera agradezco a Alfonso Castillo y Guillermo Figueroa por contagiarme de su entusiasmo y conocimientos.

Finalmente agradezco al proyecto DGAPA PAPIIT No. IN107503, 8120 Proyecto Interno del II y CONACYT (J51441-F).

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO	1
Agradecimientos	2
Resumen	5
Objetivo General	6
Objetivos particulares	6
Lista de símbolos	7
Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Límite de detección de algunos métodos de detección de pesticidas	8
1.2 Conceptos básicos y definiciones	9
1.2.1 Absorción y emisión	9
1.2.2 Absorción	10
1.2.3 Absorbancia	11
1.2.4 Espectroscopia de Absorción	12
1.2.5 Intervalo de absorción de los pesticidas	12
1.2.6 Luminiscencia	13
1.2.7 Espectros de emisión y de excitación	13
1.3 Generación de Armónicos de Luz	14
1.4 Rejilla de difracción	15
1.5 Impurezas catiónicas divalentes en halogenuros alcalinos	15
1.5.1 Agregación	16
1.5.2 Precipitación	16
1.5.3 Impurezas ópticamente activas	17
1.6 Efecto Fotoacústico	17
1.6.1 Velocidad finita de expansión térmica	18
1.6.2 Amplitud de la señal fotoacústica	19
1.6.3 Detección de señales fotoacústicas	20
1.7 Fuentes para la generación de señales fotoacústicas	20
1.7.1 Fuentes conmutadas	21
1.7.2 Fuente de voltaje regulado	22
Capítulo 2. Metodología para la cuantificación de pesticidas	25
2.1 Metodologías	25
2.1.1 Espectro de Absorción del MP y Atrazina	25
2.1.2 Arreglo experimental	26
2.1.3 Monocristal de	27
2.2 Subsistemas del dispositivo	33
Capítulo 3. Dispositivo para cuantificar pesticidas	36
3.1 Diseño del DCP	36
3.2 Descripción del DCP	38
3.2.1 Descripción de los componentes	39
Fuente de alimentación	39
Lámpara de Xe	50
Fotodiodo	53
Monocromador	53
Celda de cuarzo	55

Lente de cuarzo	55
Monocristal de Cloruro de Sodio dopado con iones de Manganeso y sensor piezoeléctrico	56
Osciloscopio	56
Capítulo 4. Preparación de muestras	57
4.1 Compuestos	57
4.2 Preparación de las muestras	58
4.3 Descontaminación del material de trabajo	60
4.4 Cálculo de la concentración de una muestra	61
Capítulo 5. Experimentos y procesamiento de datos	64
5.1 Experimentos	64
5.2 Procesamiento de datos	67
5.3 Gráficas de los experimentos	71
5.3.1 Comportamiento del primer pico en función de la concentración.	73
Capítulo 6. Calibración y prueba ciega	74
6.1 Curva de calibración con Metil Paratión	74
6.2 Prueba Ciega	78
Capitulo 7. Conclusiones y recomendaciones	80
Referencias	82
Apéndice I. Métodos actuales de detección de pesticidas	84
Apéndice II. Artículos	97
Apéndice III. Hojas de datos	106
III.1 Manual de instrucción de lámpara Hamamatsu	106
III.2 Hoja de datos de la lámpara Hamamatsu	112
III.3 Hoja de datos del regulador LM338	116
III.4 Hoja de datos del ICM7555	118
III.5 Hoja de datos del sensor piezoeléctrico	119
III.6 Hoja de datos del fotodiodo	120
III.7 Hoja de datos del monocromador	121
Apéndice IV. Componentes electrónicos	122
IV.1 Tablas de componentes	122
IV.2 Diagramas de Circuitos impresos	123
Apéndice V. Programas	124
V.1 Programa en Matlab	124
V.2 Secuencia para el Contador de Fotones SR400	130

Resumen

La acción nociva de los plaguicidas disueltos en agua y vegetales se manifiesta a partir de concentraciones traza ($\mu\text{g/l}$) en la salud humana y en el ambiente. Por esta razón, es de vital importancia contar con un método sensible y reproducible para determinar en forma rápida y confiable su concentración en medios reales como agua, alimentos y tejidos biológicos. La investigación en este campo es amplia, existen arriba de 20 métodos para detectar pesticidas. Hasta ahora, los pesticidas se detectan con técnicas clásicas analíticas como: cromatografía de líquidos o por cromatografía de gases, espectroscopía de masas, espectroscopía Raman, y usando bio-sensores entre otras. Normalmente estas técnicas necesitan de pre-tratamientos de la muestra que hacen que la detección sea compleja y consuma mucho tiempo. Como consecuencia se usan grandes cantidades de muestra y requieren de equipo de laboratorio complejo. Otra técnica desarrollada recientemente es la de inmunquímica de ELISA, que esta comercialmente disponible. La aproximación inmunquímica para la detección de pesticidas también se usa en combinación con otras técnicas de sensado; ópticos (Sensores de resonancia óptica), sensores con acoplamiento de rejilla, y aparatos piezoeléctricos. La quimioluminiscencia y la voltametría también son técnicas usadas para la detección de plaguicidas, sin embargo no detectan en el orden de los $\mu\text{g/l}$.

En este trabajo se ha desarrollado una metodología y un instrumento prototipo para detectar concentraciones a nivel traza en solución acuosa de pesticidas. Para realizar pruebas se eligió el metil paratión que es sintético y es usado para controlar insectos, se utiliza comúnmente en forma clandestina en los campos de algodón, sojas y vegetales, en forma clandestina.

Durante el desarrollo del trabajo, se habilitaron arreglos experimentales para encontrar la metodología adecuada en los cuales se incluía como fuente de luz un láser pulsado en el UV o un laser de colorante. Asimismo, también se realizaron mediciones *in situ* en donde se seguía la degradación del pesticida por cavitación ultrasónica y química.

Una vez que se determinó la metodología a seguir, se paso al diseño del instrumento prototipo y a su implementación. El instrumento se fundamenta en la variación de la absorción de luz ultravioleta causada por la concentración del pesticida y detectado por el efecto fotoacústico que se genera en un monocristal de cloruro de sodio dopado con manganeso divalente (NaCl:Mn^{2+}) acoplado a un sensor piezoeléctrico.

El prototipo instrumental se integra: por una lámpara de Xe pulsada a 10Hz de 5W con una fuente regulada de 20 V a 1 A, un mini-monocromador mecánico, un fotodiodo rápido, un monocristal de NaCl:Mn^{2+} , un transductor piezoeléctrico centrado a 5MHz, un osciloscopio digital de 500MHz, una celda de cuarzo con óptica de enfoque como portamuestra. La calibración espectroscópica se realizó con un espectrómetro con resolución de 1nm.

Se implementaron diversas pruebas para acoplar correctamente el prototipo instrumental. El procesamiento de las señales fotoacústicas se hizo con un programa escrito en MatLab y con las funciones estadísticas del programa Origin. La calibración del prototipo para la detección del metil paratión se hizo en base a datos experimentales realizados con muestras de líquidos acuosos con concentraciones conocidas. Los resultados muestran que en líquidos con concentraciones de pesticidas a nivel traza de 0.1 $\mu\text{g/l}$ son detectables con este instrumento prototipo. Para comprobar la cuantificación del instrumento se realizaron pruebas ciegas que arrojaron resultados con un error global del 15%.

El desarrollo del prototipo y su calibración se realizó en el Laboratorio de Pruebas no Destructivas del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Las metodologías se habilitaron en el Taller de Láseres de la Facultad de ciencias y en el laboratorio de fotónica de Microondas del CCADET.

Con el trabajo desarrollado y descrito anteriormente se participó en los dos congresos nacionales, dos internacionales y se publicó en la revista Mexicana de Física.

Objetivo general

Desarrollar un instrumento prototipo a nivel laboratorio para cuantificar pesticidas por efecto fotoacústico, así como la metodología para su calibración.

Objetivos particulares

Mostrar un panorama general de los métodos analíticos de detección de pesticidas mediante una revisión bibliográfica exhaustiva.

Diseñar e implementar un instrumento prototipo para cuantificar pesticidas a nivel traza en medio acuoso mediante la aplicación del efecto fotoacústico, y presentarlo como una nueva alternativa para el monitoreo de contaminación del agua.

Desarrollar la metodología adecuada antes de implementar el instrumento prototipo.

Mostrar el diseño y características de cada uno de los componentes del instrumento.

Calibración del instrumento para el pesticida metil paratión.

Experimentos por el método de prueba ciega.

Determinar el error global y conocer parámetros generales del instrumento prototipo.

Simbología y abreviaciones

nm	nanómetros
λ	longitud de onda
$\mu\text{g/l}$	microgramos sobre litro
mg/l	miligramos sobre litro
u.a.	unidades arbitrarias
kHz	Kilo Hertz
MHz	Mega Hertz
μF	Microfarads
Nd:YAG	Neodimio $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
ELISA	Enzyme-linked immunosorbent assay
SPR	Surface Plasmon Resonance
OFR	Opto-fluidic ring resonator
HPLC	High pressure liquid chromatography
MP	Metil parathion
FA	Fotoacústica
BBO	Borato β -Barium

Capítulo1. Introducción

Si bien, los pesticidas en general han permitido el control de diversas plagas, su uso descontrolado también ha causado muchos daños al medio ambiente; en los últimos años, el uso excesivo de estos por parte del sector agrícola y la introducción de nuevos tipos por la industria, ha llevado a tomar acciones a nivel mundial para establecer normas estrictas para los límites de pesticidas en vegetales y agua. En la Unión Europea se ha limitado el máximo nivel para un solo pesticida a [0.1 µg/l] y para mezclas a [0.5 µg/l] en agua para beber [1].

Una de las aplicaciones ambientales necesarias es el monitoreo de la contaminación del agua por pesticidas que son utilizados para el control de plagas de hierbas, parásitos, insectos, hongos y roedores. Pesticidas como la atrazina y el metil paratión son utilizados para el control de hierbas e insectos, respectivamente. La atrazina es un herbicida organoclorado, pertenece al grupo de las triazinas, usado para controlar la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pasturas, y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. El metil paratión es un acaricida e insecticida, se produce en todo el mundo y se ha utilizado para proteger numerosos cultivos, especialmente el de algodón, es altamente tóxico por inhalación e ingestión y moderadamente tóxico por absorción dérmica. La exposición a dosis elevadas del producto, sea por contacto dérmico o inhalación, puede ser fatal para el ser humano [2]. Debido al peligro que implica la contaminación del agua por pesticidas, las metodologías analíticas deben conducir a respuestas exactas y precisas sobre las dosis empleadas con el fin de habilitar medidas de control y hacer que su monitoreo sea cada vez más efectivo.

Para el análisis cuantitativo de un gran número de analitos* inorgánicos, orgánicos y bioquímicos, se utilizan las propiedades físicas tales como: la conductividad, el potencial electroquímico, la absorción o emisión de luz, la relación masa/carga, la fluorescencia, entre otras propiedades. En la tabla 1.1 se enumeran las propiedades físicas y químicas que se emplean actualmente para análisis de pesticidas ya sea en muestras sólidas o líquidas. La mayor parte de ellas requiere de una fuente de energía para estimular la respuesta medible del analito. En el apéndice I se desgloza una tabla que contiene las características principales de los métodos actuales las cuales se obtuvieron de una revisión de más de 50 artículos. También se describe de manera general en qué consiste cada método.

En la tabla 1.1 se observa que las cuatro primeras propiedades están relacionadas con la interacción entre la radiación electromagnética y el analito. En la primera el analito origina la señal radiante, en las tres siguientes implican cambios en el haz de radiación producidos por su interacción con la muestra. Las cuatro que siguen son eléctricas. Por último se encuentran propiedades diversas: masa, la relación masa a carga, la radioactividad e inmunoensayo.

1.1 Límite de detección de algunos métodos de detección de pesticidas

En la tabla 1.2 se despliegan los métodos de detección de pesticidas que alcanzan los límites de detección más bajos. La desventaja que la mayoría exhibe es que normalmente requieren de pretratamiento de la muestra y de un alto consumo de solventes.

*Analito: Es el componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra. Son especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer.

Propiedades	Métodos Instrumentales
1.-Emisión de la radiación	Espectroscopia de emisión (UV, Visible) fluorescencia, fosforescencia (UV y visible)
2.-Absorción de la radiación	Espectrofotometría(UV,visible,IR) y fotometría.
3.-Dispersión de la radiación	Espectroscopia fotoacústica. Fotoacústica Espectroscopia Raman
4.-Interferencia de la luz	Interferometría
5.-Potencial eléctrico	Potenciometría
6.-Carga eléctrica	Culombimetría
7.-Corriente eléctrica	Polarografía, amperometría
8.-Resistencia eléctrica	Conductimetría
9.-Masa	Gravimetría (microbalanza de cristal de cuarzo)
10.-Razón masa a carga	Espectrometría de masas
11.-Radioactividad	Métodos de activación y dilución isotópica
12.-Reacción de la conjugación de un antígeno y un anticuerpo	Inmunoensayo

Tabla 1.1 Métodos instrumentales para análisis de pesticidas.

Método	Muestra	Límite de detección	Referencia
ELISA	Pepino, tomate manzana y durazno	52 ng/Kg	[3]
Radioinmunoensayo	Líquido	1.16 ng/l	[4]
Inmunosensor piezoeléctrico	Agua	25 ng/l	[5]
Inmunosensor amperométrico	Líquido	(0.01-1) ng/l	[6]
Inmunosensor SPR	Líquido	(25 ± 9.89) ng/l	[7]
Inmunosensor Mach Zehnder	Agua	100 ng/l	[8]
Biosensor Piezoeléctrico	Agua	0.02 µg/l	[9]
Biosensor OFR	Etanol en agua	8.33 ng/l	[10]
Biosensor Amperométrico	Manzana	15.4 ng/l	[11]
Cromatografía de líquidos (HPLC)	Jugo de naranja	3 ng/l	[12]
Fotoacústica	Agua	10ng/l	[13]

Tabla 1.2 Límites de detección de métodos actuales de detección de pesticidas

De todas las técnicas anteriores, la Fotoacústica (FA) tiene la ventaja de ser no invasiva, directa, no consumir solventes y ser aplicada para mediciones en tiempo real, *in situ*, además de alcanzar el límite de detección establecido por la Unión Europea. Las aplicaciones de esta técnica han sido ampliamente reportadas para el seguimiento de procesos físicos en líquidos, monitoreo de trazas de gas y detección analítica en líquidos. El potencial de la técnica FA pulsada ya ha sido previamente demostrado y reportado, ver referencias de la [15] a la [18].

1.2 Conceptos básicos y definiciones

1.2.1 Absorción y emisión

Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía a otro, la frecuencia ν o longitud de onda λ , de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación:

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (1.1)$$

Donde E_1 es la energía del estado superior, E_0 la del estado inferior y h es la constante de Planck.

Para átomo o iones en estado fundamental, la energía de cualquier estado proviene del movimiento de los electrones alrededor del núcleo. Consecuentemente, los distintos estados de energía se denominan estados electrónicos. Además, de los estados electrónicos, las moléculas también tienen cuantizados los estados vibracionales, que están asociados a las energías de las vibraciones interatómicas y los estados rotacionales que provienen de la rotación de las moléculas alrededor de sus centros de gravedad. El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su estado fundamental. Los estados superiores se denominan estados excitados. [19]

Consideraremos dos procesos (ver fig.1.1) que ocurren cuando en un sistema de dos estados está sujeto a una onda electromagnética de frecuencia correspondiente a la energía ΔE , donde:

$$\Delta E = E_1 - E_0 \quad (1.2)$$

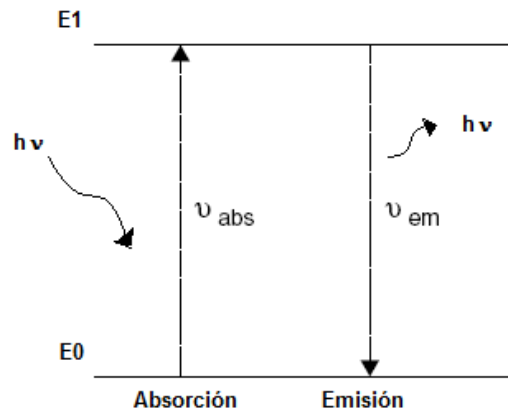


Fig.1.1. Proceso de absorción y emisión

Absorción: En donde la molécula o átomo absorbe un cuanto de energía de radiación y es excitado del nivel E_0 a E_1

Emisión: En donde la molécula o átomo en un estado E_1 emite un cuanto de radiación y baja a E_0 .

1.2.2 Absorción

La absorción se relaciona con las propiedades de reflectancia, transmitancia y absorbancia que se definen como una medida de la energía radiante que es reflejada, transmitida o absorbida por un material o superficie y está en función de la longitud de onda de la energía radiante [19].

Considerando que el flujo total que incide sobre un material es 1, se cumple que

$$1=A+T+R \quad (1.3)$$

En donde A es la absorbancia, T es la transmitancia y R la reflectancia.

Se considera que en líquidos la Reflectancia es despreciable, así que la cantidad de luz absorbida por una solución está dada por las siguientes ecuaciones:

$$F_\lambda = 1 - T,$$

donde F_λ es la fracción de luz absorbida a una cierta longitud de onda, λ , T es la transmitancia en esa longitud de onda. Para encontrar la cantidad de luz absorbida por un componente específico de la solución se tiene que:

$$X_i = (e_i C_i) / A \quad (1.4)$$

donde:

X_i = fracción de luz absorbida por la sustancia específica.

e_i = coeficiente de absorción molar de la sustancia

A = coeficiente de absorción total

De aquí, que es necesario determinar la velocidad de la reacción fotoquímica. Dicha reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$R_c = GF_c \eta_c / V \quad (1.5)$$

En donde:

R_c = es la rapidez de la reacción química de una componente,

G = flujo de fotones,

F_c = fracción de luz absorbida por el componente

η_c = eficiencia cuántica (Fotones absorbidos en la reacción/total de fotones absorbidos)

V = volumen de reacción

l = trayectoria óptica.

La figura 1.2 describe la trayectoria de un haz óptico antes y después de atravesar un medio de espesor b y concentración c . Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o moléculas absorbentes, la potencia del haz disminuye de P_0 a P ; luego entonces, la transmitancia es la fracción de radiación incidente transmitida por el medio:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1.6)$$

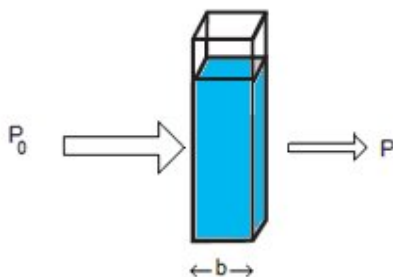


Fig. 1.2 Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente

1.2.3 Absorbancia

Considerando que $R=0$, la absorbancia de un medio se define por la ecuación

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (1.7)$$

La expresión que relaciona la cantidad de luz absorbida con la concentración de una sustancia se denomina Ley de Beer. La ley explica que, para una radiación monocromática, la absorbancia es

directamente proporcional al camino óptico **b** a través del medio y la concentración **c** de la especie absorbente [19]. Estas relaciones viene dadas por

$$A=abc \quad (1.8)$$

Donde **a** es una constante de proporcionalidad denominada absortividad. La magnitud de **a** dependerá de las unidades utilizadas para **b** y **c**. Con frecuencia para disoluciones de una especie absorbente, **b** se da en centímetros y **c** en gramos por litro. Las unidades de la absortividad en ese caso son $L g^{-1} cm^{-1}$.

1.2.4 Espectroscopia de Absorción

La espectroscopia de absorción, comúnmente referida como espectrofotometría, es la técnica analítica basada en la medición de la cantidad de luz absorbida por una muestra a una longitud de onda dada. Usualmente un espectro de absorción se registra en un instrumento llamado espectrofotómetro [32]. Se irradia una muestra con una fuente de luz y se mide la cantidad de luz transmitida a varias longitudes de onda, utilizando un detector y registrando el fenómeno en un gráfico que indica la cantidad de luz absorbida a diferentes valores de λ . (ver fig.1.3) El uso más común de las mediciones de absorción es determinar la concentración de un soluto. Esto se hace si el coeficiente de absortividad es conocido y la ley de Beer se cumple.

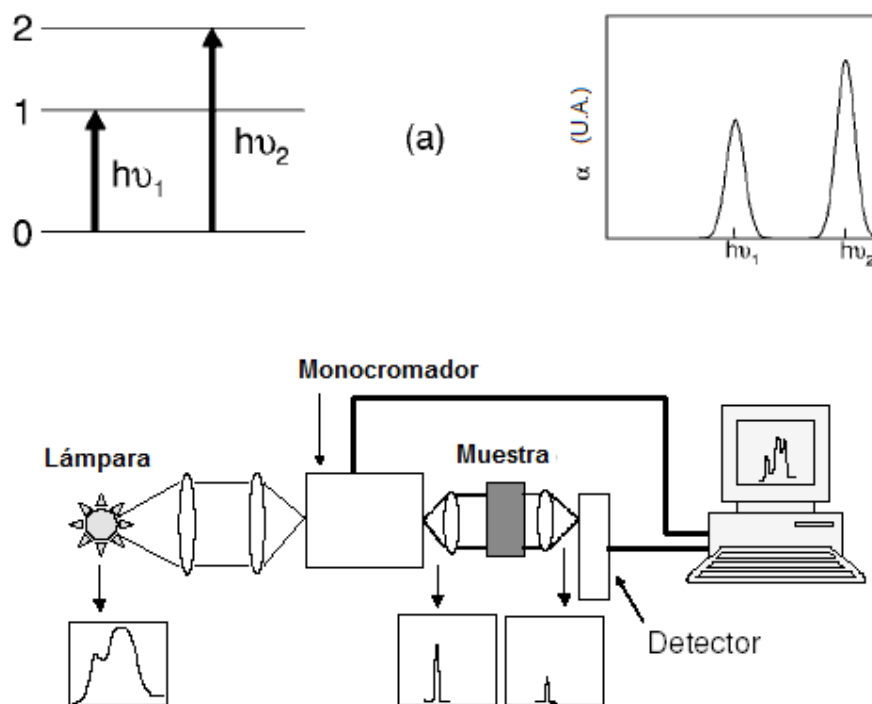


Fig.1.3 (a) Espectro de absorción (b) Diagrama esquemático de un espectrofotómetro

1.2.5 Intervalo de absorción de los pesticidas

La luz ultravioleta se subdivide en tres intervalos A [400nm - 320nm], B [320nm - 280nm] y C [280nm-200nm]. Los pesticidas orgánicos absorben en el intervalo C del ultravioleta. En él se

producen reacciones fotoquímicas. La luz ultravioleta en el intervalo C es conocido como germicida porque inactiva virus y bacterias.

1.2.6 Luminiscencia

Luminiscencia es toda luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, por el contrario, es una forma de "luz fría" en la que la emisión de radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja.

Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente, ésta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental. En función de la radiación que estimula esta emisión, tendremos los siguientes procesos luminiscentes:

Fotoluminiscencia: Es una luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético (rayos ultravioletas, rayos X o rayos catódicos).

Catodoluminiscencia: Si el origen es un bombardeo con electrones acelerados.

Además de la excitación por radiaciones ionizantes, la luminiscencia se genera también mediante una reacción química (quimioluminiscencia), energía mecánica (triboluminiscencia), energía eléctrica (electroluminiscencia), energía biológica (bioluminiscencia), etc. Los procesos luminiscentes tienen lugar a un tiempo característico (τ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la en:

- Fluorescencia: Se restringe a la luminiscencia causada por rayos ultravioleta, éstos al igual que la luz visible, si $\tau < 10^{-8}$ segundos.
- Fosforescencia: Es una luminiscencia que perdura una vez cortada la excitación, si $\tau > 10^{-8}$ segundos.

Los materiales fotoluminiscientes generalmente requieren de un material huésped, ZnS, CaWO₄, Zn₂SiO₄, KBr, etc, el cual es dopada con un activador como un catión, por ejemplo Mn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺.

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por emisión de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en fotones. Una vez excitada las moléculas o átomos de la muestra, estas pasaran al modo vibracional de menor energía del estado excitado. El fotón emitido por fluorescencia tiene menos energía que el absorbido, por lo que, esta radiación emitida posee una frecuencia menor.

1.2.7 Espectros de emisión y de excitación

Una vez que comienza la des-excitación del material desde el modo vibracional de mayor energía al estado fundamental esto lleva a distintos modos vibracionales del estado fundamental, por tanto los fotones emitidos tienen distintas longitudes de onda de emisión, mayores a la longitud de onda de excitación. Aparecerá un espectro de emisión fluorescente, como se muestra en la figura 1.4, que representa la fluorescencia frente a la longitud de onda de excitación.

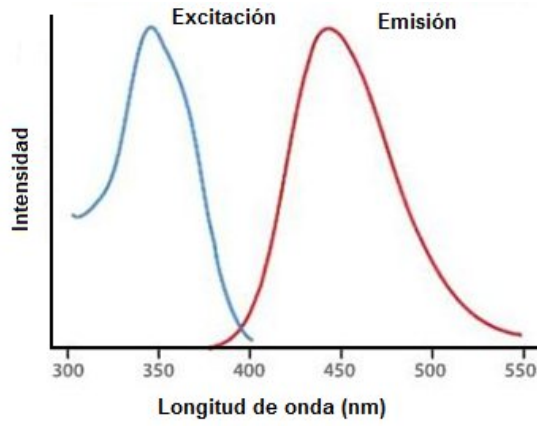


Fig.1.4 Espectros de emisión y excitación

1.3 Generación de armónicos de luz

La respuesta óptica de una material está expresado en términos de la polarización inducida \vec{P} para un material lineal la relación entre la polarización y el campo eléctrico \vec{E} de la radiación incidente es lineal está dada por:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 X^{(1)} \vec{E} \quad (1.9)$$

Donde $X^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal ($n^2 = \varepsilon_r = 1 + X^1$) [30].

En la óptica no lineal la respuesta del material se describe como una expansión de Taylor de la polarización del material \vec{P} en potencias del campo eléctrico \vec{E} . Usando la convención de sumatoria de Einstein, cada componente P_k ($k=x,y,z$), la polarización del material se expresa con la siguiente ecuación:

$$P_k = \varepsilon_0 (X_{ik}^{(1)} E_i + X_{ijk}^{(2)} E_i E_j + X_{ijkl}^{(3)} E_i E_j E_l + \dots) \quad (1.10)$$

Los coeficientes X^n corresponden al tensor de orden n del proceso no lineal. Consideremos solo el segundo término y calculemos el resultado de la polarización no lineal $P_k(NL) = X_{ijk}^{(2)} E_i E_j$ para la entrada de una onda a una frecuencia ω . El campo de la onda de entrada esta dado por:

$$E_i = \varepsilon_i \exp(-i\omega t) + c. c. \quad (1.11)$$

donde E_i es el campo a una determinada posición.

El término de segundo orden de la polarización no lineal es:

$$P_k(NL) = X_{ijk}^{(2)} (\varepsilon_i \varepsilon_j (-i2\omega t) + \varepsilon_i^* \varepsilon_j^* \exp(i2\omega t) + \varepsilon_i^* \varepsilon_j + \varepsilon_j^* \varepsilon_i) \quad (1.12)$$

De la expresión se observa que la polarización no lineal contiene una componente con el doble de la frecuencia de la luz de entrada, esto es el segundo armónico.

Existen varios materiales cristalinos los cuales son usados para doblar la frecuencia. Como ejemplos tenemos dihidrógeno de fosfato de amonio $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, abreviado a ADP, potasio fihidrógeno fosfato, KH_2PO_4 , abreviado KDP y fosfato de potasio dideuterio , KD_2PO_4 abreviado, KD^*P , pentaborato de potasio (KB_5O_8 , KPB),, borato b-barium (BaB_2O_4 , BBO) y niobato de litio (Li_3NbO_4), cada material es adecuado para una sola gama de longitudes de onda en la región del visible. La importancia de estos materiales es que un láser operando en el visible se hace operar en el ultravioleta cercano [31].

1.4 Rejilla de difracción

Una rejilla de difracción consiste en una serie de rendijas paralelas en una base transmisora o reflectora [31].

Si la luz que incide a la rejilla no es monocromática sino compuesta por varias longitudes de onda, habrá un ángulo de difracción diferente para cada longitud. Esta propiedad es usada para hacer espectrógrafos y espectrómetros similares a los que usan prismas, pero utilizando rejillas de difracción.

El máximo de las ondas difractadas se produce cuando:

$$\text{sen } \alpha = \frac{m\lambda}{S} \pm \text{sen } I \quad (1.13)$$

Donde λ es la longitud de onda, I es el ángulo de incidencia, S es el espacio entre las líneas de la rejilla, m es un entero llamado orden del máximo y el signo positivo es utilizado para una rejilla de difracción, el negativo para una de reflexión. Como se observa de (1.13) α depende de λ , de aquí que la luz sea descompuesta en sus diferentes longitudes de onda (Ver Fig.1.5).

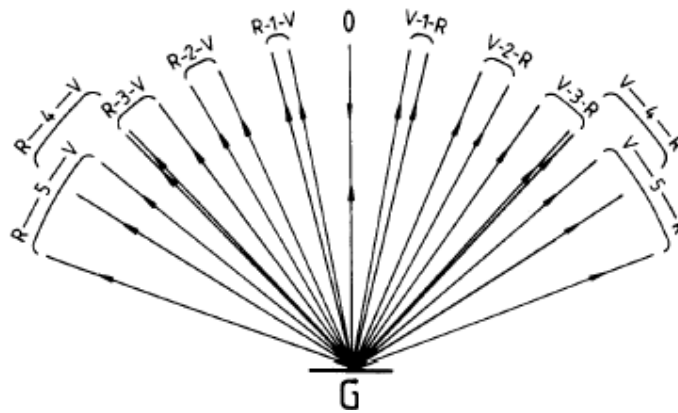


Fig. 1.5 Varios órdenes de difracción de una rejilla de reflexión G. R indica el rojo y V el violeta. El número entre R y V es el orden de difracción.

1.5 Impurezas catiónicas divalentes en halogenuros alcalinos

La presencia de impurezas o defectos en la red de un monocristal altera esencialmente las propiedades físicas del mismo, siendo hasta el momento los haluros alcalinos el banco de pruebas más intensamente estudiado en los últimos años.

La incorporación de una impureza catiónica divalente a un cristal de haluro alcalino tiene lugar en forma sustitucional y conlleva la generación, en algún lugar de la red, de una vacante catiónica a fin que se mantenga la neutralidad eléctrica del cristal. Dado que la red no se mantiene en una

situación estática, y dependiendo de la temperatura, está vacante catiónica es capaz de moverse por el cristal. La interacción eléctrica entre el defecto positivo (catión divalente) y el negativo (vacante) suele provocar que la impureza y la vacante acaben situándose en posiciones próximas dando lugar a complejos dipolares impureza-vacante.

1.5.1 Agregación

Además de la posibilidad de salto de la vacante en torno a la impureza, el catión y la vacante pueden también intercambiar sus posiciones. La combinación de estos dos procesos permite la difusión de los complejos impureza-vacante a través de la matriz cristalina de modo que exista una cierta movilidad de los dipolos a través de la red.

Para densidades superiores a una cierta concentración, variable según el sistema, a la que se le denomina límite de solubilidad, el hecho de que los dipolos puedan moverse por la red, junto con la interacción existente entre los propios complejos (de carácter dipolar), conduce a la agregación de los mismos consiguiéndose la formación de complejos de dos (dímeros o más: trímeros, tetrámeros, etc) dipolos que por lo general modifican la simetría local de la impureza. Ver fig.1.6.

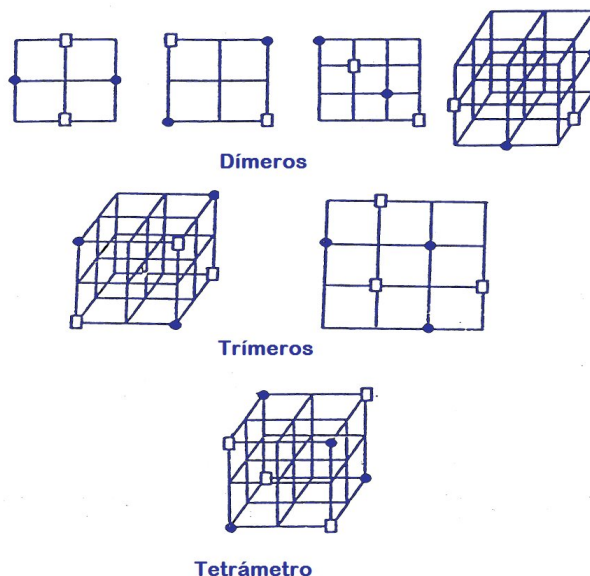


Fig.1.6 Algunas estructuras propuestas para los primeros productos de agregación. Donde (●) es la impureza, y (□) la vacante.

1.5.2 Precipitación

Si bien el proceso de estabilización de una solución sólida sobresaturada pasa por la formación de agregados en sus primeros estados, el estado de equilibrio termodinámico se alcanza generalmente mediante la formación de fases precipitadas de estructura diferente a la del cristal matriz. La formación de precipitados compite con la agregación siendo ambos procesos independientes. El tipo de precipitado obtenido depende del sistema matriz-impureza, de la concentración de impurezas y de la historia térmica del cristal. En haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes se han observado tres tipos fundamentales de fases precipitadas estables, a saber: fase dihaluro MX_2 , sales mixtas del tipo AMX_3 , A_2MX_4 , etc. Y fase de Suzuki de composición estequiométrica $6AX:MX_2$ con parámetro de red aproximadamente del doble de la red matriz cuya estructura se muestra en la figura 1.7. La fase Suzuki consiste de un arreglo ordenado sobre la red de la matriz de vacancias y de los iones los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ión divalente. Ver fig.1.7.

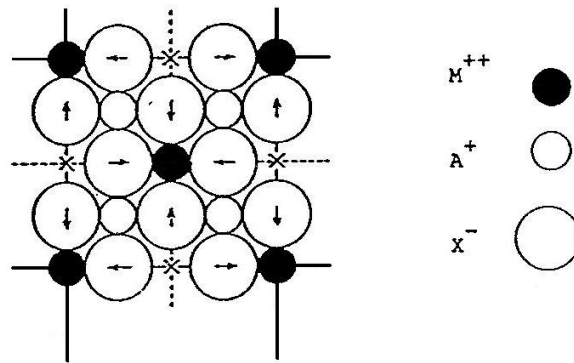


Fig.1.7 Estructura de la fase Susuki sobre un plano (100) de una red de NaCl.
A= catión, X=anión y M= impureza divalente

1.5.3 Impurezas ópticamente activas

Cuando un cristal, que inicialmente es transparente en una determinada región del espectro, presenta zonas de absorción en esa región de transparencia al introducir una impureza, se dice que el dopante es ópticamente activo en la matriz. La posición y estructura de las bandas de absorción (y en su caso de emisión) óptica depende de la situación de los niveles de energía de la impureza dentro de la matriz, que desdobra y modifica el espectro del ión libre debido a la interacción de la impureza con el entorno cristalino.

1.6 Efecto fotoacústico

El efecto fotoacústico es una conversión entre la luz y las ondas acústicas debido a la absorción y la excitación térmica localizada, y fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell en su búsqueda de medios para la comunicación inalámbrica. Bell tuvo éxito en la transmisión de sonido con un invento que le llamó fotófono, el cual lleva una señal de voz con un haz de sol que es reflejado por un espejo vocalmente modulado. El sonido se recuperaba con un receptor de teléfono conectado a una celda de selenio iluminado por la luz. Al trabajar con el fotófono, Bell se sorprendió al descubrir que la onda de sonido se producía directamente a partir de una muestra sólida, si la luz incidente se interrumpía en el orden de los kHz. El observo que la señal acústica resultante depende de la composición de la muestra y correctamente dedujo que el efecto era causado por la absorción de la luz incidente [20].

Los procesos no radiativos generados cuando una radiación periódica incide sobre un material son el origen de las señales fotoacústicas; estos procesos producen fluctuaciones de presión que generaran ondas acústicas o ultrasónicas. Desde las investigaciones de White [21], los láseres se han utilizado como fuentes de calor para la generación de ondas ultrasónicas para aplicar pruebas no destructivas en materiales.

Cuando un haz láser incide sobre una superficie, cierta fracción de luz es convertida en calor, causando una carga térmica repentina lo que genera ondas ultrasónicas. Existen dos maneras de producir la señal FA; una por luz pulsada y la otra por luz modulada. La excitación pulsada se genera por pulsos de luz con un ancho del orden de nanosegundos (usualmente $\leq 1\mu s$) a frecuencias de algunos Hertz. En la excitación modulada se usan fuentes de radiación continua, las cuales se modulan o cortan (con un *chopper*), para generar periódicamente formas de onda cuadradas o senoidales (ver fig.1.8).

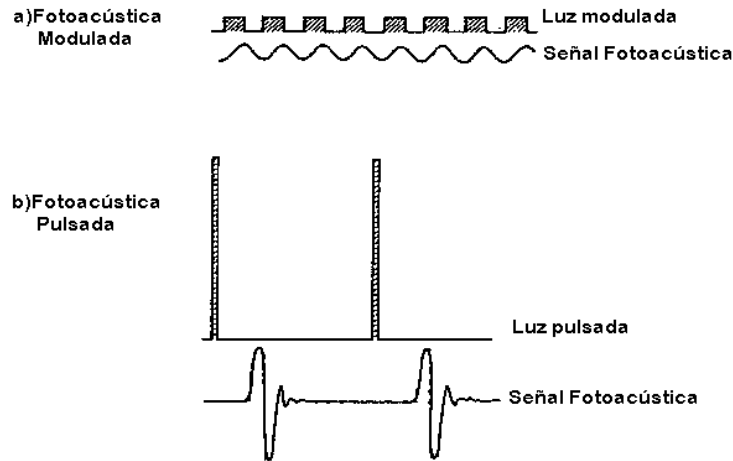


Fig.1.8 Esquema comparativo de la excitación modulada (a) y la pulsada (b)

Se han hecho varios esfuerzos por modelar teóricamente la generación de ultrasonido con excitación pulsada. Existen métodos que modelan el pulso láser en tiempo y espacio; estos trabajos se encuentran documentados en la literatura [22].

La historia del modelado teórico del ultrasonido generado por láser se divide en tres generaciones: La primera es el análisis en una sola dimensión conducida por White y Ready; sin embargo, ésta primera generación falla en predecir las ondas de cortante y superficiales, las cuales se generan con los pulsos reales. La segunda generación se basa en los modelos de la “fuente puntual”, iniciados por Scruby y después por Rose con fundamentos matemáticos más rigurosos. Scruby identificó que, bajo régimen termoelástico, la región calentada por el láser actúa como un centro superficial de expansión (SCOE), un disco cilíndrico simétrico delgado del orden de los micrómetros que se expande, el cual típicamente es del orden de milímetros a centímetros de diámetro, este es el mecanismo dominante en la generación ultrasónica. Sin embargo, la teoría de la fuente puntual no toma en cuenta la difusión térmica (el dipolo térmico) y reduce las fuerzas termoelásticas en la SCOE a funciones impulso [23]. Estas discrepancias condujeron a los modelos de tercera generación; modelos desarrollados por Mc Donald y Spiecer, los cuales incluyen la difusión térmica y la forma temporal y espacial finita del pulso láser. Estos modelos dan una excelente concordancia entre la teoría y los experimentos, aún para pulsos láser con áreas grandes [23]. Lo que deja ver que no sólo con luz se genera el fenómeno fotoacústico, si no que con cualquier radiación electromagnética.

1.6.1 Velocidad finita de expansión térmica

Para visualizar la generación de ondas longitudinales consideremos un material delgado en la mitad del espacio, ver la figura.1.9. El espacio en 1D está inicialmente en reposo, cuando un flujo de calor o un cambio de temperatura modifica las condiciones de frontera de la superficie en el plano y-z. El calor va difundándose dentro de la mitad del espacio, el material eventualmente experimentará una elevación de temperatura. Esto se aproxima a un aumento discreto e instantáneo de la temperatura.

Una vez que el aumento de temperatura ocurre, el material está sujeto a una fuerza térmica y se expande. La mitad del espacio en la dirección X+ tiene masa grande, pero la superficie de la mitad del espacio es libre para desplazarse, así que finalmente toda la expansión térmica debe ocurrir en la dirección X-.

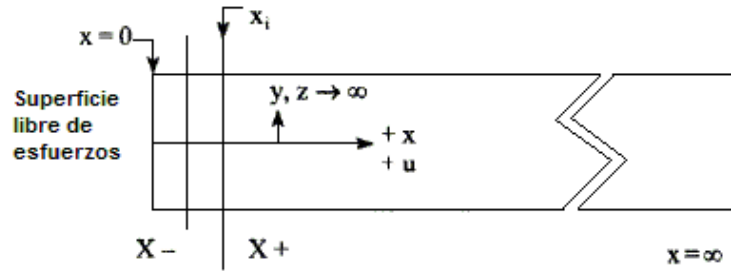


Fig. 1.9. Mitad del espacio en una dimensión.

La generación de ondas ultrasónicas por pulsos láser se explica fenómeno lógicamente como sigue: cuando un pulso de luz láser se hace incidir sobre un medio absorbente, una fracción de esta se convierte en calor causando una carga térmica repentina. La reacción del medio para equilibrarla es mediante dos mecanismos: la difusión del calor y la expansión térmica volumétrica, ambos procesos se inician, pero la expansión térmica necesita tiempo para realizarse, por lo que en los primeros instantes, la difusión térmica es más rápida, esto genera un desequilibrio de energía entre ambos procesos, la cual es equilibrada, de acuerdo con la segunda ley de Newton como aceleraciones (ondas ultrasónicas). Una vez que ha concluido la expansión térmica ya no hay emisión de ondas ultrasónicas.

Debemos decir, entonces, que las ondas mecánicas (a veces llamadas aceleraciones) se producen térmicamente porque los sólidos elásticos requieren de un tiempo finito para expandirse, cuando están sujetos a un cambio repentino de la temperatura. Para un aumento discreto e instantáneo de la temperatura, la escala de tiempo para la generación de las ondas, es la escala de tiempo en la cual, el desbalance en la fuerza térmica se presenta.

Esta descripción es no es convencional, pero ayuda a visualizar la generación de ondas termoelásticas. En el instante en el que la energía térmica es depositada por el láser, la aceleración inducida tiene dos componentes, una asociada a la expansión térmica volumétrica, la cual podría ocurrir, mientras que la otra equilibra las fuerzas térmicas aún no balanceadas, lo que da por resultado ondas longitudinales.

Una vez que ha ocurrido la expansión térmica completa, las fuerzas de cuerpo térmicas están balanceadas y la generación de onda cesa. Al final del proceso, la mayoría de la energía se presenta en la forma de un desplazamiento térmico estático. Scruby *et al.*, [24] consideran que la eficiencia de la conversión de energía térmica-mecánica, en la práctica es del orden del 1% o menor. [23]

1.6.2 Amplitud de la señal Fotoacústica

La amplitud de la señal FA depende linealmente de la energía de excitación y del coeficiente de absorción de la muestra, y se describe como:

$$p \propto \frac{\beta c^2}{C_p} E_0 \mu_A \quad (1.14)$$

Donde β es el coeficiente de expansión térmica, c es la velocidad del sonido, C_p es la capacidad calorífica, E_0 es la energía del pulso y μ_A es el coeficiente de absorción de la muestra [35].

1.6.3 Detección de señales Fotoacústicas

Existen varios tipos de detectores para señales FA. Entre ellos se encuentran micrófonos, transductores piezoeléctricos, transductores capacitivos, sensores de fibra óptica y detectores de contacto no óptico. La elección de un detector para una aplicación en particular está basada en distintos factores como son el estilo de detección, sensibilidad, tiempo de respuesta, ancho de banda, acoplamiento de impedancia, ruido y tamaño. En el estudio de la FA de la materia condensada los detectores más comunes son los piezoeléctricos. Diversos piezoeléctricos cerámicos o cristales están comercialmente disponibles, como: zirconato titanato de plomo (PZT), metaniobato de plomo, niobato de litio, cuarzo, etc [33].

El efecto piezoeléctrico está basado en una carga eléctrica producida en la superficie de un material cuando es deformado por una presión. Este efecto fue primeramente observado en cristales y es causado por cierta asimetría en la estructura del cristal. Cualquier cambio de presión distorsionará el cristal dando lugar a una redistribución de cargas. En la figura 1.10 se presenta el esquema de un transductor piezoeléctrico comercial, el elemento activo es el piezoeléctrico, las demás partes se emplean para obtener una mejor respuesta y facilitar su manejo.

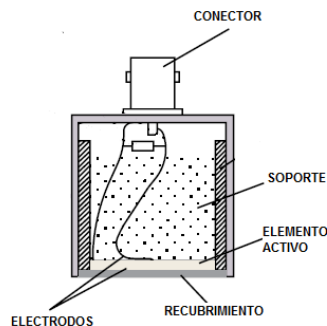


Fig.1.10 Esquema de un transductor piezoeléctrico comercial

1.7 Fuentes para generación de señales fotoacústicas

Por su potencia y amplio intervalo de longitudes de onda, los láseres son utilizados como fuente óptica para la generación de señales fotoacústicas. La energía y el ancho del pulso emitido por el láser hacen posible la generación de señales de amplitud considerable; sin embargo, el costo de estos láseres es alto.

El uso de lámparas pulsadas es otra alternativa; presentan un amplio espectro que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, tiene la potencia necesaria para generar ondas fotoacústicas y son de bajo costo en comparación con los láseres. Además, su ancho de pulso es del orden de cientos de nanosegundos. Su desventaja reside en ser menos potentes que los láseres.

Las lámparas de destello producen intensos pulsos de luz cuando están sujetas a un incremento de voltaje con la magnitud requerida para generar un arco a través de la lámpara. Existen lámparas en el mercado en el cual el circuito de generación de alto voltaje está contenido junto con la propia lámpara y cuyo pulso es del orden de nanosegundos. Su funcionamiento depende de una fuente y pulso de bajo voltaje que alimenta al circuito de alto voltaje.

En el esquema de la figura 1.11 se despliega un circuito eléctrico de alto voltaje para una lámpara de Xe [25]. El voltaje V_m es el voltaje inicial y constante aplicado al cátodo y al ánodo de la lámpara. La señal de disparo activa el SCR y la carga almacenada en el capacitor de disparo (C_t) es llevada al transformador (T) para generar un pulso de alto voltaje que produce la descarga

principal, generando un arco entre el cátodo y el ánodo, lo que finalmente produce la ionización del gas Xe.

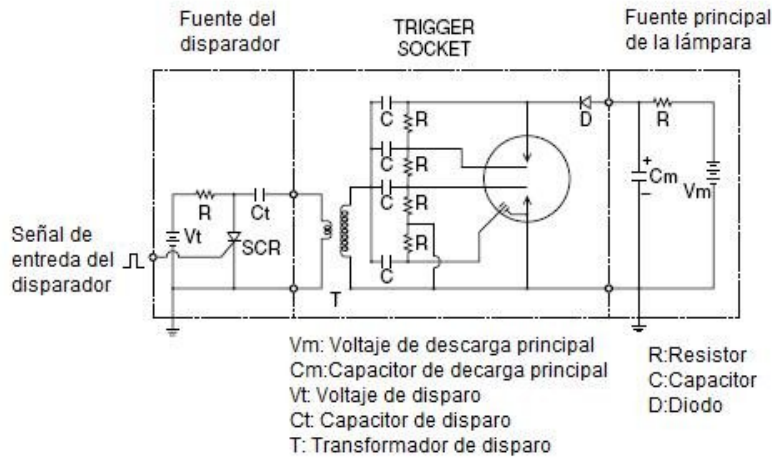


Fig.1.11. Diagrama del circuito eléctrico de alto voltaje de una lámpara de Xenón.

1.7.1 Fuentes conmutadas

Una fuente conmutada trabaja con transistores en conmutación. Mientras que un regulador de tensión utiliza transistores polarizados en su región activa de amplificación, las fuentes conmutadas utilizan los mismos conmutándolos activamente a altas frecuencias (20-100 kHz típicamente) entre corte (abiertos) y saturación (cerrados). La forma de onda cuadrada resultante es aplicada a transformadores con núcleo de ferrita para obtener uno o varios voltajes de salida de corriente alterna que luego son rectificadas (con diodos rápidos) y filtradas (inductores y capacitores) para obtener los voltajes de salida de corriente continua. Las ventajas de este método incluyen menor tamaño y peso del núcleo, mayor eficiencia y por lo tanto menor calentamiento. El diagrama a bloques de esta fuente se despliega en la fig.1.12. Un inconveniente de estas fuentes y se considera como el más importante es que debido a la frecuencia y forma de rectangular de la tensión de conmutación genera ruido eléctrico en un amplio margen de frecuencias que debe ser cuidadosamente minimizado para no causar interferencias a equipos próximos a éstas fuentes [26].

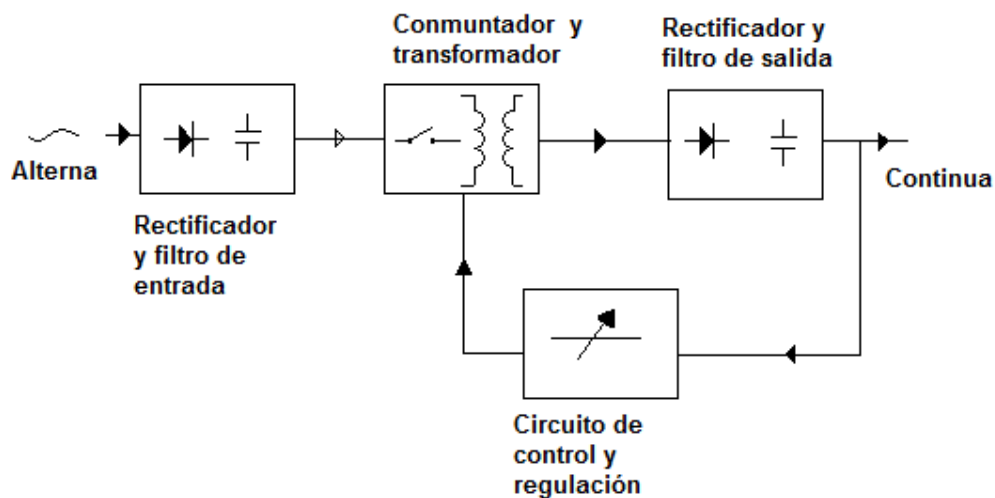


Fig. 1.12 Diagrama de bloques de una fuente conmutada

1.7.2 Fuente de voltaje regulado

Una fuente regulada es una opción para alimentar al circuito de alto voltaje para una lámpara de Xe. Consiste en: un transformador, un puente de diodos, filtro y un regulador. A continuación se describen brevemente estos componentes. Su desventaja con respecto a las fuentes conmutadas reside en ser más pesadas y menos eficientes. Su ventaja es que no generan altas frecuencias.

Transformador

El transformador ajusta el voltaje de CA al valor deseado. Los dos parámetros importantes son: su tensión de secundario y su potencia nominal.

Puente Rectificador

El circuito rectificador convierte la señal de CA que tiene un valor promedio de cero a una señal que tiene un promedio diferente de cero. La salida resultante es un voltaje de DC pulsante. Un puente de diodos realiza esta función. Las características de los diodos para incluirlos en la fuente son: voltaje directo, voltaje inverso y corriente en el sentido directo.

El Voltaje directo es la magnitud de la caída en el diodo bajo polarización directa, ~0.5 a 1 volt.

El Voltaje inverso de pico: es el máximo voltaje que soportar el diodo, cuando tiene polarización inversa [26]. Para calcularlo se tiene la siguiente ecuación:

$$V_i = (1.1)2 V_{ef}\sqrt{2} \quad (1.15)$$

Donde V_i es el voltaje en polarización inversa, V_{ef} el voltaje eficaz y 1.1 corresponde a las fluctuaciones en exceso de la tensión de la red .

La corriente directa es la capacidad máxima a la corriente del diodo cuando tiene polarización directa. Para los puentes de onda completa la corriente en el sentido directo es mayor que la corriente de salida. Un criterio para elegir la magnitud de corriente directa es que sea 30% mayor que la corriente máxima de salida [26].

Filtro

Para eliminar la componente de alterna del circuito rectificador se utiliza un filtro. El filtro se integra por capacitores. La forma de onda de salida de los capacitores no es una línea recta, sino que presenta variaciones de CA que se le denomina voltaje de rizo.

Voltaje de rizo

El voltaje de rizo se especifica indicando la carga de la fuente con la que se ha realizado la medición. La ecuación que calcula el voltaje de rizo respecto a la corriente es:

$$V_{r(rms)} = \frac{2.4I_{dc}}{C} \quad (1.16)$$

Donde I_{dc} es la corriente de la carga y está dada en mA y C la capacitancia y está dada en μF [27].

Regulador lineal de voltaje

Es el circuito encargado de compensar las variaciones de tensión obtenidas en la carga debido a las demandas de corriente, por lo que el voltaje de CD de salida prácticamente es constante.

El regulador opera usando una fuente de corriente controlada por voltaje para forzar a un voltaje fijo a la salida del regulador.

Regulación de voltaje serie

La conexión básica de un circuito *regulador serie* se esquematiza en la figura 1.13. El elemento serie controla la cantidad del voltaje de entrada que llega a la salida. El voltaje de salida se muestrea con un circuito que proporciona un voltaje de retroalimentación que se compara con un voltaje de referencia [27].

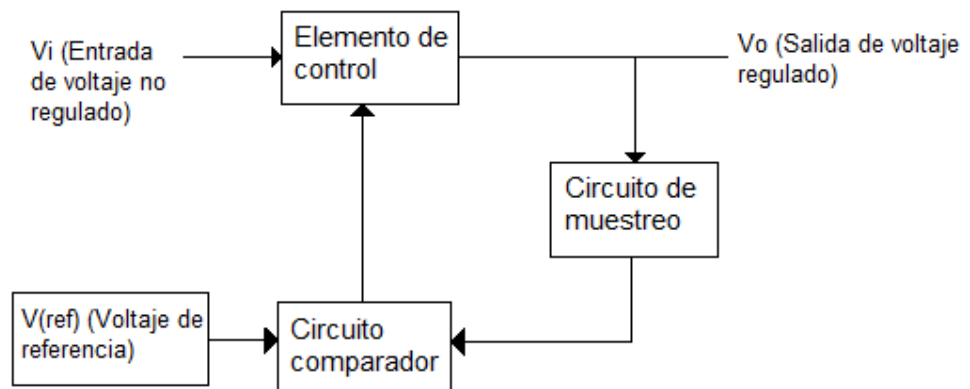


Figura 1.13. Diagrama de bloques de un regulador serie

El voltaje de salida se calcula con la siguiente ecuación:

$$V_O = V_{(ref)} (1 + R_2/R_1) \quad (1.17)$$

donde $V_{(ref)}$ es el voltaje de referencia generado por el regulador.

El porcentaje de regulación de la fuente se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ regulación de voltaje} = \left(\frac{V_0 - V_L}{V_L} \right) \times 100 \quad (1.18)$$

donde V_0 es el voltaje sin carga y V_L es el voltaje con carga. Entre menor sea el porcentaje de regulación, las variaciones de voltaje son menores y la regulación de la fuente es mejor.

En esta sección se mencionó la importancia que tiene la detección de los pesticidas en agua, la instrumentación analítica existente para su monitoreo y el efecto fotoacústico como una alternativa eficiente en ese campo. También se definió el espectro de absorción y de emisión, la generación de armónicos y las propiedades de las impurezas cationicas divalentes en cristales. Se dieron los principios de la teoría y condiciones necesarias para producir el fenómeno fotoacústico. Por último, se explicó el funcionamiento a grandes rasgos de una lámpara de Xe y de la electrónica para su buen desempeño. En el siguiente capítulo se describirán las metodologías en las que está fundamentado del detector de pesticidas

Capítulo 2

Metodología para la cuantificación de pesticidas

En la siguiente sección se describen las dos metodologías que sirvieron para obtener los parámetros de diseño del dispositivo detector de pesticidas.

2.1 Metodologías

- a) Fotoacústica pulsada usando un monocristal de NaCl:Mn^{2+} junto con un sensor piezoeléctrico
- b) Detección de pesticidas durante el proceso de purificación de agua

a) La primera metodología se originó con el objetivo de conocer, empleando el efecto FA, los perfiles de concentración de algunos plaguicidas que se aplican en el campo mexicano y que afectan aguas superficiales y alimentos. El principio de su funcionamiento es generar una señal FA a partir de la luz transmitida por la muestra (pesticida en solución acuosa) irradiada por una luz intermitente. La amplitud de la señal se relaciona con la concentración de la muestra.

2.1.1 Espectro de absorción del MP y Atrazina

Para implementar la técnica fotoacústica es necesario conocer primero los espectros de absorción de las muestras del MP y Atrazina disueltos en agua. Para obtener estos espectros se empleó un equipo Cary 3000 que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Los espectros adquiridos se despliegan en la fig. 2.1., en donde se señalan los picos máximos de absorción de ambas muestras. Como sabemos, si aplicamos pulsos de luz en estas longitudes de onda tendremos absorción máxima pero también empezaremos a degradar las muestras debido a las reacciones foto-químicas que se dan lugar, por lo que se decidió optar por una longitud de onda intermedia $\lambda = 230 \text{ nm}$.

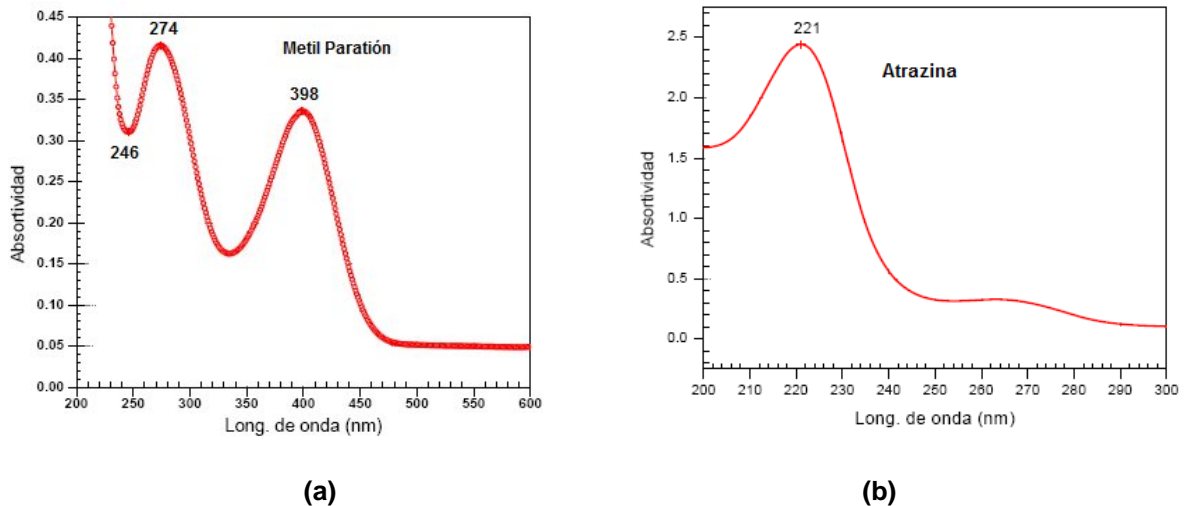


Fig. 2.1 Espectro de absorción del (a) Metil Paration y (b) Atrazina

2.1.2 Arreglo experimental

En un inicio se probaron diferentes arreglos experimentales que mostraban desventajas, hasta que se advirtió que usando un monocristal de cloruro de sodio dopado con manganeso (NaCl:Mn^{2+}) las señales fotoacústicas resultan de gran amplitud aún con energías bajas. De ésta metodología se derivó el arreglo experimental para la cuantificación de pesticidas a nivel traza el cual se despliega en la figura 2.2.

El arreglo consta de un láser Q-switched Nd:YAG que se usa como bombeo óptico de un láser de colorante (Lambda Physics) que utiliza Cumarina 460 disuelto en metanol, éste medio activo genera una una longitud de onda de 460nm. En el Nd: YAG los iones Nd^{3+} están incrustados en una matriz sólida de aluminio ytrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$); la acción del láser esta inducida por los niveles de transición de los iones de neodimio. El pulso del láser es lo suficientemente potente para generar el segundo armónico de 460nm utilizando un de cristal no lineal BBO tipo I que separa la longitud de onda y genera el segundo armónico (230nm). Posteriormente, un prisma desdobla el pulso de luz, obteniéndose dos líneas una a 230 nm y otra de 460 nm. La segunda es usada para determinar las variaciones en la energía pulsada y la primera es dirigida hacia la muestra. Se usa un medidor de energía *Molectron*, una celda de cuarzo de $40 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$, dos sensores piezoeléctricos, uno de 1MHz y el otro de 5 MHz con el cristal de NaCl:Mn^{2+} adherido a él. La luz del láser tiene una frecuencia de 10Hz con un ancho de 5ns.

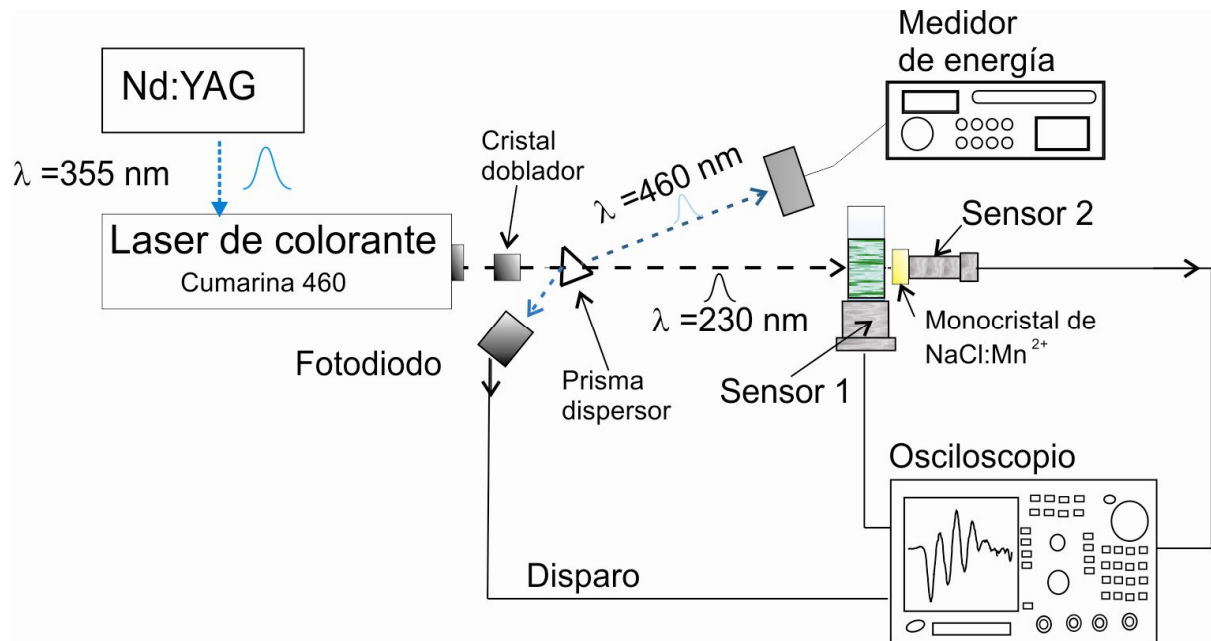


Fig.2.2. Arreglo experimental.

2.1.3 Monocristal de NaCl:Mn²⁺

La parte fundamental para la generación de la señal fotoacústica es el cristal de NaCl:Mn²⁺. Los iones de Mn²⁺ reemplazan a los sitios del catión alcalino monovalente y para compensar la carga local, una vacancia aparece en la vecindad del Mn²⁺ dando lugar a un dipolo vacancia-impureza del tipo IV [28]. Estos dipolos interactúan entre ellos formando agregados de manganeso y aun precipitados dentro de la matriz. Estos precipitados son vistos como microcristales con una estructura y composición diferente a la red cristalina del NaCl, otorgándole nuevas bandas ópticas en el caso de los iones activos. Estas bandas se encuentran en el intervalo del UV.

El espectro de emisión del NaCl dopado con Mn²⁺ excitado con $\lambda = 238$ nm, presenta dos picos entre 501 a 601 nm (visible). Por esta razón, este cristal *dopado* se utiliza como sensor de luz UV, ya que se colorea cuando éste tipo de radiación incide sobre él. Además, al ser tan sensible a esta longitud, presenta una señal FA muy grande aún a muy bajas intensidades de luz. El monocristal de NaCl “dopado” con 0.5 % de Mn fue crecido en atmósfera inerte (nitrógeno) por el método Czochralski en el Instituto de Física. Su espectro de excitación se muestra en la fig.2.3, su espectro de emisión y la imagen del propio cristal fluoresciendo en la fig. 2.4.

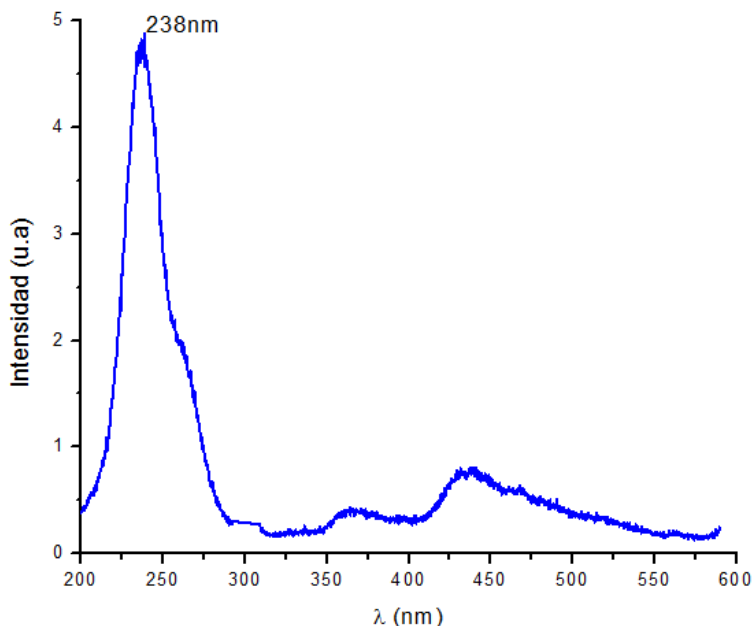


Fig. 2.3 Espectro de excitación del NaCl:Mn²⁺

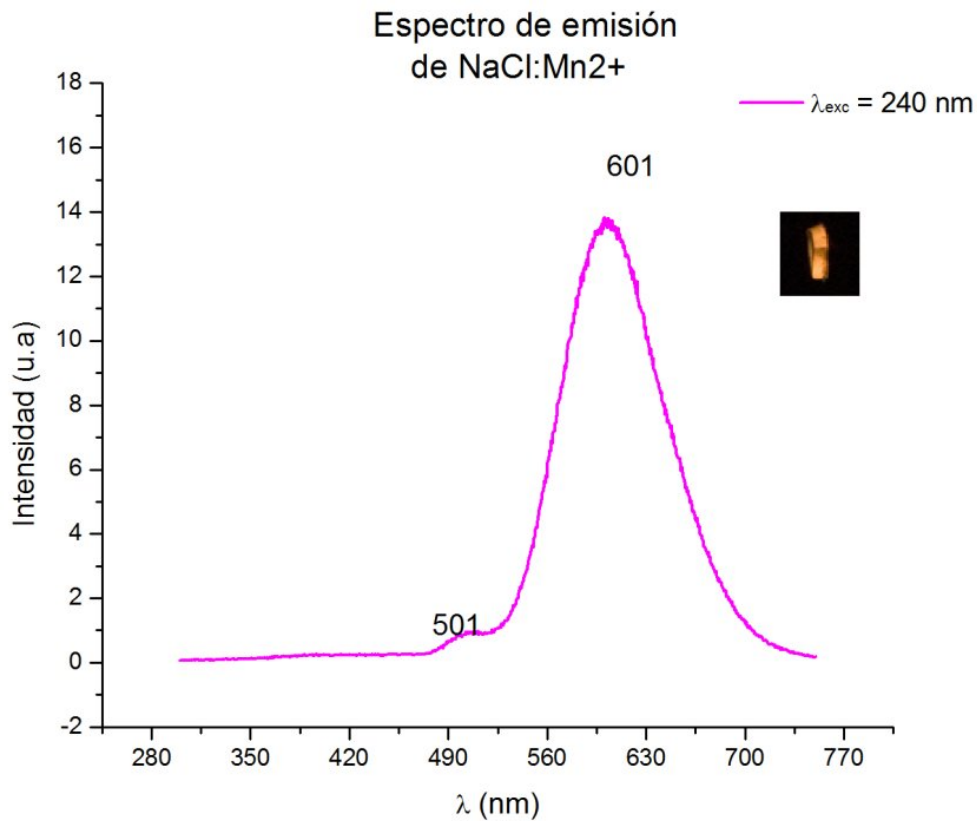
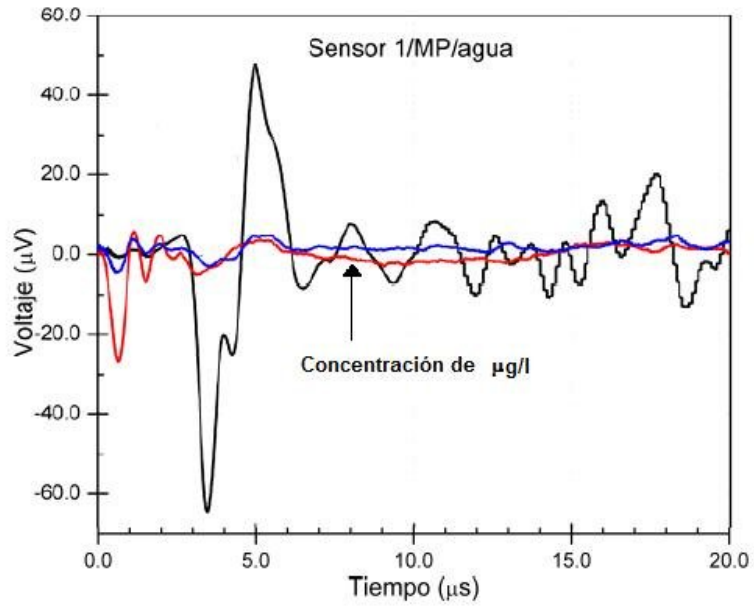
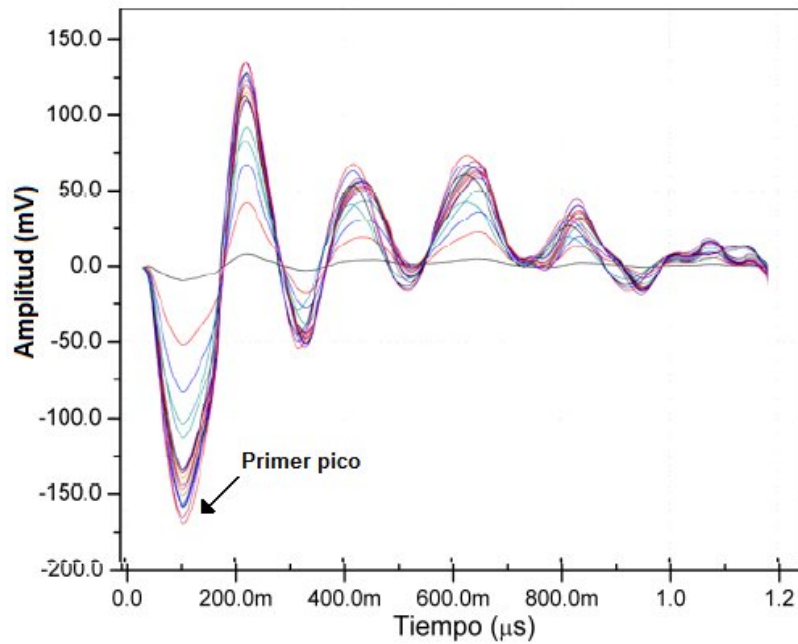


Fig.2.4 Espectro de emisión del NaCl:Mn²⁺

Con esta metodología se realizaron dos experimentos principales: En el primero se utilizó como detector un sensor piezoeléctrico de 1MHz y en el segundo se usó un sensor piezoeléctrico de 5Mz con el monocristal de NaCl:Mn²⁺ adherido a él. Los resultados demostraron la superioridad en sensibilidad del segundo detector respecto al primero. Las señales fotoacústicas adquiridas con el sensor 1 muestran una relación señal/ruido baja y la señal se pierde a concentraciones del orden de los [$\mu\text{g/l}$] por lo que no tiene la suficiente resolución para desarrollar una curva de calibración (Ver fig.2.5 (a)). El sensor 2 alcanzó un límite de detección de 0.01 $\mu\text{g/l}$ para los pesticidas Atrazina y Metil paratión. Las señales obtenidas con este se presentan en la fig.2.5 (b). Para realizar las curvas de calibración se tomó el valor del primer pico de la señal FA, en este caso el primer pico es negativo.



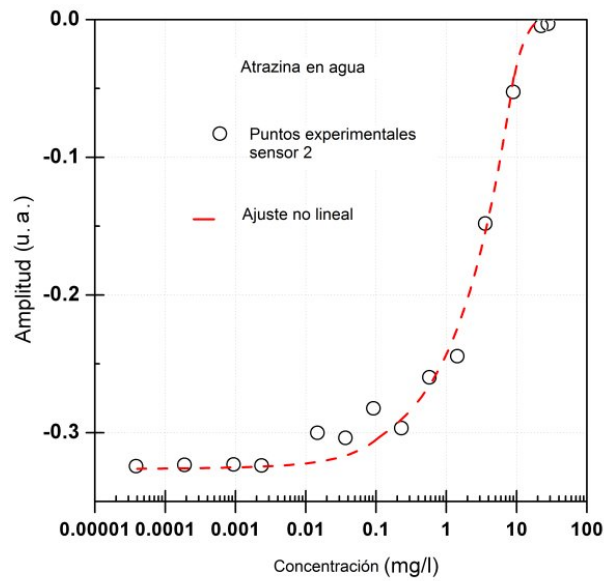
(a) Señales fotoacústicas adquiridas con el sensor 1



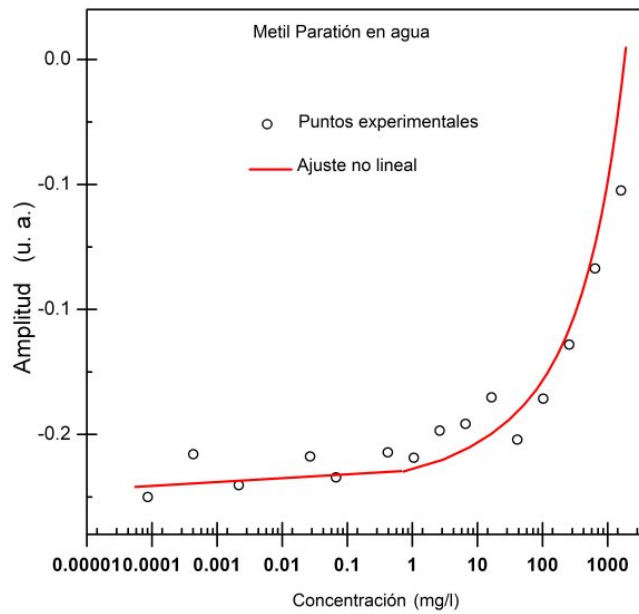
(b) Señales fotoacústicas adquiridas con el sensor 2

Fig. 2.5. Señales Fotoacústicas.

Las curvas de calibración para el sensor de 5MHz se despliegan en la fig.2.6. En ellas se muestran la amplitud del primer pico de la señal en función de la concentración del pesticida.



a)



b)

Fig. 2.6 Curvas de calibración obtenidas para los pesticidas
a)Atrazina b)Metil paratión

Los resultados fueron publicados en el artículo *Methodology to analyze pesticides in water by pulsed photoacoustics* [14]. Ver Apéndice II.

b) La segunda metodología tenía por objetivo realizar mediciones *in situ*, esto es, al mismo tiempo que se degrada al pesticida se mide su concentración. El experimento se hizo con la finalidad de monitorear un sistema de purificación de agua en tiempo real. Su arreglo experimental se muestra en la figura 2.7.

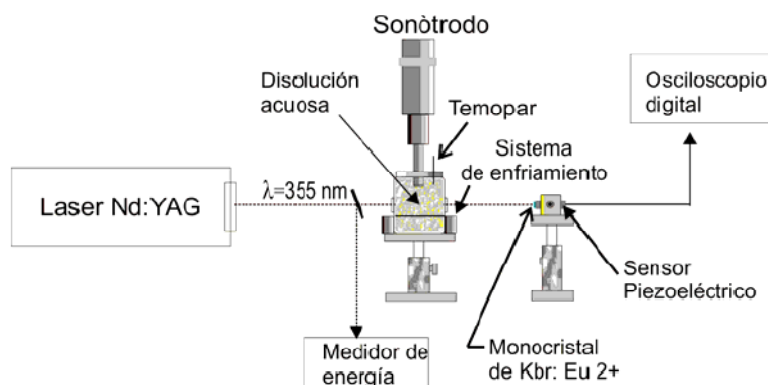


Fig.2.7. Arreglo experimental para medición *in situ*

Está constituido por un láser Nd:YAG a una longitud de onda de 355nm , un Sonotrodo, un termopar, sistema de enfriamiento, un monocristal de KBr: Eu^{2+} cuyo espectro de excitación y emisión se presentan en la fig.2.8, adherido a un sensor piezoeléctrico centrado a 5MHz y un osciloscopio digital. El Sonotrodo genera ondas ultrasónicas que producen radicales OH en la muestra, los cuales van degradando el pesticida. Se realizaron varios experimentos y con los resultados se verificó que es viable realizar la medición de concentración *in situ*. La metodología fue publicada en el artículo *Metodología para detectar in situ pesticidas en agua por fotoacústica pulsada*. Ver apéndice II.

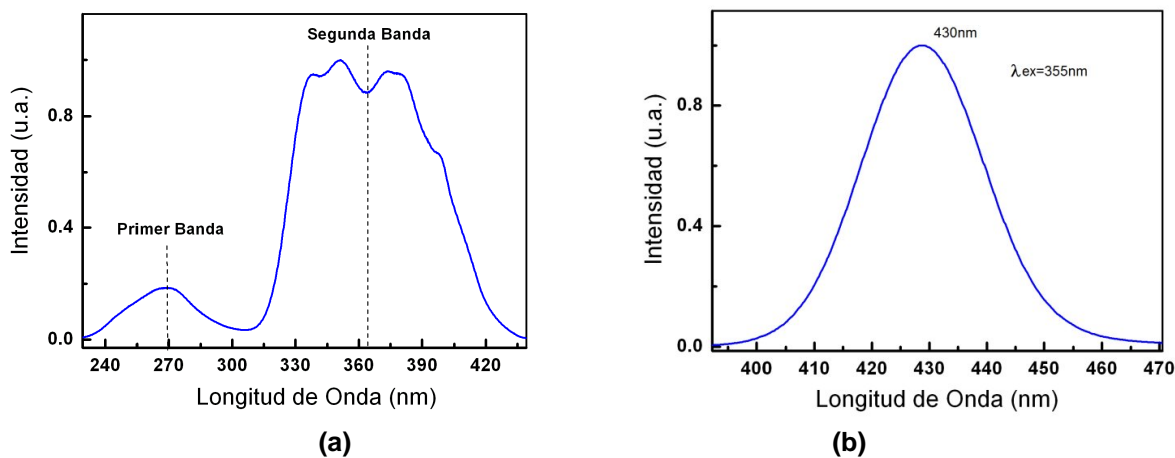


Fig. 2.8 Espectro de excitación (a) y emisión (b) del Kbr: Eu^{2+}

En esta metodología se procesaron las señales con la transformada de Hilbert en un programa escrito en Matlab para obtener la energía bajo la curva y hacer una gráfica de concentración contra energía. Estas gráficas se compararon con las de valor del primer pico y concentración y se observó, cómo se despliega en la figura 2.9, que el comportamiento es prácticamente el mismo por lo que se optó por usar el primer pico como variable para relacionarla con la concentración de la muestra.

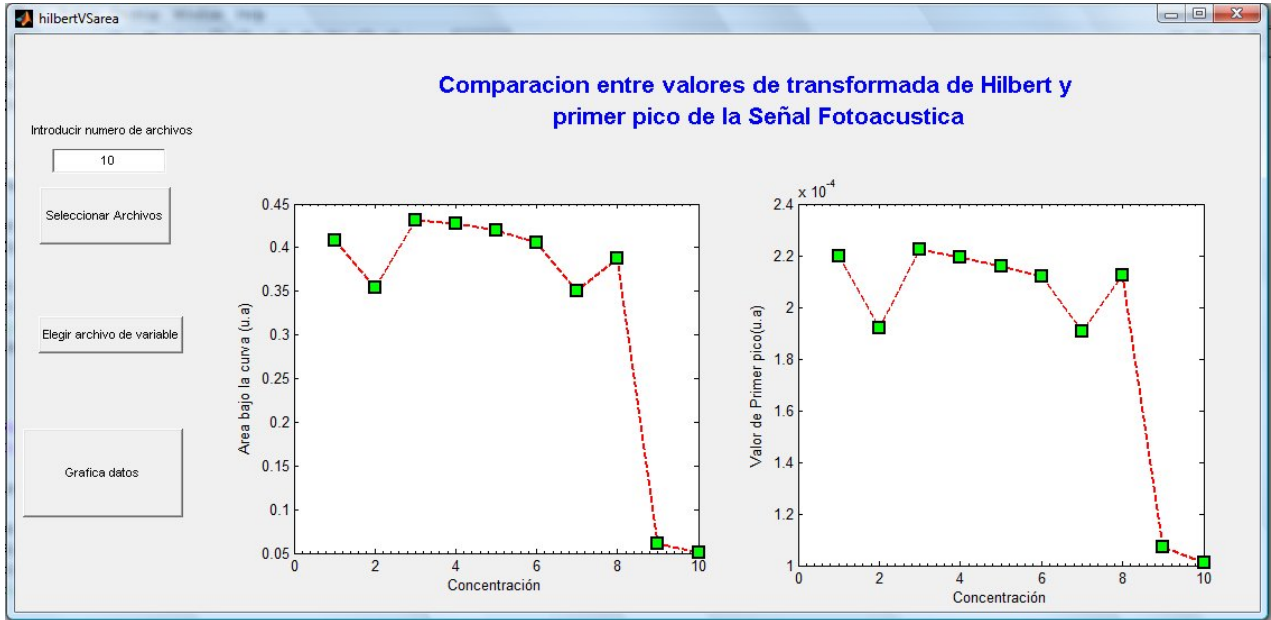


Fig. 2.9 Pantalla del programa de gráficas de energía y primer pico de la señal FA

Con los conocimientos recabados de estos trabajos el siguiente paso fue extraer la información más importante de cada uno, armar la estructura y establecer los parámetros del dispositivo.

2.2 Subsistemas del dispositivo

De las metodologías aplicadas se concluyó que el dispositivo debe de estar dividido en tres subsistemas: fuente de luz, sensor piezoeléctrico con monocristal y por la adquisición y procesamiento de datos que está integrada por un osciloscopio y programas de procesamiento (Ver fig.2.10).

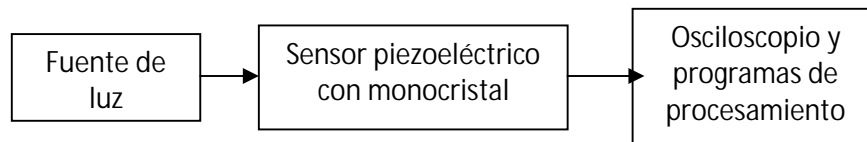


Fig. 2.10. Subsistemas del dispositivo.

Luz

El pulso de luz de la fuente tiene que ser lo suficientemente corto ($<1 \mu\text{s}$) para que la onda FA sea generada. La frecuencia del pulso debe de ser de algunos Hertz y la longitud de onda estar en el intervalo de absorción de los pesticidas.

Las características de la luz se definieron como:

Frecuencia de luz pulsada: 1Hz - 30Hz
Ancho del pulso: 5ns-1000ns
Longitud de onda: 200-260 nm

Sensor piezoeléctrico con un monocristal

Sullivan y Tam (1984) mostraron que la longitud de la señal FA τ_a esta relacionada con la duración del pulso del láser τ_L y el tiempo de transito acústico, definido como el tiempo de propagación a través de la longitud l del la fuente de señal FA [32] :

$$\tau_a \approx (\tau_L^2 + \tau_t^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde
$$\tau_t = \frac{l}{V} \quad (2.2)$$

V es la velocidad del sonido.

Considerando que $l=0.2\text{cm}$ $V \approx 320 \times 10^3 \text{ cm/s}$ (Velocidad del sonido en NaCl) de (2.2) se tiene que $\tau_t=30\text{ns}$, $\tau_L=10\text{ns}$ sustituyendo en la ecuación (2.1) se obtiene $\tau_a = 720\text{ns}$

La relación entre el ancho de banda y la duración de la forma de onda se despliega en la fig.2.11. Esta relación, hecha por Panametrics [34], es utilizada para seleccionar un transductor cuando se tiene el valor de la duración de la señal.

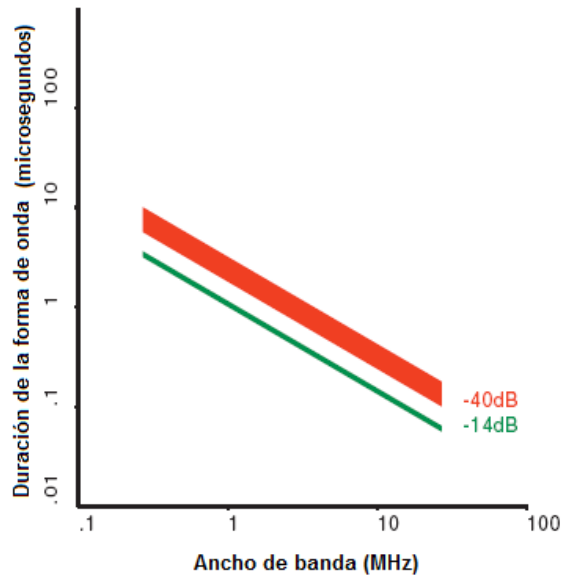


Fig. 2.11 Gráfica que relaciona ancho de banda y duración de la señal

La línea de -40dB se utiliza cuando la duración de la señal se toma al 1% de la amplitud del pico. En la de -14dB se toma aproximadamente el 20% de la amplitud de la señal (Ver. Fig.2.13)

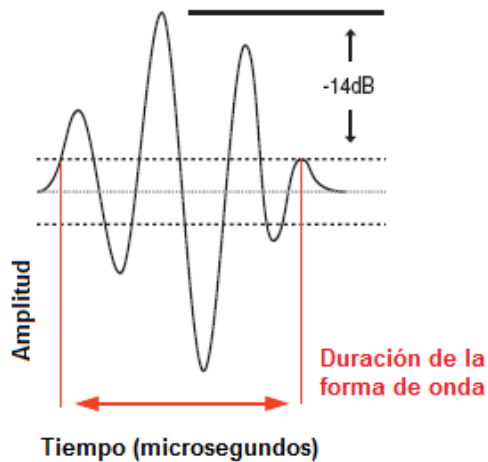


Fig.2.12 Duración de una señal a -14dB

De la gráfica de la fig.2.11, considerando $\tau_a = 720\text{ns}$ y -14dB, se usaría un piezoeléctrico con un ancho de banda de 2MHz.

Con lo anterior se determinaron las características del sensor piezoeléctrico.

Frecuencia de respuesta del piezoeléctrico: 1MHz- 5MHz
 Longitud de onda de excitación del monocristal: 200- 260nm para NaCl:Mn^{2+}
 : 355nm para kBr:Eu^{2+}

Osciloscopio y programas de procesamiento

Como sistema de adquisición de datos se usará un osciloscopio. Este debe de cumplir principalmente con la frecuencia de muestreo necesaria para replicar con aproximada exactitud la forma de la señal.

Frecuencia de muestreo del osciloscopio > 10MHz

Tipo de filtro para procesamiento de la señal: Una vez que se adquiere la señal FA se tiene que procesar para acondicionarla y eliminar el ruido. Para ello se escribieron y usaron programas que se describen en el capítulo 5.

Se han presentado las metodologías en las que se fundamentó el diseño del dispositivo cuantificador de pesticidas. La primera presenta al monocristal de NaCl como parte esencial para generar la señal FA alcanzando límites de detección a nivel traza. La segunda corroboró que la curva de calibración se realiza tomando el valor del primer pico de la señal. De las dos se sustrajeron los parámetros que se considerarán para el diseño del dispositivo cuantificador de pesticidas que se describe en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Dispositivo para cuantificar pesticidas

Se describe el funcionamiento y los subsistemas del Dispositivo para Cuantificar Pesticidas (DCP).

3.1 Diseño del DCP

Con los parámetros y los subsistemas establecidos en el capítulo anterior se diseñó el DCP.

- Como señal de entrada se eligió una lámpara de Xe pulsada (denotadas como a,b en la fig. 3.1.) en lugar del láser. La selección se hizo con conocimiento del ancho del pulso que es de aproximadamente de 400ns [28]. La longitud de onda que será absorbida por la muestra es elegida con un monocromador (d) en vez del cristal doblador y el prisma.
- La luz transmitida por la muestra contenida en una celda de cuarzo es detectada por un monocristal de NaCl:Mn^{2+} adherido a un sensor piezoeléctrico.(g,h)
- La adquisición y procesamiento de datos se realizó con un osciloscopio de 500MHz (i), un programa escrito en Matlab y el uso de funciones estadísticas de Origin.

Con estos cambios se consiguió una versión preliminar del DCP con el que ya se podían realizar pruebas. En la figura 3.1 se observa la transición de la metodología a la versión preliminar del dispositivo.

Modificaciones finales

Para tratar de mejorar y refinar el DCP se hicieron pruebas con un fotomultiplicador, las cuales consistieron en colocar en lugar del monocristal y el sensor piezoeléctrico un fotomultiplicador Hamamatsu y un contador de fotones marca SRS modelo SR400 para cuantificar los fotones que no son absorbidos por el pesticida (Ver. Fig.3.2). Se observó que si se usa una lente que concentre la luz transmitida por la muestra, la cantidad de fotones que incide sobre el monocristal es mayor que sin la lente. El contador fue programado (Ver apéndice V) para poder hacer el conteo cada 0.1s.

El programa escrito en Matlab para acondicionar y quitar el ruido de la señales. Se programaron varias versiones y se comparó su resultado con el que concluimos que usando Wavelets, además de un filtro pasa bajas, se obtienen señales más limpias. La última versión del programa se describe con más detalle en el capítulo 5.

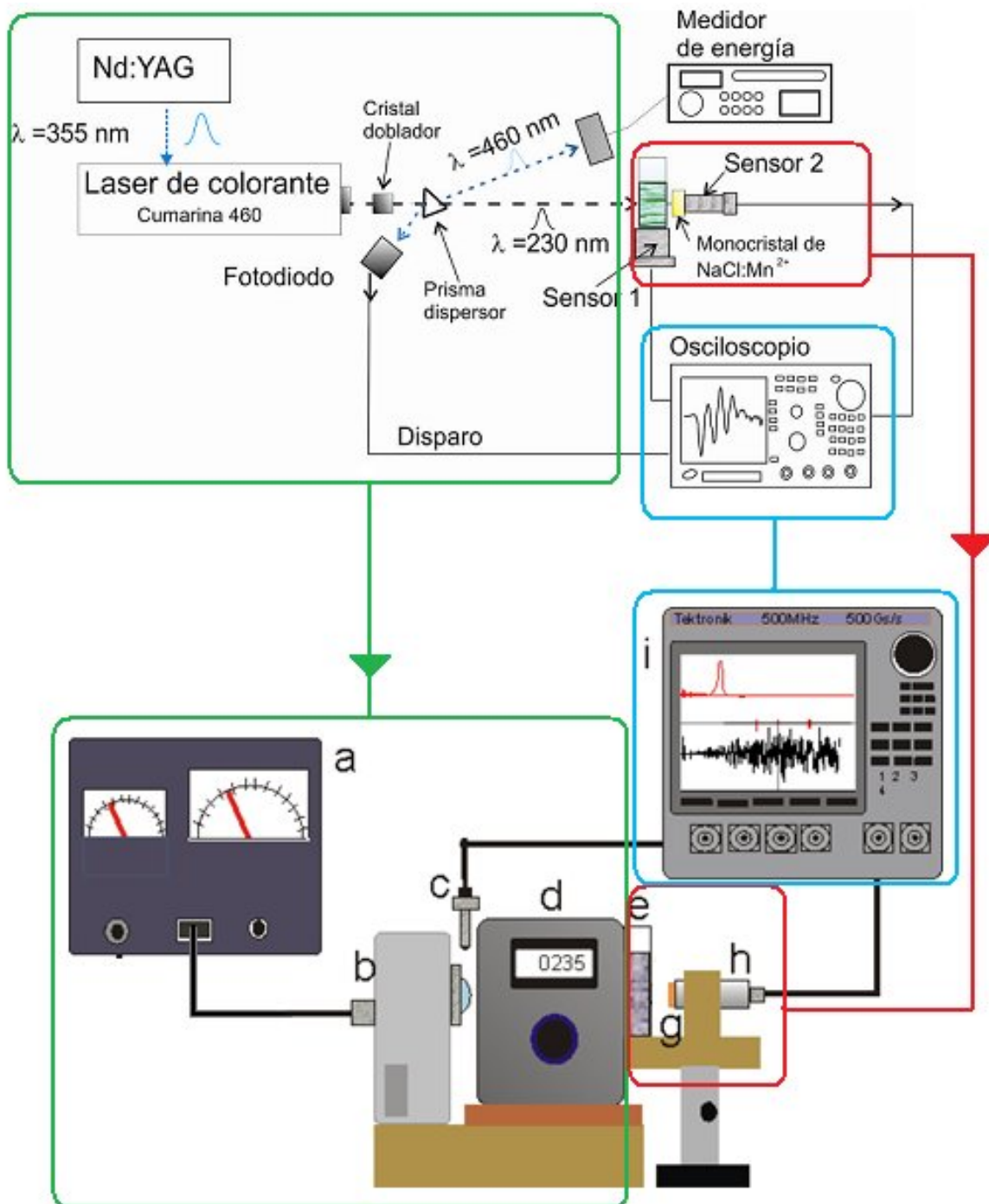


Fig.3.1 Transición del arreglo experimental al DCP.



Fig. 3.2. Arreglo experimental de pruebas con fotomultiplicador.

Estas modificaciones nos llevaron a la versión final del DCP. Su diagrama esquemático se despliega en la figura 3.3 y sus componentes son:

- a) Fuente de alimentación de 11 a 28V a 1A
- b) Lámpara de Xenón de destello marca Hamamatsu modelo L9455
- c) Fotodiodo
- d) Monocromador
- e) Celda de cuarzo
- f) Lente de cuarzo de 1.5 cm de diámetro y 5cm de distancia focal
- g) Monocristal de NaCl:Mn²⁺
- h) Sensor piezoeléctrico de 5MHz
- i) Osciloscopio

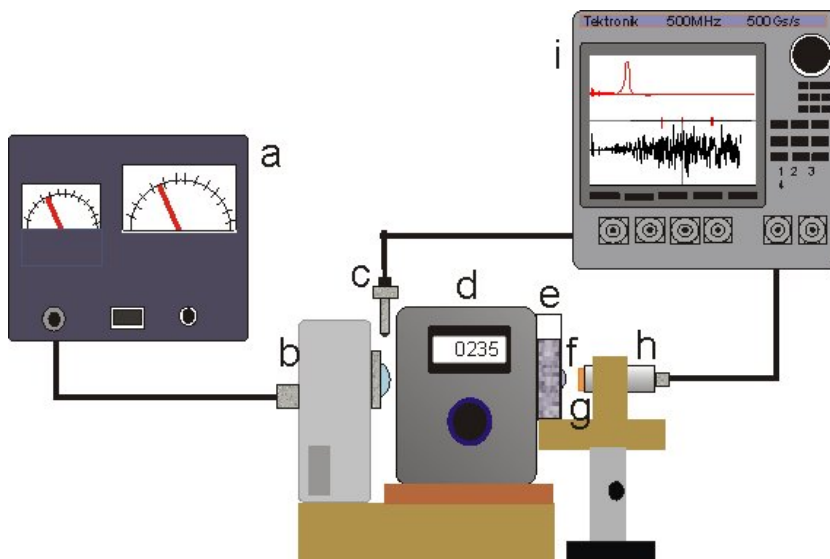


Fig.3.3 Esquema del Dispositivo para cuantificar pesticidas.

3.2 Descripción del DCP

La lámpara de xenón de destello (b) emite luz pulsada en el intervalo de 180nm a 800nm a una frecuencia de 10 Hz. La luz que emite la lámpara es detectada por un fotodiodo (c) cuya señal sirve como disparo del osciloscopio y como sensor de la variación de energía del pulso de la lámpara. Esta luz pasa a través del monocromador (d) cuya longitud de onda seleccionada es de 238nm. La luz procedente del monocromador incide en la muestra (e) que está contenida en una celda de cuarzo; posteriormente llega a una lente convergente de cuarzo (f) que enfoca sobre el monocristal (g) y el piezoeléctrico (h) que adquiere la señal fotoacústica generada por la luz transmitida a través de la solución del pesticida y que incide sobre el

monocristal de NaCl:Mn^{2+} . La señal del fotodiodo y la señal fotoacústica son guardadas en un osciloscopio digital Tektronix modelo TDS 520D (i). La amplitud de la señal fotoacústica generada en el monocristal dependerá de la concentración de la muestra contenida en la celda de cuarzo. Mientras menos concentrada este la muestra, mayor amplitud tendrá de la señal.

3.2.1 Descripción de los componentes

(a) Fuente de alimentación

Para alimentar a la lámpara se diseñó primero una fuente preparatoria modelada con el programa Pspice versión 9.2, se adquirió el material eléctrico según normas, y se ensambló el prototipo para calibrar y evaluar los elementos eléctricos para cumplir con las especificaciones del fabricante de la lámpara (ver apéndice III), una vez probada se ensambló la fuente regulada final.

Las especificaciones del fabricante son las siguientes:

- Voltaje: 11V- 28V de DC
- Corriente: 1 A
- Pulso cuadrado con un ancho mínimo de $10\mu\text{s}$, frecuencia máxima de 530 Hz y una amplitud de 5 a 10V.

La configuración final de la fuente regulada se despliega en la figura 3.4.

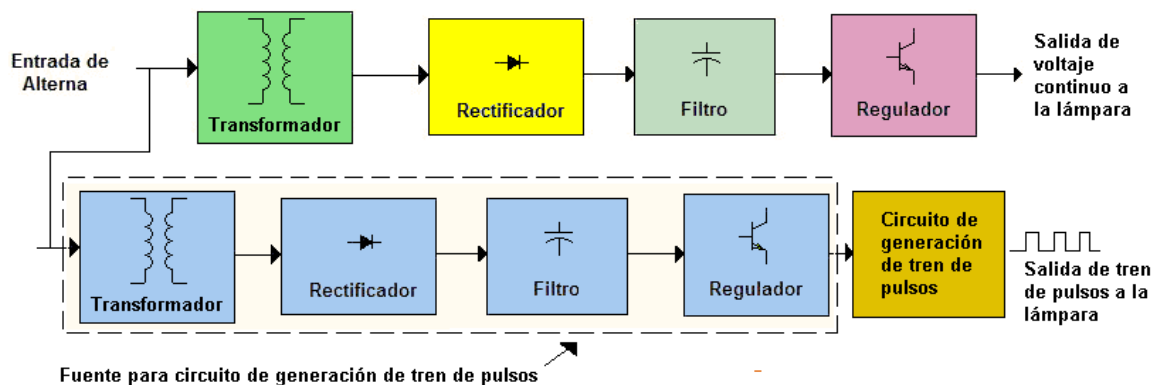


Fig.3.4. Diagrama de bloques de la fuente.

Cálculo de los valores de los elementos de la fuente

1) Transformador

Considerando el voltaje de salida de la fuente, el voltaje diferencial que pide el regulador y la máxima corriente que la fuente debe manejar se eligió el voltaje de salida del transformador de 28 Vac con una corriente de 4A.

2) Rectificador

Tomando en cuenta la corriente y voltaje que puede suministrar la fuente se eligieron las características del puente rectificador de onda completa.

Voltaje directo: 1 V

Para calcular el voltaje inverso se usó la ecuación (1.15): $V_{ef} = (1.1)2 \sqrt{2}$

Donde $V_{ef} = 19.79 \text{ V}$

Voltaje inverso: 61 V, se eligió un diodo con un valor comercial de voltaje inverso de 200V.

Considerando la corriente máxima que puede manejar la fuente que es de 4 A y que el criterio de la corriente de trabajo de un diodo es la corriente máxima de la fuente más el 30% de la misma, se tiene que :

$$(0.3) 4 \text{ [A]} = 1.2 \text{ [A]} \quad 4 \text{ [A]} + 1.2 \text{ [A]} = 5.2 \text{ [A]}$$

Se eligió un diodo con corriente directa de 6 A

3) Capacitores de filtro

El valor del capacitor del filtro de la fuente se elige en base al voltaje de rizo. Si consideramos un rizo de 1 volt con una corriente de 4 A de la ecuación (8) despejamos C y tenemos: $C = 9600 \mu\text{F}$. El voltaje que el capacitor debe soportar se calculó considerando el voltaje rectificado por el puente menos la caída del voltaje en 2 diodos, por lo que

$$V_{\text{cap}} = V_{\text{rect}} - 2V_{\text{diodo}} = 35.6$$

Se eligieron tres capacitores electrolíticos de aluminio de $4700 \mu\text{F} \pm 20\%$ a 50V. Con corriente de 1000mA (1 A) se tiene por la ecuación (1.16), $f_{\text{rizo}} = \frac{I}{C} = 170 \text{ mV}$, que el de rizo es 170mV.

4) Regulador

La regulación que tiene la fuente es lineal. En base a las características de voltaje y corriente pedidas por el fabricante se eligió el regulador LM338 (ver apéndice III) que permite una salida de voltaje de 1.2V a 32V con una corriente máxima de 5 A. Los valores de las resistencias que determinan el voltaje de salida se calcularon de la ecuación (1.17):

$$V_O = V_{\text{(ref)}} (1 + R_2/R_1)$$

donde $V_{\text{(ref)}}$ es el voltaje de referencia generado por el regulador que en este caso es de 1.25 V. Considerando que $V_O = [11\text{V}-28\text{V}]$ y fijando el valor de R_1 a 120Ω , se despeja la ecuación (1.17) y se calcula R_2 :

R_2 =resistencia variable de 2 k Ω . En la figura 3.5 se despliega el circuito electrónico de la fuente. A la entrada y salida del regulador van conectados capacitores de *bypass* C3 y C5. C3 evita que señales de altas frecuencias entren al regulador y C5 mejorara la respuesta transitoria del regulador. El diodo D1 evita que la descarga de los capacitores vaya hacia el regulador.

Circuito de generación de tren de pulsos

Para alimentar al circuito de tren de pulsos se diseñó una fuente de 5 a 10V a 500 mA. (Ver. Fig.3.6). Los valores de los componentes de esta fuente se encuentran en el apéndice IV.

El pulso que activa la lámpara tiene una forma de onda cuadrada con un ancho de 10 μs a una frecuencia de 10Hz (Ver apéndice III). El pulso se genera con dos circuitos integrados

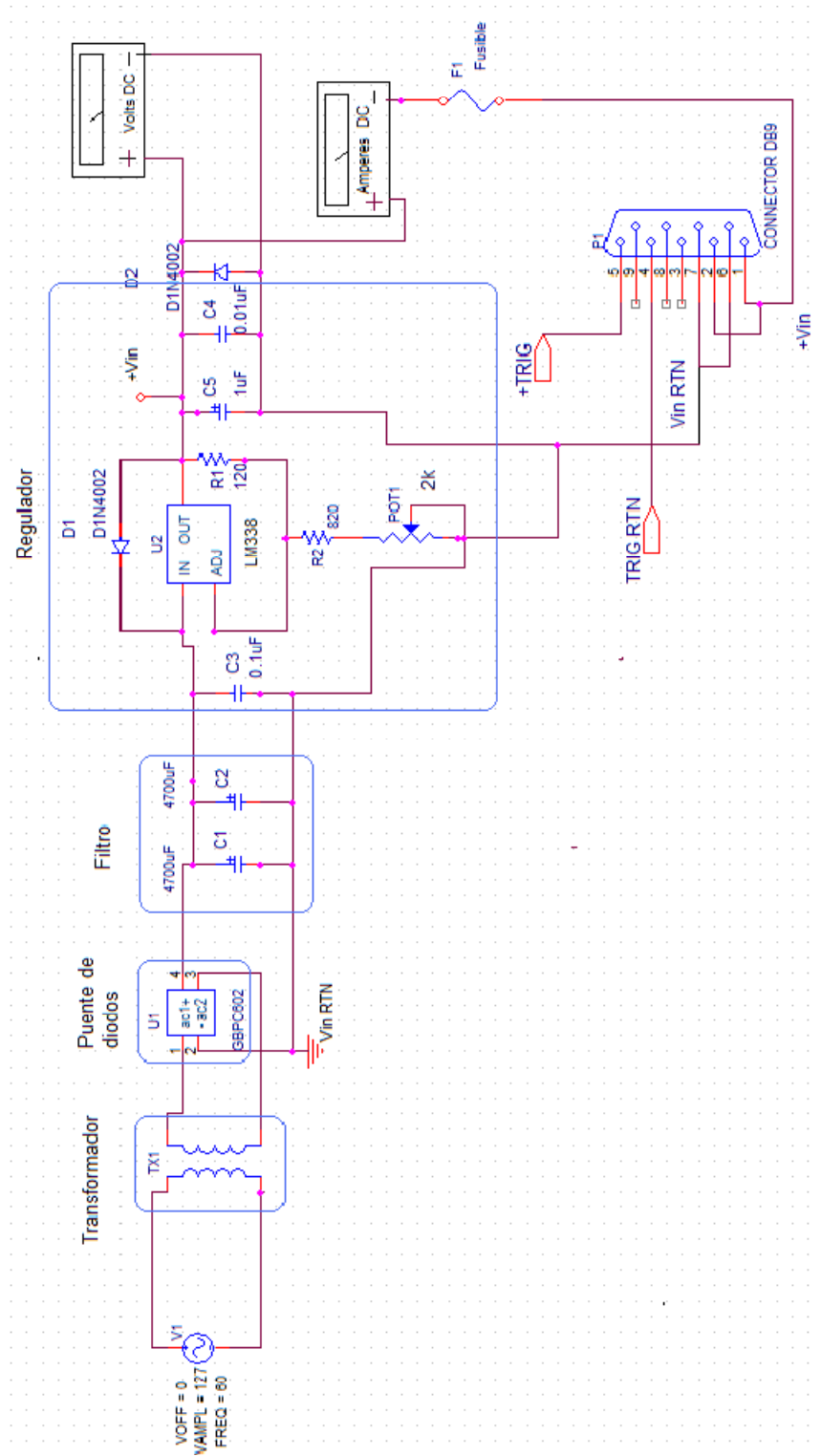


Fig. 3.5. Diagrama electrónico de la fuente regulada.

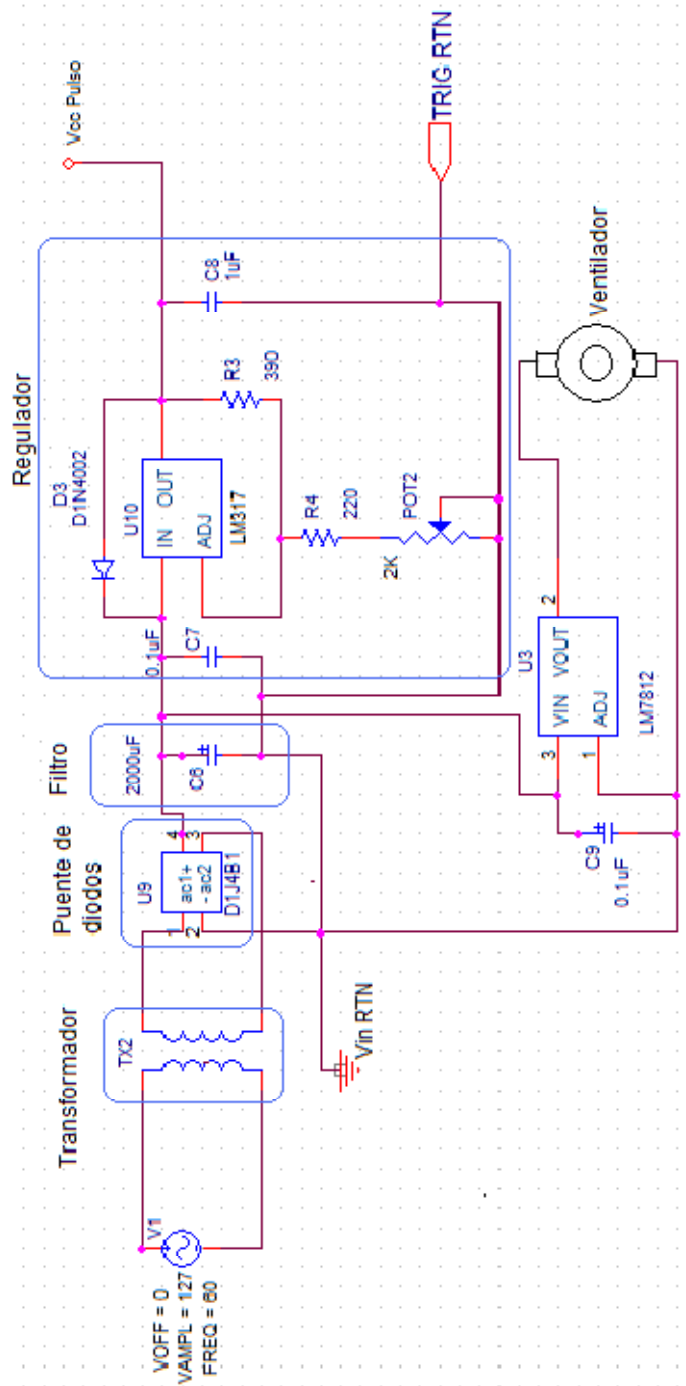


Fig.3.6 Fuente de alimentación para generador de pulsos

LM7555 el cual pertenece a la familia CMOS y tiene un bajo consumo en comparación con el 555. Presenta un tiempo de levantamiento de 75ns. El primer 7555 está conectado en forma astable, su salida va hacia un circuito formado por una resistencia y un capacitor. Este circuito asegura que solo un pulso negativo a 10Hz entrará a la terminal del disparador del segundo 7555, conectado de manera monoestable, que finalmente genera el pulso de 10µs a una frecuencia de 10Hz. En la fig. 3.7 se presenta su circuito electrónico.

Para calcular los valores de los componentes en la conexión de forma astable se utilizaron las ecuaciones de la hoja de datos del ICM7555 (ver apéndice III) :

$$f = \frac{1}{(\quad)} \quad (3.1)$$

Para $f=10\text{Hz}$, se tiene que $C=10\mu\text{F}$, $R_A=1\text{k}\Omega$ y R_B es un potenciómetro de $10\text{k}\Omega$.

De la misma manera, para calcular los componentes para la operación monoestable se utilizó la siguiente ecuación:

$$T = 1.1RC \quad (3.2)$$

Para $T=10\mu\text{s}$ se tiene que $C=0.1\mu\text{F}$ y $R=90.9\Omega$

Los valores de la resistencia y el capacitor que van conectados a la salida del astable se calcularon de la siguiente manera:

$$t=RC \quad (3.3)$$

donde t es la constante de tiempo. Para una constante de $20\mu\text{s}$ se tiene $R=1\text{ k}\Omega$ $C=0.02\text{ uF}$

Acoplamiento de dispositivos

La fuente de 20 V a 1 A y el circuito generador de pulsos se ensamblaron en diferentes tarjetas impresas pero en el mismo chasis. Ambos circuitos fueron conectados por medio de las terminales negativas de los puentes de diodos de la fuente principal y la de la fuente que alimenta al circuito de pulsos, conectando este punto a su vez a tierra. La salida de la fuente principal y la del pulso van un conector DB9 que está soldado a un cable de 50cm de longitud y que finalmente se conecta a la lámpara. La longitud del cable se eligió con respecto a las especificaciones del fabricante de la lámpara.

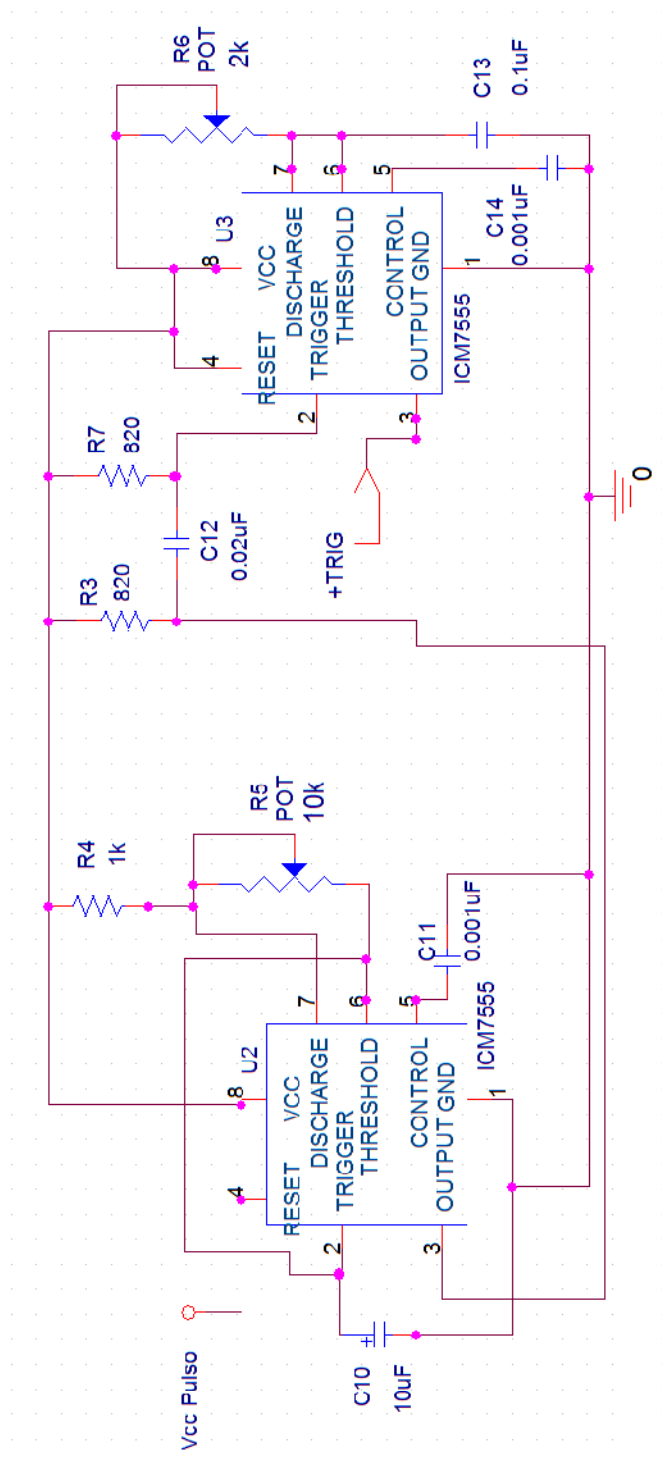


Fig. 3.7 Circuito de generación de pulsos

Simulación

Se realizó la simulación de la fuente en el programa PSPICE 9.2 para verificar el diseño del circuito. El análisis se hizo en el dominio del tiempo. En la simulación se utilizó una carga de 20Ω para tener una corriente de 1 A, que es la corriente que la lámpara demandará. En la figura 3.8 se observa un voltaje constante de 20V y en la 3.9 el voltaje de rizo después de los capacitores de filtro. En la fig. 3.10 se presenta la corriente de 1 A a una carga de 20Ω .

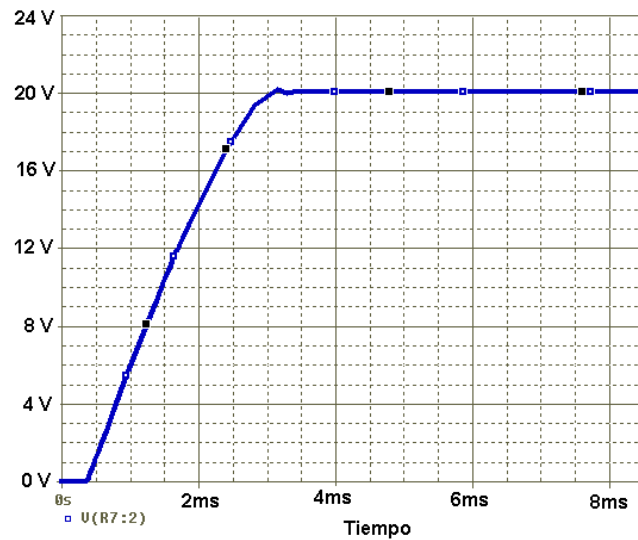


Fig. 3.8. Voltaje de salida de la fuente con carga de 20Ω .

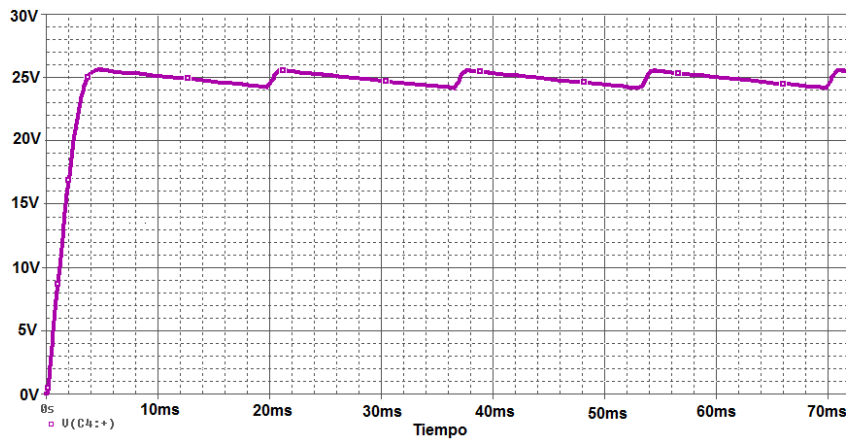


Fig. 3.9. Voltaje de rizo a la salida del filtro con carga de 20Ω .

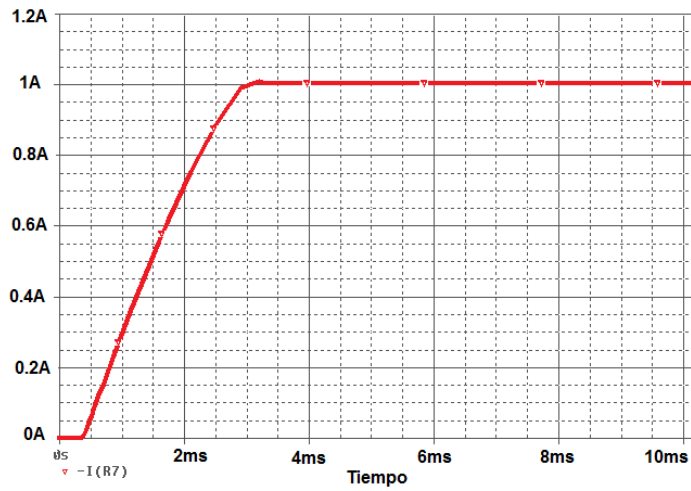


Fig. 3.10. Corriente con carga de 20Ω.

El tren de pulsos a una frecuencia de 10 Hz que serán los que activan a la lámpara de Xe se despliegan en la figura 3.11. La fig. 3.12 muestra el ancho de estos pulsos el cual es de 10μs.

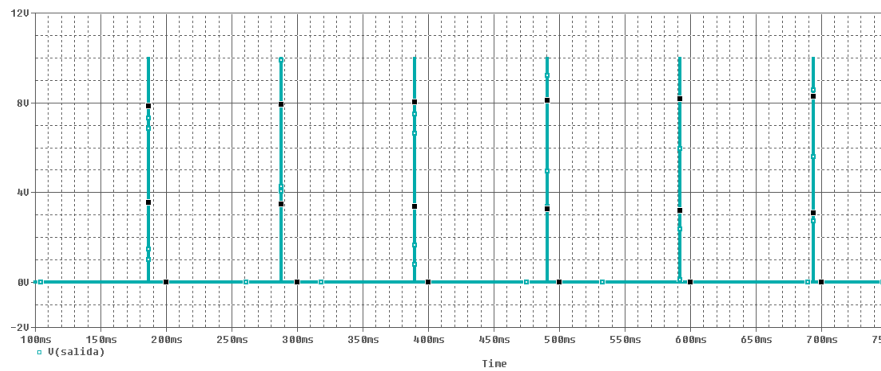


Fig.3.11. Tren de pulsos.

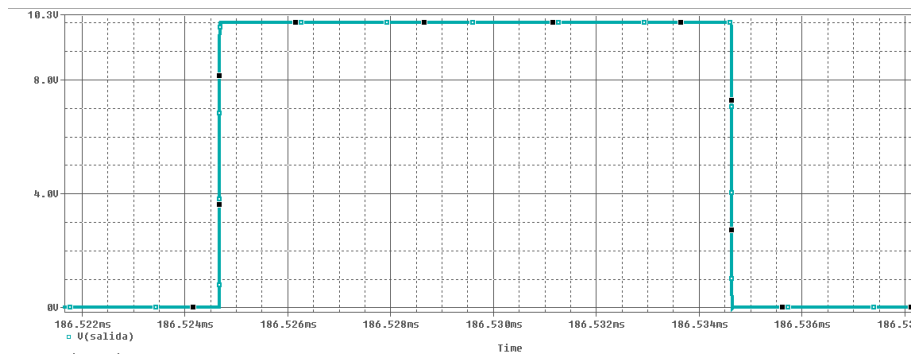


Fig. 3.12. Forma y ancho del pulso.

Regulación de voltaje

Se realizó la medición de voltaje con la lámpara como carga y sin carga con un osciloscopio LeCroy a una temperatura de 23°C y se obtuvieron los siguientes valores:

Voltaje sin carga: $V_o=23.9$ V

Voltaje con carga: $V_L=23.68$ V

De (2) se tiene que el porcentaje de regulación de voltaje=0.92%

Impedancia de la fuente:

Para calcular la impedancia de la fuente se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{---} \quad (3.4)$$

Con una carga de 19.4Ω se obtuvo:

Voltaje sin carga $V_o=22.905$ V

Voltaje con carga $V_L=21.482$ V

Corriente $I= 1.1213$ A

Sustituyendo los valores en (3.4) se tiene que $Z_o=1.26 \Omega$

Voltaje de rizo

Con un osciloscopio Lecroy se observó el voltaje de rizo de la fuente para una carga de 20Ω a 20 V. El rizo que es de 700 mV. Ver fig. 3.13.

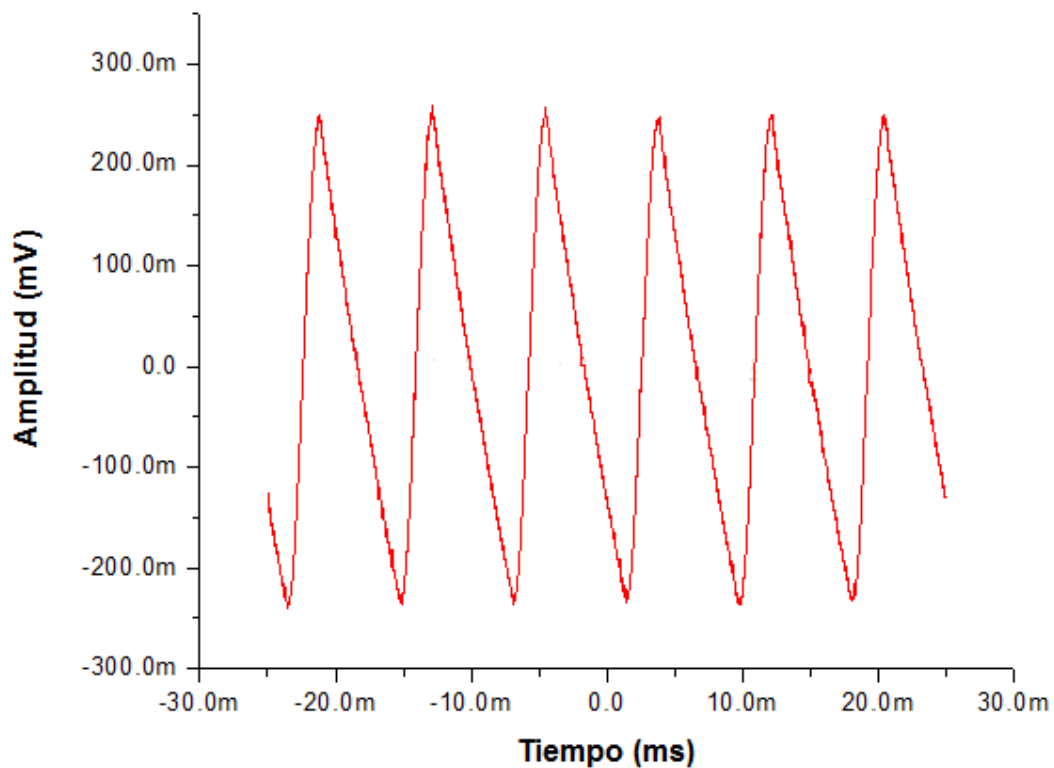


Fig. 3.13 Rizo de la fuente con una carga de 20Ω .

Características finales de la fuente

Las características finales de la fuente se presentan en la siguiente tabla:

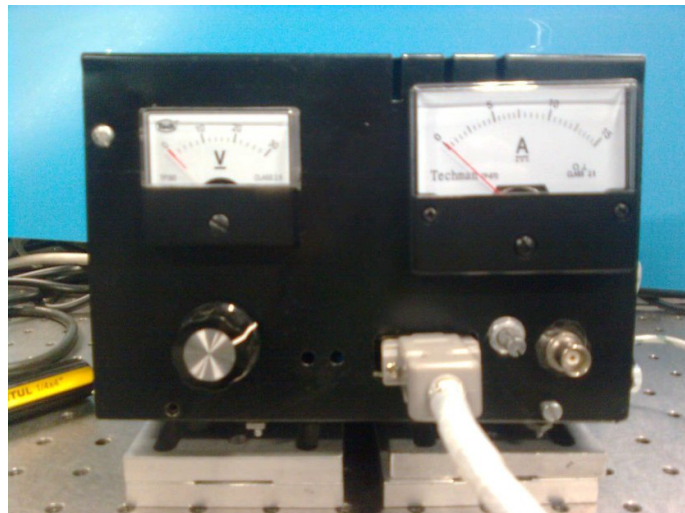
Salida de voltaje	11-28 V
Salida de corriente	0-1 A
% de regulación de voltaje con carga (lámpara de Xe)	0.92%
Protección	Corto circuito y polaridad.
Voltaje de rizo (carga de 20 Ω a 20 V)	500 mV
Requerimientos de corriente	120 Vac a 60 Hz
Impedancia de la fuente	1.26 Ω

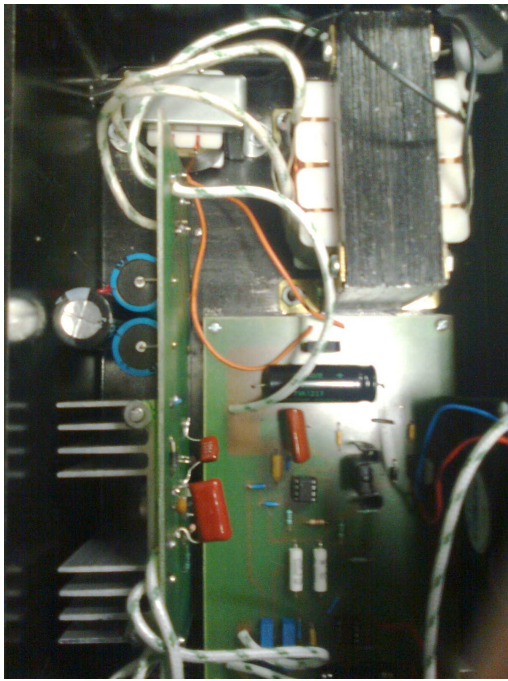
Tabla 3.1. Especificaciones de la fuente de alimentación de la lámpara de Xe.

La lista de los componentes y diagramas del circuito impreso de la fuente se presentan en el apéndice IV.

En la figura 3.14 se muestra la fuente ensamblada y lista para conectarse a la lámpara de Xe.

(a) Vista exterior





(b) Vista interior.
Izquierda: Circuito de alimentación de la lámpara.
Derecha: Fuente del circuito generador de pulsos con los componentes del mismo.

Fig. 3.14 Fuente regulada ensamblada.

La forma de onda del pulso de disparo se observó con un osciloscopio Tektronix TDS 520D (ver fig. 3.15). En la tabla 3.2 se presentan sus características.

Ancho del pulso	10.9 μs
Tiempo de levantamiento	200 ns
Tiempo de caída	300 ns
Amplitud	9.7 V

Tabla 3.2 Características del pulso de la fuente regulada

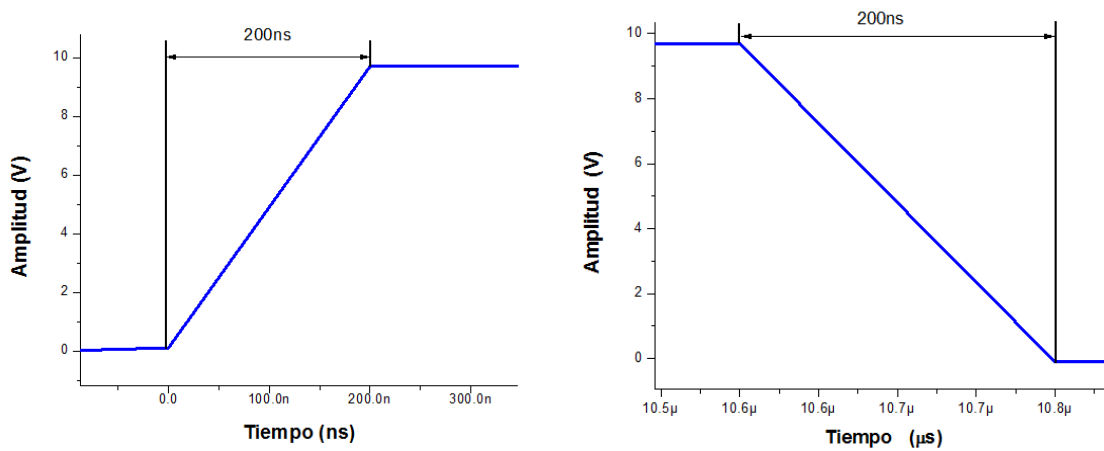
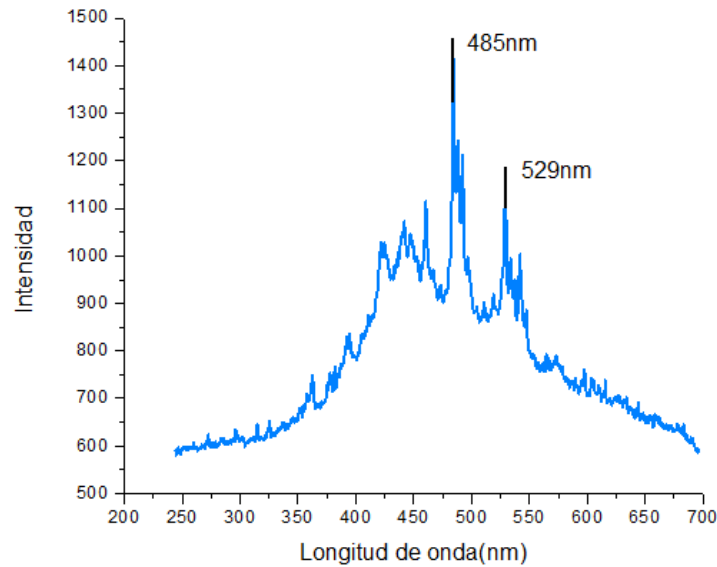


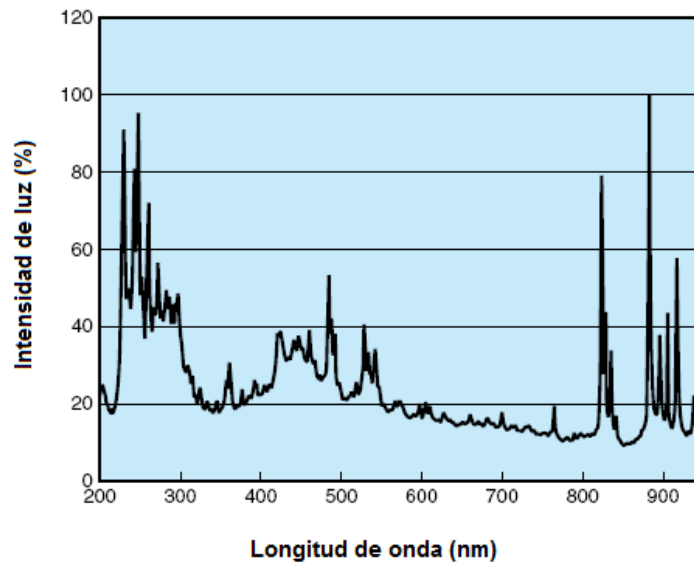
Fig.3.15 Tiempo de levantamiento y caída del pulso generado por la fuente

(b) Lámpara de Xenón

La fuente previamente descrita alimenta al circuito de alto voltaje de la lámpara de Xenón de destello Hamamatsu L9455 (Ver apéndice III). La lámpara tiene una distribución espectral de 150nm a 800nm; su espectro, ver fig.3.16 (a), se obtuvo con un espectrómetro Ocean Optics HRD2000⁺ con un intervalo de 250nm a 700nm. El espectro de la fig. 3.15 (b) es el obtenido por el fabricante el cual esta normalizado. La salida de la lámpara es de hasta 5W con un ancho de pulso de 400ns.



(a)



(b)

Fig.3.16 Espectro de la lámpara de Xe (a) Sin normalizar (b) Normalizado

Pulso de la lámpara

Las características del pulso se detectaron con un fotomultiplicador Hamamatsu H5783-04 (ver apéndice III). En la figura 3.17 se presenta el pulso de luz generado por la lámpara bajo las siguientes condiciones: voltaje de descarga 600V, capacitor de descarga 0.22uF, frecuencia de 10Hz.

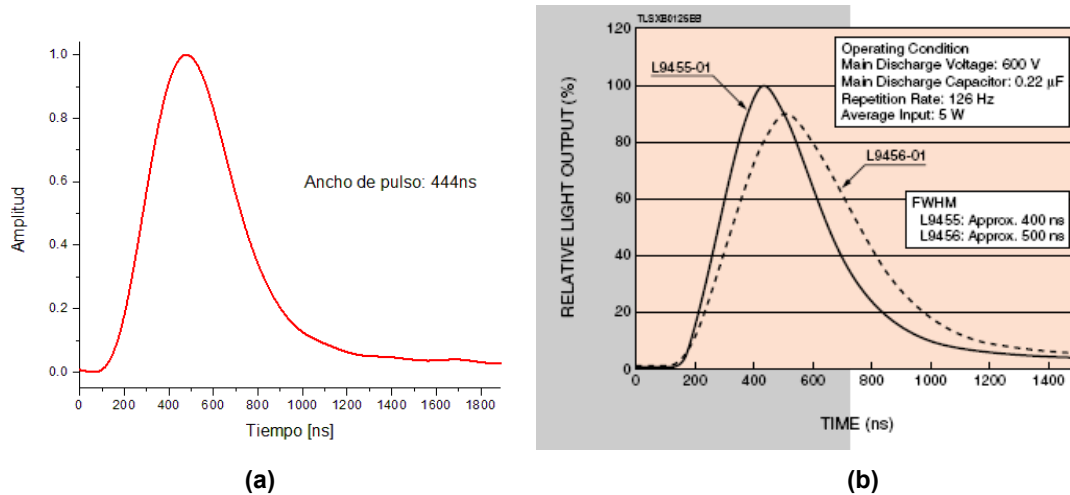


Fig.3.17 Forma de onda del pulso de la lámpara de Xe (a) Pulso con fuente implementada en el Instituto de Ingeniería (b) Pulso con fuente de Hamamatsu

Estabilidad de la lámpara

La estabilidad de la luz emitida por la lámpara es la fluctuación de la intensidad de salida (ver apéndice III), se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Desviación Estándar}}{\text{Amplitud promedio del pulso}} \times 100\% \quad (3.5)$$

En la figura 3.18 se muestra el comportamiento en amplitud del pulso durante una prueba que consistió en mantener la lámpara encendida un tiempo de 30min. Cada minuto se guardó la señal del pulso en un osciloscopio Tektronix modelo TDS 520D y con un programa escrito en Matlab se obtuvieron los máximos de amplitud de cada pulso y se calculó la ecuación de amplitud contra tiempo :

$$Y=0.002313 - 2.078 \times 10^{-6} X \quad (3.6)$$

Donde X es el tiempo en minutos y Y la amplitud en mV.

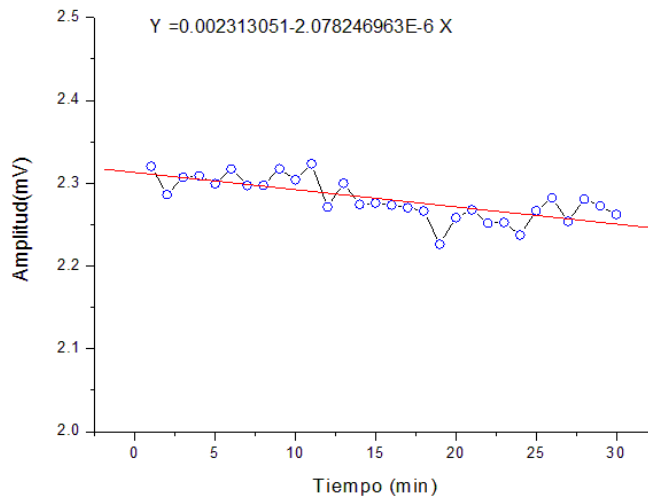


Fig.3.18 Comportamiento del pulso de la lámpara de Xenón

Amplitud del pulso promedio: 2.280838 mV ± 0.0252mV

Sustituyendo los valores de la amplitud del pulso en 3.5, se tiene que la estabilidad de la lámpara es de 1.105%. Este valor indica que la lámpara presenta una fluctuación del 1.105%, que es un valor aceptable. La hoja de especificaciones del fabricante muestra un valor del 2%.

Potencia de la lámpara

La máxima potencia de la lámpara es de 5 W. La potencia se calcula multiplicando la frecuencia de la emisión por la energía por pulso.

$$P(W)=Ef \tag{3.7}$$

donde f: Frecuencia de emisión del pulso

E: es la energía de entrada por pulso y se calcula con la siguiente ecuación

$$E(J)=1/2C_m V_m^2 \tag{3.8}$$

donde C_m : Capacitor de descarga principal y V_m : Voltaje de descarga principal

La frecuencia del pulso es de 10 Hz.

Considerando que $C_m= 0.22 \mu F$, $V_m=600 V$ la energía de entrada a la lámpara es de: $E=39.6mJ$.

Por lo tanto, la potencia de salida de la lámpara es :

$$P= 396 mW$$

Frecuencia de pulso de la lámpara

Dado que la potencia de salida de la lámpara (3.7) depende de la frecuencia de los pulsos, se realizaron pruebas para comparar señales fotoacústicas obtenidas con la lámpara operando a las frecuencias de 10, 15 y 30 Hz. Los resultados se despliegan en la fig. 3.19 .

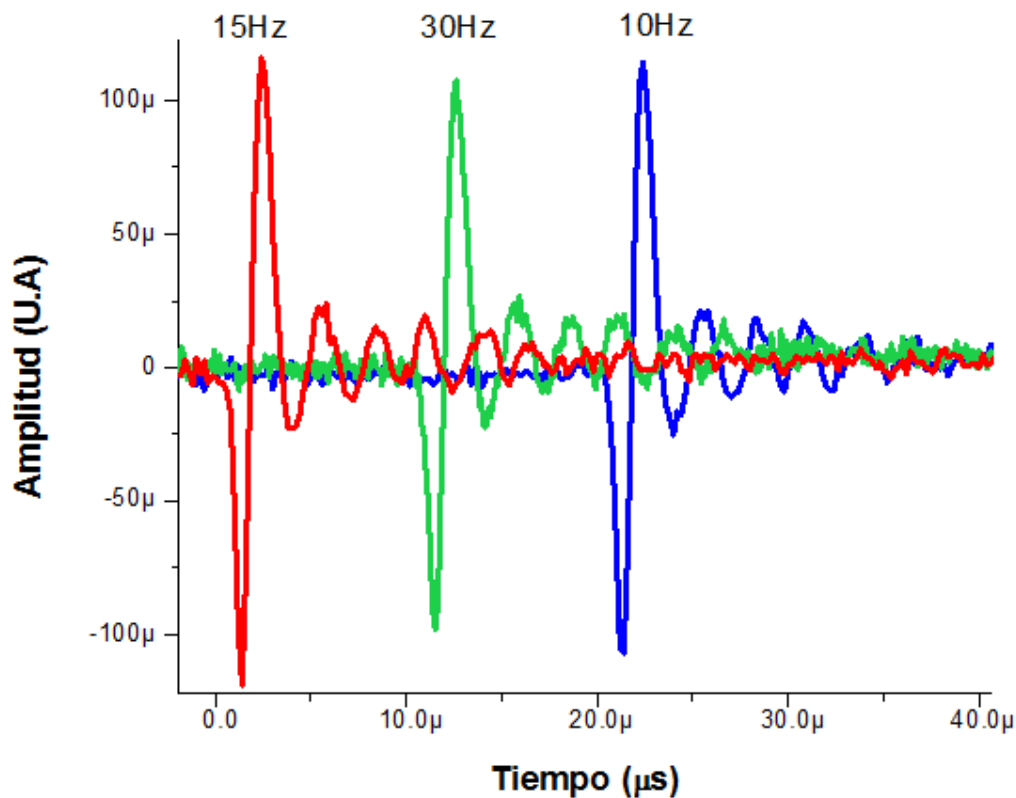


Fig. 3.19 Señales fotoacústicas a diferentes frecuencias

Se observó que la amplitud de la señal cambia muy poco en relación al valor de la frecuencia. Por lo que se decidió usar 10Hz y para evitar el gasto innecesario de la lámpara ya que tiene una vida útil de 1×10^9 pulsos.

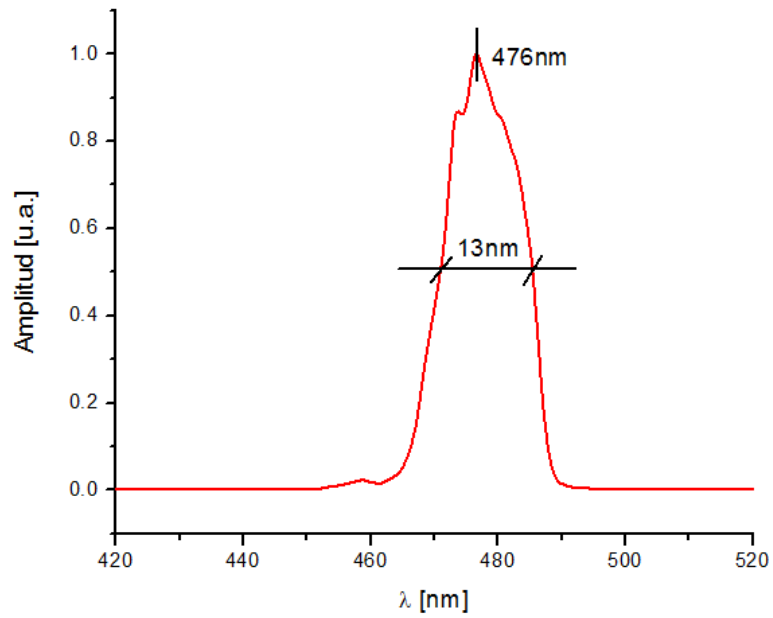
(c) Fotodiodo

Para sensar la amplitud del pulso y disparar el osciloscopio se utilizó un fotodiodo de alta velocidad modelo SM1PD1A marca ThorLabs (Ver apéndice III) con un tiempo de levantamiento y caída de 45 ns

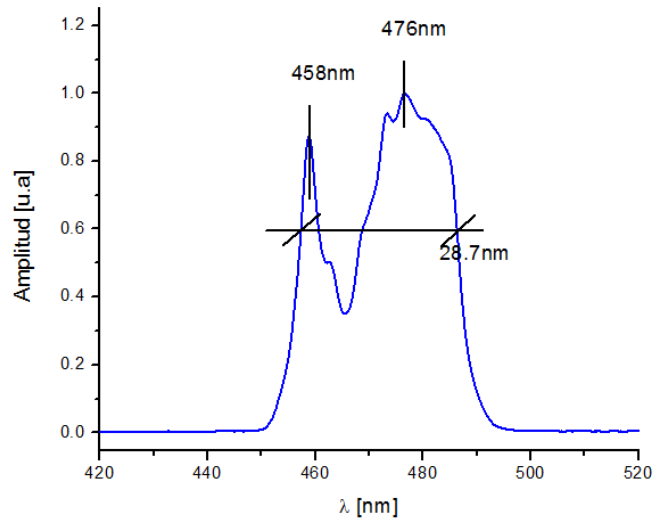
(d) Monocromador

El monocromador utilizado es un Mini-Chrom que se opera manualmente y maneja un intervalo espectral de 200 a 800 nm (ver apéndice III), con él se selecciona la longitud de onda con la que se irradiara el pesticida, para nuestro proceso $\lambda = 238$ nm. En la figura 3.19 se observan los espectros de la salida del monocromador usando una rendija de salida de 150 μm de apertura (a) y sin rendija (b) (como se usa en el DCP); los espectros se adquirieron con un espectrómetro Ocean Optics HR2000⁺. Lo que se observa en la figura es el segundo armónico de 238 nm.

La óptica del monocromador se observa en la figura 3.20. La luz entra por una rendija y es desviada por un espejo plano hacia el espejo colimador que la dirige hacia la rejilla de difracción, ésta dispersa la luz y la refleja hacia el espejo colimador quien la envía hacia otro espejo plano que finalmente la refleja hacia la rendija de salida.



(a)



(b)

**Fig.3.20 Espectro de la longitud de onda a la salida del monocromador para 238 nm. Se observa el segundo armónico, 476 nm
(a) Con rendija de 150 μ m (b) Sin rendija**

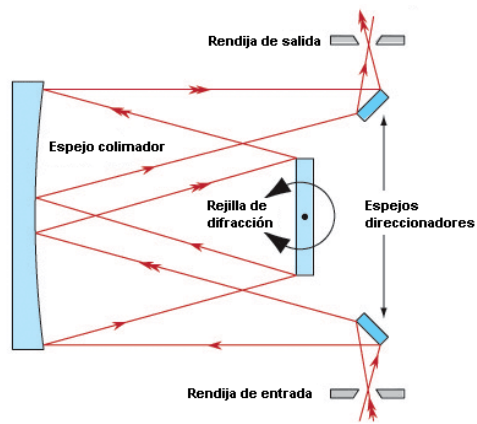


Fig. 3.21 Diagrama del monocromador

La longitud de onda de salida del monocromador se eligió respecto al espectro de absorción del MP que se despliega en la figura 3.22. El espectro se obtuvo con un espectrofluorómetro Shimadzu UV- 160. Se decidió optar por una longitud intermedia, $\lambda = 238 \text{ nm}$.

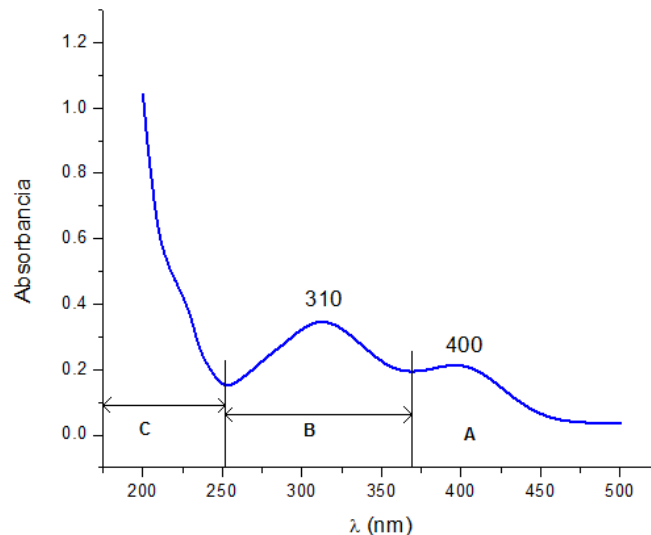


Fig.3.22. Espectro de absorción del Metil Paratión. Las zonas A,B y C denotan los intervalos en los que se divide la radiación ultravioleta.

(e)Celda de cuarzo

Para analizar la muestra, esta debe estar contenida en una celda que no absorba en la longitud de onda de trabajo. Por esta razón se utilizó una celda de cuarzo con una transmitancia de 180 nm a 800 nm.

(f) Lente de cuarzo

La luz que es transmitida por la celda sale en todas direcciones. Para obtener la mayor cantidad de luz que llega al monocristal se colocó una lente de cuarzo pegada a la celda. La lente es de 1 cm de diámetro y 5 cm de distancia focal.

(g) Monocristal de Cloruro de Sodio dopado con iones de Manganeso (NaCl: Mn^{2+}) y

(h) Sensor piezoeléctrico

El sensor que detecta la señal fotoacústica es un piezoeléctrico OLYMPUS A310S-SM centrado a 5 MHz con un diámetro de 6 mm (Ver apéndice III). El piezoeléctrico genera una señal fotoacústica de baja amplitud debido a que la potencia de la lámpara le es insuficiente. Pero cuando un de cristal de NaCl:Mn^{2+} es adherido al sensor la señal fotoacústica se incrementa grandemente como se observa en la figura 3.23. Se observa la diferencia de amplitud de la señal generada por el piezoeléctrico sin monocristal y la generada por el piezoeléctrico con el monocristal.

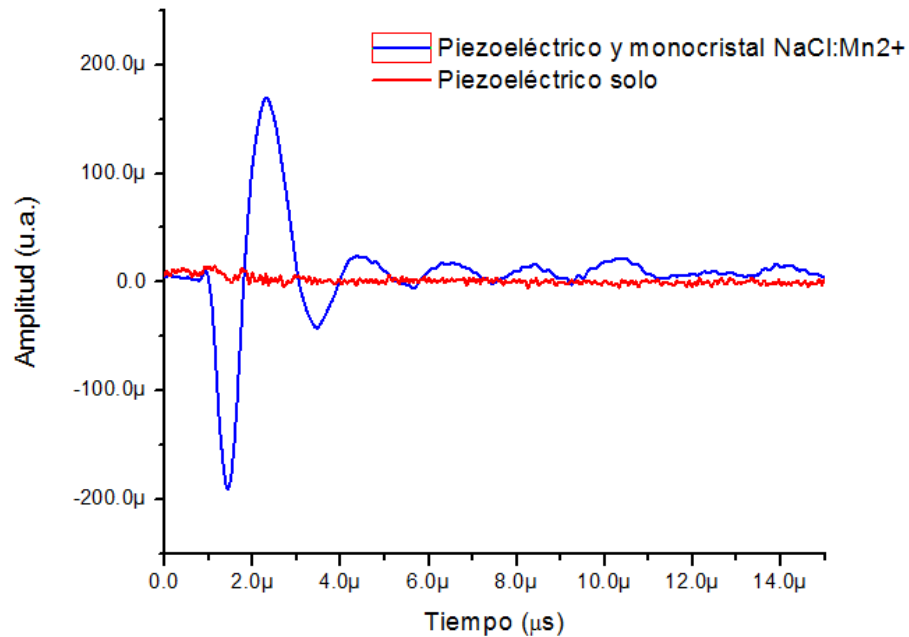


Fig.3.23 Comparación de señal con piezoeléctrico y señal con piezoeléctrico con monocristal.

i)Osciloscopio

Se utilizó un osciloscopio Tektronix TDS520D con las siguientes características:

Ancho de banda: 500 MHz.

Frecuencia de muestreo: 2 GS/s

Mínima sensibilidad vertical : 1 mV/div (con opción de Zoom)

Máxima sensibilidad vertical: 10 V/div

Impedancia de entrada: 1 MΩ

Se ha presentado el DCP y las características de sus componentes así como las pruebas que se aplicaron a la lámpara y a su fuente de alimentación para definir algunos de sus parámetros. En las siguientes páginas se describe el procedimiento para preparar las muestras que se usaron en los experimentos de calibración.

Capítulo 4

Preparación de muestras

Las muestras para calibrar el dispositivo fueron preparadas en distintas concentraciones. A continuación se explica dicho proceso.

4.1 Compuestos

El pesticida seleccionado para los experimentos fue el Metil Paratión. Se adquirió del Chemical Service, Metil Paratión (CAS #: 298-00-0). Sus características físicas y químicas se muestran en la tabla 3.1. Como solvente se usó agua tridestilada de HerschiTrading (Ver tabla 3.2).

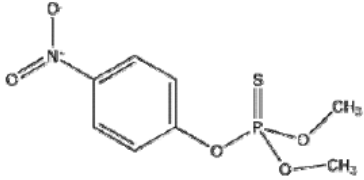
<p>Methyl parathion, adquirida en Chem Service, 500 mg, pureza 98.8%.</p> 	<p>Chemical Name:</p> <p>Physical properties data related to water contamination potential</p> <p>Water solubility (Avg, mg/L)</p> <p>Adsorption Coefficient (Koc)</p> <p>Hydrolysis Half-life (Avg. Days)</p> <p>Aerobic soil half-life (Avg. Days)</p> <p>Anaerobic soil half-life (Avg. Days)</p>	<p>Methyl parathion</p> <p>70</p> <p>476.0</p> <p>45</p> <p>12</p> <p>1</p>
	<p>CAS Number:</p>	298-00-0
	<p>U.S. EPA PC Code:</p>	053501
	<p>CA DPR Chem Code:</p>	394
	<p>Molecular Weight:</p>	263.2045

Tabla 4.1 Características del Metil Paratión

Características	Valor
Conductancia específica a 25°C	max. 1.0 x 10 ⁻⁶ ohm ⁻¹ cm ⁻¹
Ph a 25°C	5.0 a 7.0
Metales pesado (como Pb)	max. 0.0000005%
Hierro	max. 0.000001%
Sólidos totales	max. 0.0002%
Dióxido de carbono	Ausencia
Amonio	max.0.000015%

Tabla 4.2 Características del Agua Tridestilada

El MP es un pesticida que fue desarrollado originalmente por la compañía alemana Bayer, es una sustancia orgánica no-sistémico que mata animales domésticos actuando como un veneno en el estómago. Se usa para controlar insectos que chupan y mastican una gran gama de cultivos, incluyendo los cereales, frutas, vides, vegetales, plantas ornamentales, algodón, etc. Este pesticida generalmente se aplica como un rocío, principalmente como una formulación concentrada emulsionada. Las proporciones de la aplicación recomendadas son 15-25 g de ingrediente activo por 100 litros de solvente. La OMS (Organización Mundial de la Salud) clasifica al MP como un pesticida sumamente peligroso, es muy tóxico por inhalación e ingestión, y ligeramente tóxico por adsorción dérmica (también es rápidamente adsorbida a través de la piel). El insecticida MP es neurotóxico, inhibidor de la enzima acetil colinesteraza AChE, se considera no persistente, ya que se degrada rápidamente por ser fotolábil y termolábil y uso es muy extendido.

4.2 Preparación de las muestras

Las muestras con el pesticida se hicieron a partir de una dilución de 400mg/l de MP en agua tridestilada. Primero se calculó la cantidad de agua que se necesitaría para adquirir la concentración elegida de cada muestra. Con estos cálculos se procedió a diluir la concentración de 400mg/l y conseguir la primera muestra de 100mg/l, de esta se siguió el mismo procedimiento para obtener la segunda y así sucesivamente hasta alcanzar una última solución de 9.5ng/l. Se utilizaron matraces aforados de 250ml, 100ml, 50ml y 25ml para medir el volumen de líquido y preparar las muestras a la concentración determinada. Se utilizaron jeringas de 3ml y 1ml para aforar al volumen marcado por el matraz. Toda la preparación se hizo con guantes y lentes para proteger la piel de los efectos producidos por el pesticida.

Los compuestos, materiales y equipo utilizado para la preparación se despliegan en la tabla 3.2.

Compuestos	Materiales	Equipo
Metil paratión Agua tridestilada	2 Matraz aforado a 250ml 1 Matraz aforado a 100ml 2 matraces aforados a 50ml 2 matraces aforados a 25ml 40 jeringas de 3ml 10 jeringas de 1ml 40 frascos diales de 10ml color ambar 1 pipeta 1 termómetro de mercurio Guantes de plástico	Limpiador ultrasónico Bransonic 200 Horno Lindberg/Blue

Tabla 4.3. Materiales y equipo utilizado.



Fig. 4.1. Preparación de las muestras.

Las concentraciones se hicieron dentro de tres órdenes de magnitud: mg/l, $\mu\text{g/l}$ y ng/l. Se preparó una primera serie de 19 concentraciones diferentes para tener varios patrones y establecer con precisión la relación de la respuesta del instrumento y la concentración. En las siguientes tablas se despliegan las concentraciones de esta serie.

Muestra	Concentración [mg/l]		Orden de Magnitud
1	100	100	mg/l
2	50	50	
3	25	25	
4	12.5	12.5	
5	1.25	1.25	
6	0.625	0.625	
7	0.3125	0.3125	
8	0.15625	0.156	
9	0.039	39	$\mu\text{g/l}$
10	0.0195	19.5	
11	0.004875	4.8	
12	0.0012	1.2	
13	0.000609	0.609	
14	0.000304	0.304	
15	0.000152	0.152	
16	0.000076	76	ng/l
17	0.000038	38	
18	0.000019	19	
19	0.0000095	9.5	

Tabla 4.4. Primera serie de muestras.

Se hizo una segunda serie con concentraciones separadas por un orden de magnitud desde 10mg/l hasta 0.1ug/l. Ver tabla 3.4

Muestra	Concentración [mg/l]		Orden de Magnitud
1	10	10	mg/l
2	1	1	
3	0.1	100	ug/l
4	0.01	10	
5	0.001	1	
6	0.0001	0.1	

Tabla 4.5. Segunda serie de muestras.

4.3 Descontaminación del material de trabajo

Durante la preparación de muestras se tuvo una limpieza extrema con los matraces siendo así reutilizados para cada nueva solución, para ello se uso un limpiador sónico (ver fig. 4.2) con agua tridestilada y se secaban en un horno Lindberg/Blue. Las disoluciones finales se vertieron en frascos de 10ml de vidrio color ambar (ver fig.4.3) previamente lavados en el limpiador sónico y secados en el horno.

Compuestos	Materiales	Equipo
Agua tridestilada	1 Pinzas 1 pipeta Papel de estraza	Limpiador ultrasónico Bransonic 200 Horno Lindberg/Blue

Tabla 4.6. Materiales y equipo usado para descontaminación del material de trabajo.



Fig. 4.2. Limpieza de matraces.



Fig.4.3. Muestras utilizadas en los experimentos.

4.4 Cálculo y verificación de la concentración de una muestra

Para calcular la concentración de una muestra se usa la ley de Beer, la cual, como se explicó en la introducción de esta tesis está definida por: $A=abc$ donde A es la absorbancia, a es la constante de absorbitividad, b es el ancho de la celda que contiene a la muestra y c la concentración.

La concentración se obtiene despejando c y se tiene que:

$$c = \frac{A}{ba} \quad (3.1)$$

La absorbancia A se obtiene de un espectro de absorción de la muestra. El valor de la constante de absorbitividad se determina de una recta de calibrado que es una gráfica con los valores de absorbancia obtenidos en ordenadas frente a los correspondientes de concentración (abcisas) de muestras distintas. La pendiente de la recta es el valor de la absorbitividad.

El procedimiento realizado para determinar la concentración y el error de una muestra de 16 mg/l que se preparó con el mismo procedimiento que las muestras de las tablas 4.4 y 4.5 se explica a continuación.

Equipo utilizado

Espectrofotómetro Cary 5000

Compuestos

Agua tridestilada y metil paratión

Procedimiento

1) Se prepararon las siguientes muestras de metil paration con agua tridestilada:

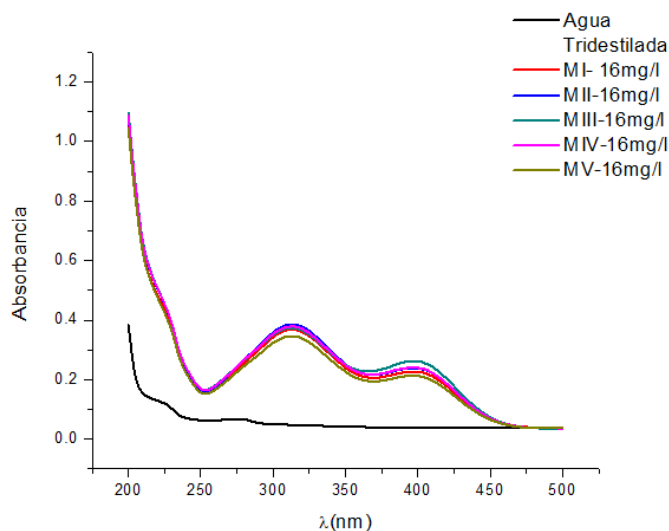
5 muestras de 16 mg/l

1 muestra de 8 mg/l

1 muestra de 25mg/l

2) Absorbancia

Se obtuvieron los espectros de las muestras de 16mg/l con el espectrofotómetro Cary 5000. El valor de absorbancia se tomó en la longitud de onda de 313 nm (ver fig. 4.4).



Muestra	λ [nm]	Absorbancia
MI-16 mg/l	313	0.3788
MII-16 mg/l	313	0.3735
MIII-16 mg/l	313	0.3456
MIV-16 mg/l	313	0.3852
MV-16 mg/l	313	0.3683

Fig. 4.4 Espectros de absorción de muestras de 16mg/l

3) Absortividad

La recta de calibrado se generó con las muestras de 8 mg/l, 16 mg/l y 25 mg/l. Con el Cary 5000 se obtuvieron los espectros de absorción de dichas muestras y se calculó con ayuda del programa Origin 8 la recta de calibrado cuya ecuación es $y=0.0230x+0.0359$. Ver fig. 3.5.

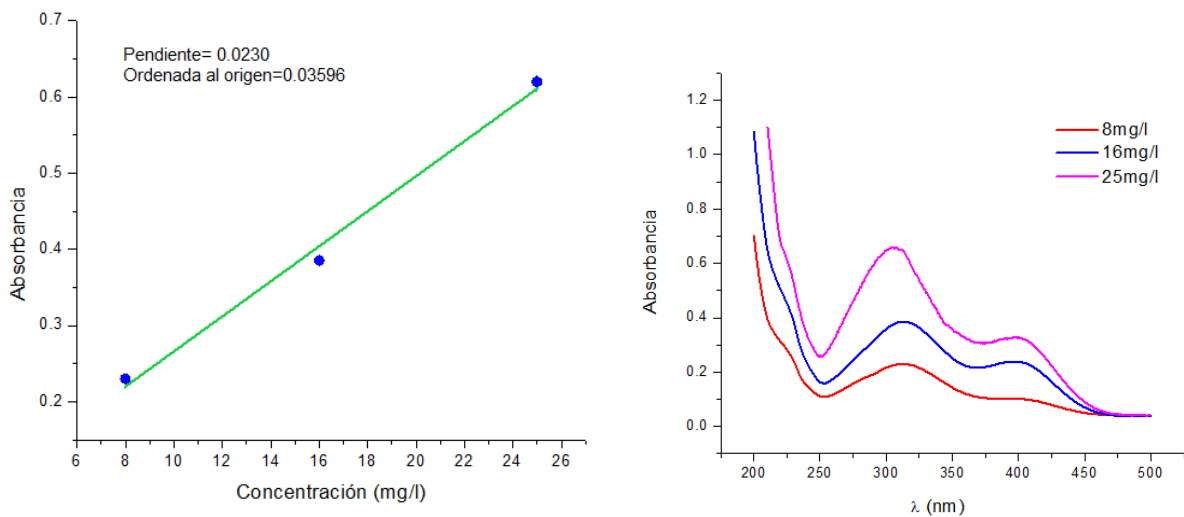


Fig. 4.5 Recta de calibración $y=0.0230x+0.0359$ y espectros de absorción.

4) Cálculo de la concentración y del error

Los valores encontrados de A , a y $b=1\text{cm}$ se sustituyeron en la ecuación 3.1 y se procedió a calcular las concentraciones de las muestras de 16 mg/l. En la tabla 3.6 se presentan los resultados.

Concentración preparada [mg/l]	Concentración calculada [mg/l]
16	16.4735
16	16.2420
16	15.0293
16	16.7501
16	16.0136
	$\mu=15.8\text{ mg/l}$ $\sigma=0.447\text{mg/l}$

Tabla. 4.6. Valores teóricos y calculados de concentraciones de muestras de 16mg/l.

Las concentraciones calculadas presentan una media de 15.8mg/l con una desviación estándar de $\pm 0.447\text{mg/l}$, lo que implica un error del $\pm 2.83\%$ para las muestras de 16mg/l. Este es el procedimiento que se sigue para encontrar la concentración y error de una muestra.

Se ha explicado el procedimiento de preparación de las muestras de MP en agua tridestilada que se usaron en la calibración del dispositivo y uno de los métodos para verificar la concentración de las mismas. A continuación se explica la experimentación hecha con el dispositivo.

Capítulo 5

Experimentos y Procesamiento de datos

A continuación se presenta el procedimiento para realizar los experimentos con el DCP y las muestras de Metil paration. Los resultados fueron procesados por programas y funciones estadísticas.

5.1 Experimentos

Para conseguir el procedimiento adecuado para la experimentación se hicieron arriba de 10 pruebas, las cuales consistieron en adquirir la señal fotoacústica generada por la luz transmitida a través de las muestras del pesticida puro con agua tridestilada con concentraciones conocidas. El procedimiento final se repitió en 5 experimentos, las fases de este se enumeran a continuación:

- 1.- Fijar al sensor piezoeléctrico el cristal con una película de lubricante de silicón.
- 2.- Colocar el sensor con el cristal a la distancia focal de la lente de cuarzo.
- 3.- Inyectar la muestra de referencia (agua tridestilada) en la celda de cuarzo.
- 4.- Oscurecer el cuarto.
- 5.- Activar la lámpara de Xe y su pulso se observa en el osciloscopio con el fotomultiplicador (y/o fotodiodo)
- 6.- Adquirir en el osciloscopio la señal fotoacústica y se promedia durante 20 segundos. Se guarda la señal fotoacústica y el pulso.
- 7.- Se elimina la muestra de referencia de la celda de cuarzo sin perturbar el sistema, mediante una bomba de vacío. La cual estaba conectada a una manguera y esta a un matraz Erlen-meyer, con un filtro y una pipeta sin graduación (Ver fig.5.1)). La pipeta se colocaba dentro de la celda y se extraía la muestra contenida.
- 8.- Vertir la muestra de menor concentración y adquirir la señal fotoacústica con las características anteriores y se repite hasta terminar con la muestra de mayor concentración.
- 9.- Al final para proteger el sistema se apaga primero la lámpara y el fotomultiplicador y se prende la luz.

Limpieza del sistema para evitar contaminación

- 1.- Se quita el cristal del sensor piezoeléctrico, se limpia para evitar que absorba silicón y se protege para impedir la absorción de agua del ambiente.
- 2.- El sistema de succión se limpia introduciendo peróxido de hidrógeno. Se deja en reposo por un día para degradar al pesticida. Posteriormente se enjuaga con agua de la llave.
- 3.- La celda de cuarzo se lava varias veces con agua tridestilada.

4.- Los guantes se lavan con peróxido de hidrógeno diluido y se tiran en el bote de basura

Compuestos	Materiales	Equipo
Agua tridestilada Peróxido de Hidrógeno	Guantes 1 pipeta sin graduación 1 matraz ErlenMeyer 2 mangueras	Compresora Fuente de 12V

Tabla 5.1 Material para limpieza del sistema

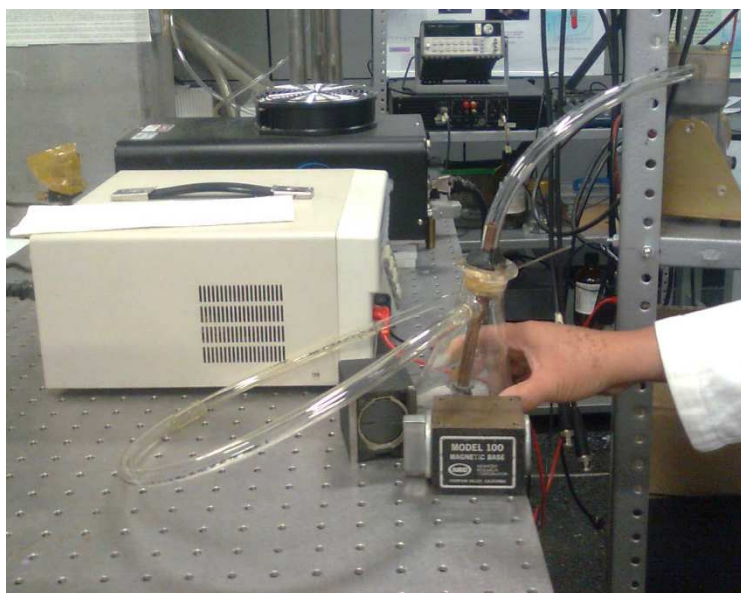


Fig.5.1 Sistema de succión de muestras

En las siguientes imágenes se presentan varias vistas del DCP. En la figura 5.2 se despliega el DCP y el espectrómetro, el cual sirvió para calibrar la longitud de onda de salida del monocromador antes de comenzar los experimentos. El espectro de $\lambda = 238 \text{ nm}$ se observa en la pantalla de la computadora.

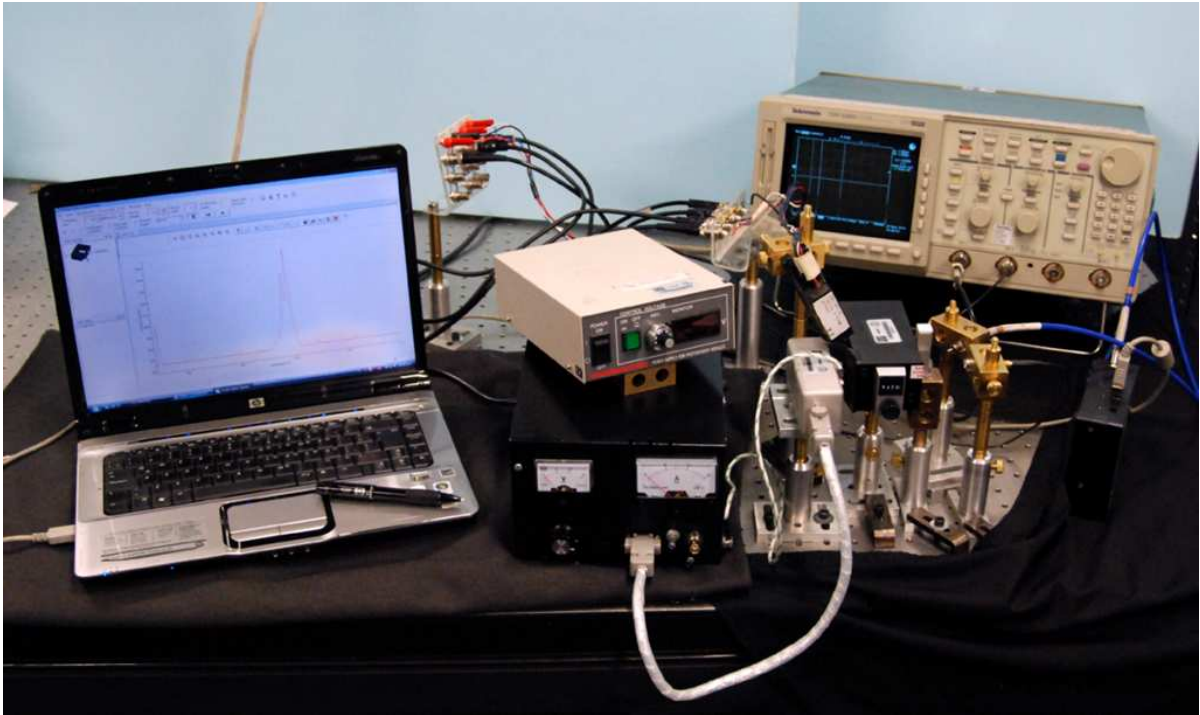
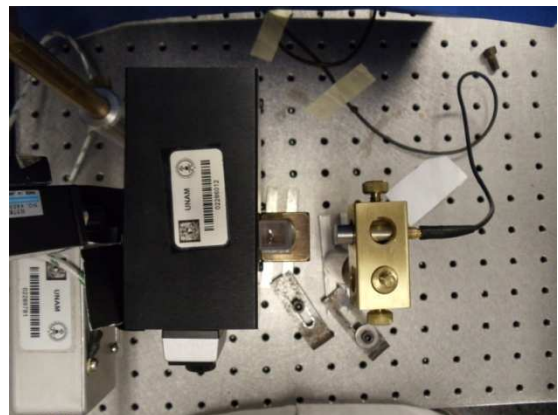


Fig. 5.2. DCP y espectrómetro.



Fig.5.3. Vista del monocromador con celda de cuarzo, lente de cuarzo, monocristal, sensor piezoeléctrico y fibra óptica del espectrómetro. La luz que es transmitida por la celda y la lente es vista por el espectrómetro y el sensor.

Fig.5.4 Vista superior de la alineación óptica.



El intervalo de temperatura ambiente de los experimentos estuvo entre 22°C y 25°C y la longitud de onda fue de 238nm. Ver tabla 4.2.

Experimento	Temperatura(°C)	λ (nm)
Exp. 1	22	238
Exp 2	23	238
Exp 3	23	238
Exp 4	25	238
Exp 5	23	238

Tabla 5.2. Temperatura y λ de los experimentos.

5.2 Procesamiento de datos

La etapa de procesamiento de datos se realizó con programas desarrollados en Matlab 7.0 y OriginPro 8. MATLAB es un software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado con un lenguaje de programación propio. Origin es un programa que produce graficas profesionales y permite el análisis de datos para científicos e ingenieros.

La secuencia del procesamiento fue la siguiente:

Primero se acondicionan las señales para realizar comparaciones ya sea en tiempo o en amplitud y distinguir las fluctuaciones ambientales que registra el osciloscopio, para lo cual las señales se fijan a una referencia calculando la media de la señal y se traslada a cero. Después se extrae el intervalo donde se encuentra el primer pico de la señal, en este caso los primeros 5,000 puntos a partir del tiempo cero.

Filtrado fino con Wavelets

Wavelet es una herramienta matemática de Matlab que permite el análisis y manejo de señales para filtrarlas. Para calcular el umbral de ruido se uso la instrucción de Sqrtwolog. En la figura 5.5 y 5.6 se despliega el diagrama de flujo y la pantalla de presentación del programa respectivamente; el algoritmo y su secuencia se muestran en el apendice IV. Este realiza el procesamiento descrito anteriormente en bloques de 10 archivos. Los datos procesados de cada archivo los escribe en un tipo texto llamado wavelet(número).txt. y los guarda en el directorio Work de Matlab, los cuales serán finalmente procesados en el programa Origin.

Filtrado y manejo de señales con Origin.

La señales filtradas con Matlab fueron cargadas a Origin, si estas presentan componentes de alta frecuencia se filtran usando un filtro pasabajas. Se usa la transformada rápida de Fourier para calcular la frecuencia del intervalo del ruido y se aplica el filtro.

Finalmente se obtiene el valor de amplitud del primer pico de las señales fotoacusticas que es el que da la información de la variación de la absorción y se hace la representación gráfica de amplitud contra concentración.



Fig.5.5 Diagrama de flujo del programa de procesamiento de señales escrito en Matlab

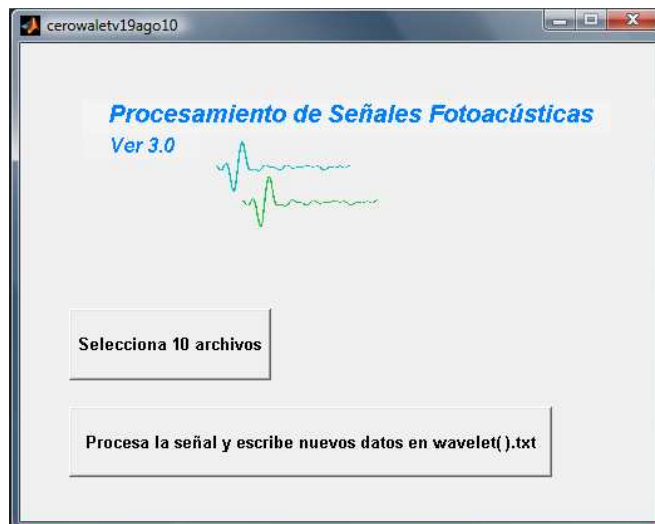


Fig.5.6. Pantalla de presentación de Procesamiento de señales fotoacústicas

A continuación se despliega un ejemplo de procesamiento de las señales

1.- Se eligen los archivos para procesar (fig. 5.7).

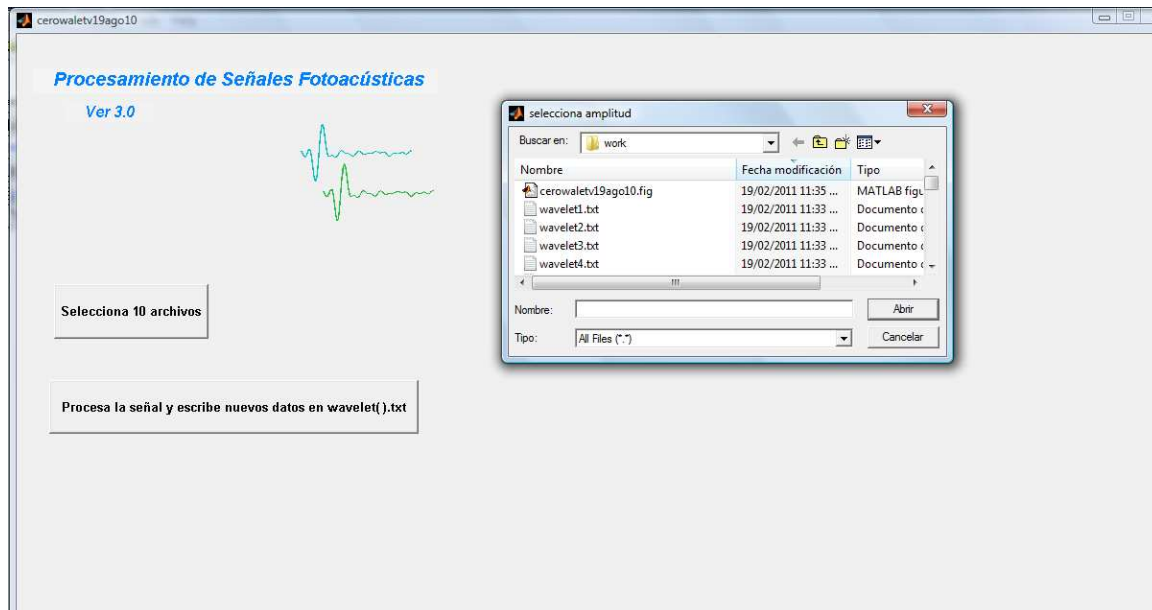


Fig. 5.7 Pantalla del programa de procesamiento de datos con la ventana de selección de archivos.

2.- Una vez procesados los archivos se cargan en el programa Origin (fig.5.8).

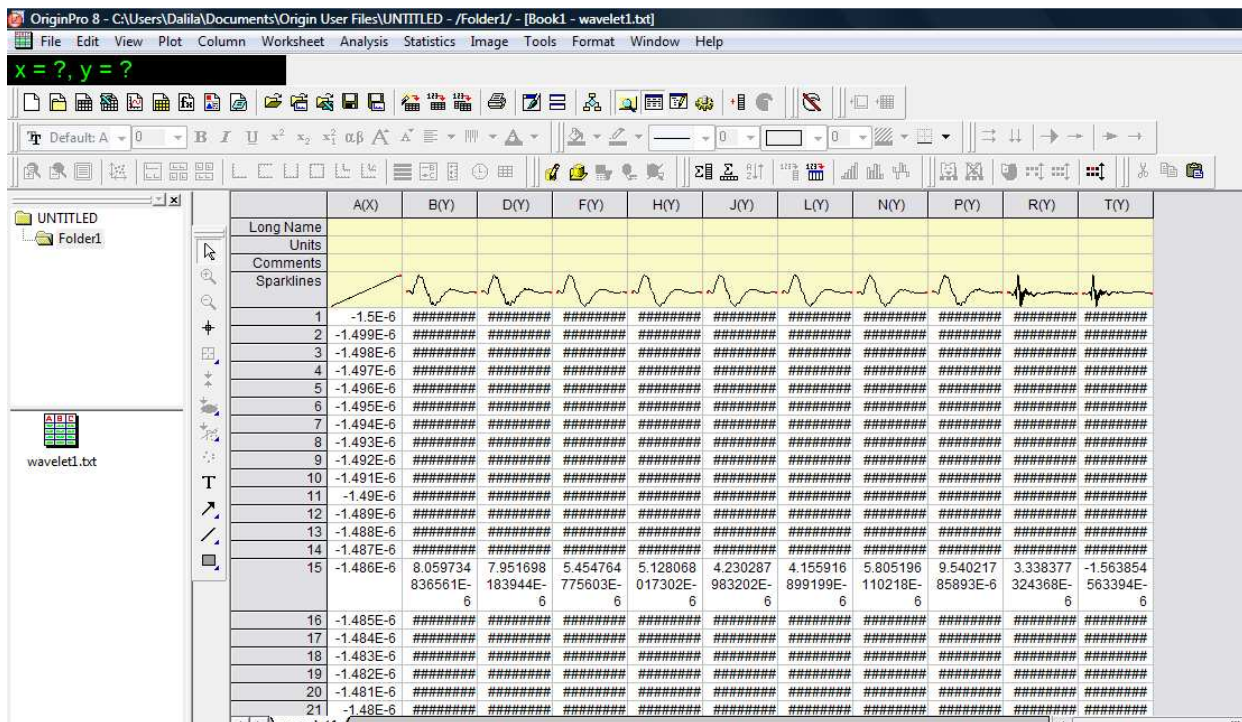


Fig. 5.8 Archivos de las señales Fotoacústicas en el programa Origin

En la siguiente imagen, fig.5.9, se presentan las señales procesadas graficadas en Origin.

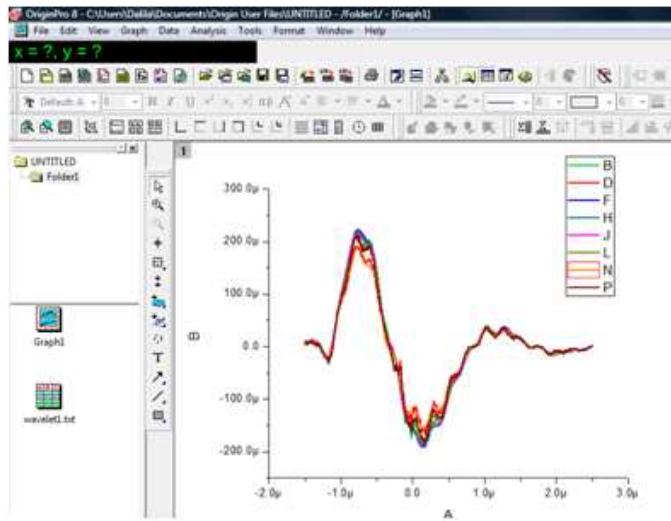


Fig. 5.9 Señales procesadas y graficadas en Origin

3.-Se obtienen su transformada de Fourier para elegir la frecuencia que se usará en el filtro y se filtra con un pasa bajas. Se grafican las señales filtradas (fig. 5.10), se obtienen el máximo de cada una y finalmente se gráfica cada máximo contra la concentración correspondiente.

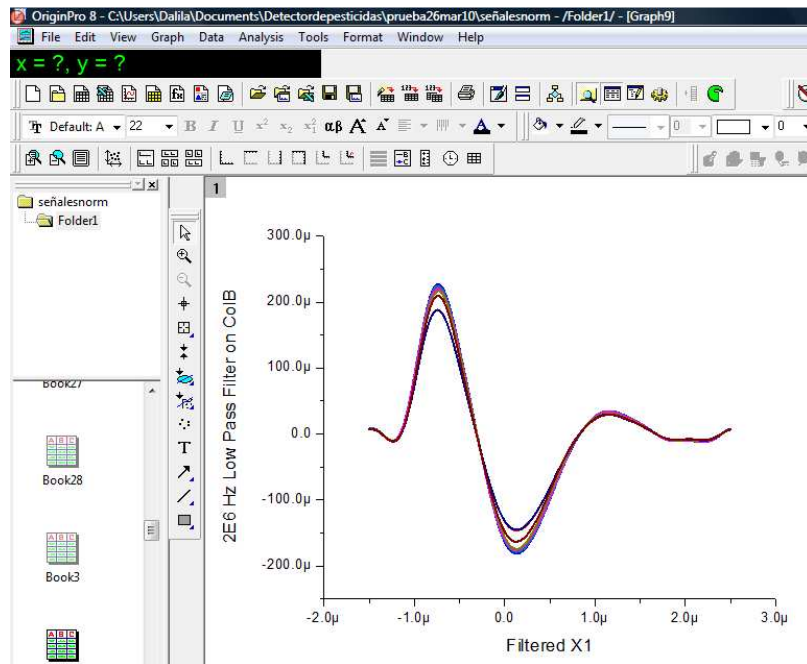
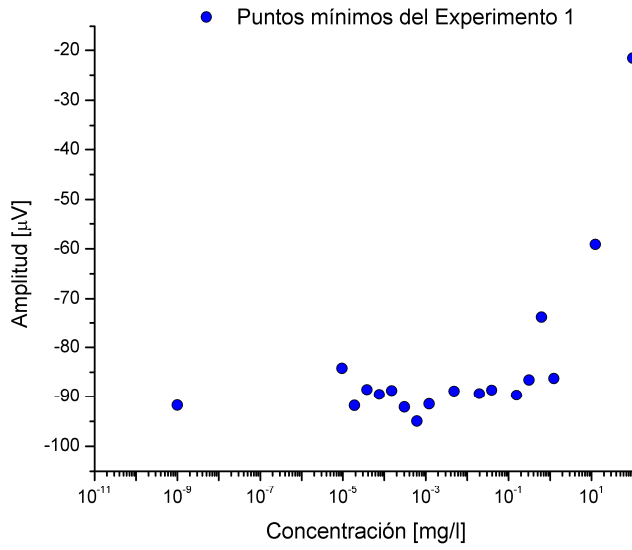


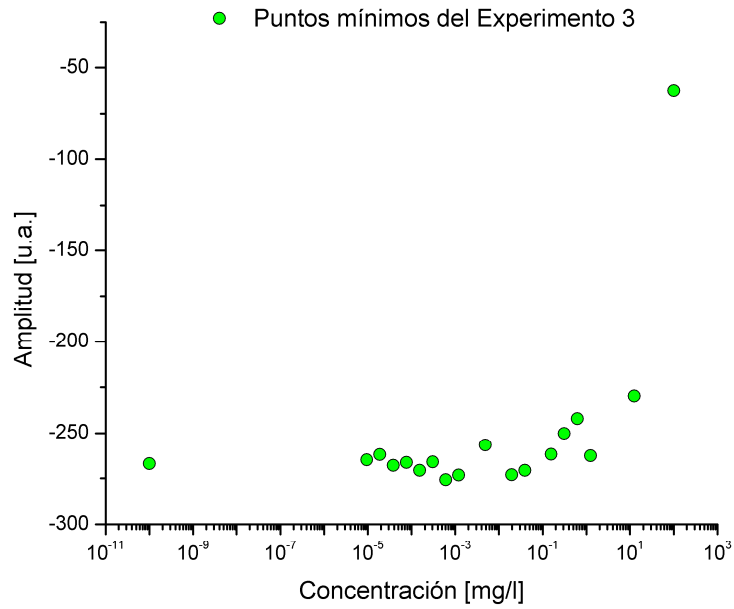
Fig. 5.10 Señales filtradas con filtro pasa bajas

5.3 Gráficas de los experimentos

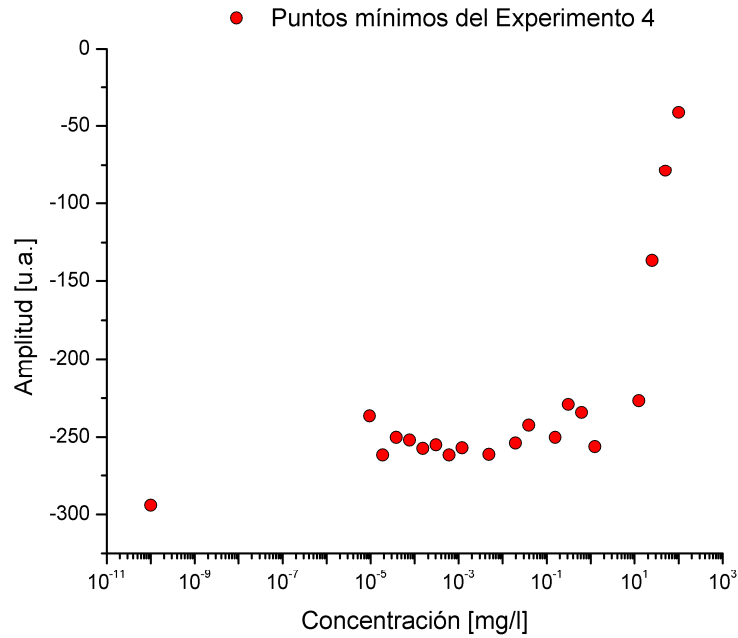
Con las señales adquiridas de los experimentos se procedió a su procesamiento. En los experimentos 1 al 3 se usaron la muestras de la tabla 4.4 y en el 4 se usaron las de la tabla 4.5. A continuación se despliegan las gráficas amplitud contra concentración obtenidas con el proceso descrito para cada experimento. La concentración del agua tridestilada se tomo como 1×10^{-9} mg/l.



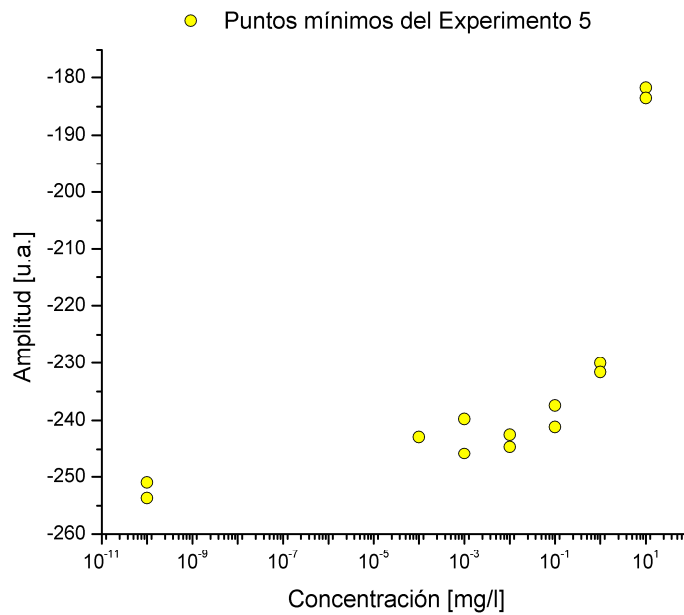
**Fig.5.11. Experimento 1 con muestras del 100mg/l a 9.5ng/l.
Temperatura = 22°C**



**Fig.5.12. Experimento 2. Muestras con concentraciones de 100mg/l a 95ng/l.
Temperatura = 23°C.**



**Fig.5.13. Experimento 3. Muestras con concentraciones de 100mg/l a 95ng/l.
Temperatura = 25°C**



**Fig.5.14. Experimento 4. Muestras con concentraciones de 10mg/l a 0.0001mg/l.
Temperatura = 25°C.**

En las gráficas de los experimentos se observa que el comportamiento del dispositivo con el metilparatión se repite, siendo éste un indicador de su funcionamiento correcto.

5.3.1 Comportamiento del primer pico en función de la concentración.

En la figura 5.15 se observa el cambio de la amplitud del primer pico respecto a la concentración. Existe una separación considerable entre los mínimos de las concentraciones 1mg/l y 10mg/l, la amplitud de la concentración de 1mg/l es visiblemente mayor que la de 10mg/l, sin embargo se observa también que mientras la concentración es menor (0.1mg/l -0.001mg/l) la separación entre mínimos es más corta, lo que genera una conducta no lineal en la respuesta del dispositivo.

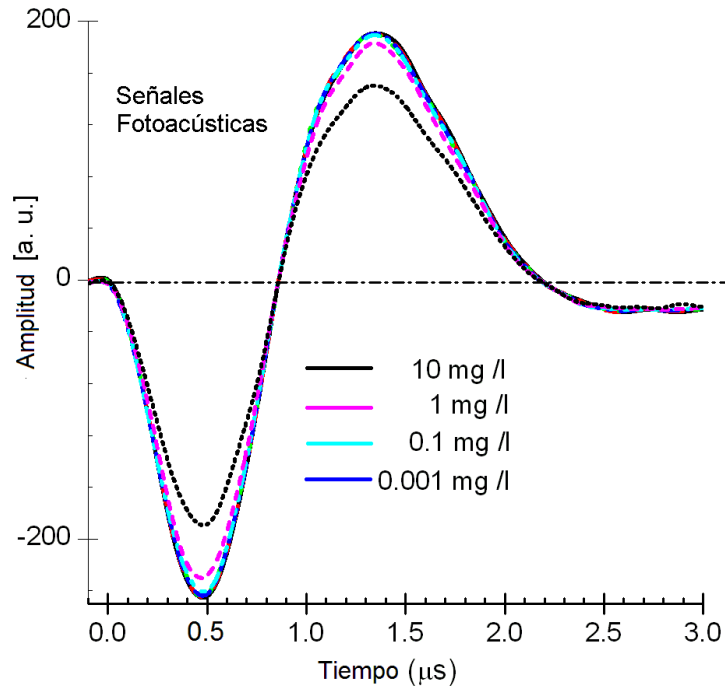


Fig. 5.15. Comportamiento del primer pico de la señal fotoacústica en función de la concentración.

Se ha descrito el procedimiento de los experimentos realizados con el DCP, la secuencia para el procesamiento de los datos y las gráficas de máximo de la señal contra concentración obtenidas para cada experimento, mismas que se utilizaron para calcular la curva de calibración del dispositivo que a continuación se describe.

Capítulo 6

Calibración y prueba ciega

A continuación se presenta el desarrollo para obtener la de calibración del DCP y la prueba ciega que se aplicó para verificar su funcionamiento correcto.

6.1 Curva de calibración con Metil Paratión

Los resultados de los experimentos se recopilaron para la calibración. El procedimiento para calibrar se hizo con ayuda del programa Origin y consistió de los siguientes pasos:

- 1.- Se recopilaron los puntos de los experimentos (Fig. 6.1) y se desplazaron con respecto a la amplitud del agua del experimento 5 para tener el mismo nivel en el eje de las Y .
- 2.- Todos los puntos se dibujaron en una misma gráfica.

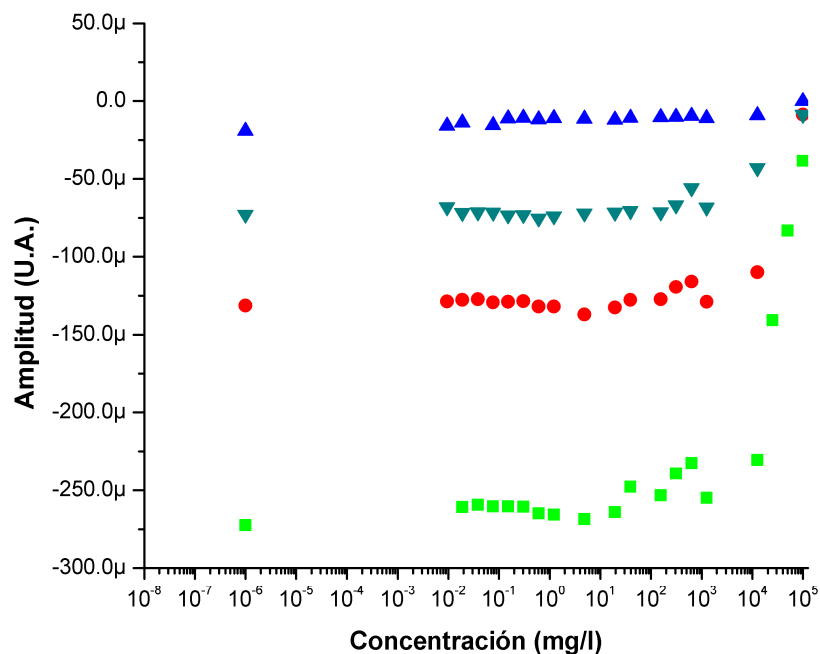


Fig. 6.1 Puntos mínimos de las señales fotoacústicas de los cuatro experimentos

3.- Con la función *Fitting* se adaptó una curva exponencial de segundo orden.

Para que un proceso de regresión sea considerado satisfactorio los valores residuales deben tener un valor aleatorio alrededor del cero y el valor de R^2 debe acercarse a 1.

La primer curva exponencial ajustada a todos los puntos se presenta en la figura 6.2 con su gráfica de residuos; presentó un valor de $R^2=0.964$. Ésta sólo satisface la tendencia de 100mg/l a 1mg/l, ya que para el intervalo de 1mg/l a 1×10^{-9} mg/l la tendencia de la exponencial es una recta sin pendiente y como se observa en la figura 6.2 (a) la tendencia de los puntos de baja concentración presenta una pendiente, además en la gráfica de residuos se observa una aglomeración alrededor del cero. Por lo tanto para éste último intervalo se ajustó una función logarítmica.

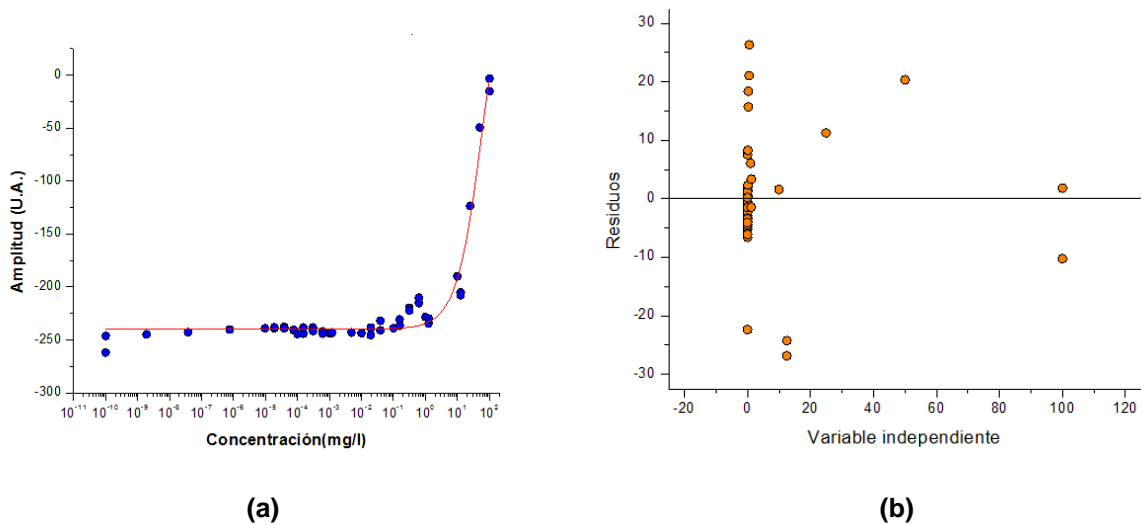


Fig. 6.2 Exponencial de segundo orden ajustada a todos los puntos (a) y gráfica de residuos (b).

4.- El primer intervalo de valores presentó la siguiente gráfica de residuo, ver figura 6.3 (a), con un valor de $R^2 = 0.98$. y la gráfica de residuos del segundo intervalo se observa en (b) con un valor de R^2 de 0.966.

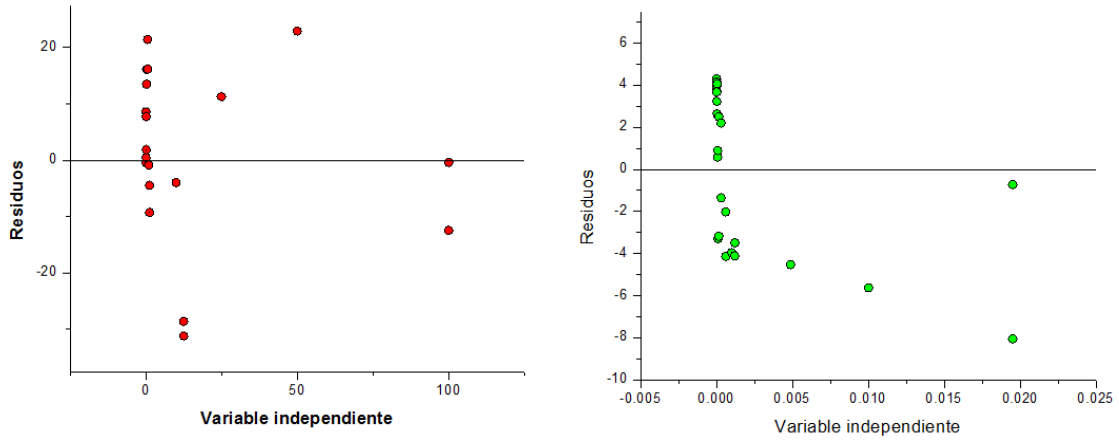


Fig. 6.3 Gráfica de residuos para el intervalo de 100mg/l a 1mg/l (a) y 1mg/l a 1×10^{-9} mg/l (b)

De esta manera la curva de calibración quedó dividida en dos ecuaciones. Las zonas de la curva se despliegan en la figura 6.4.

La región I esta representada con la ecuación

$$a = A1 * \exp(-c/t1) + A2 * \exp(-c/t2) + y0$$

donde **a** es la amplitud de la señal fotoacústica y **c** es la concentración. Los valores de las constantes son:

$$y0 = 53.728$$

$$A1 = -281.319$$

$$t1 = 62.348$$

$$A2 = -13.657$$

$$t2 = 0.867$$

La región II esta determinada por la ecuación $a = -238.24555 + 0.689 * \ln[c]$ donde **a** es la amplitud y **c** es la concentración.

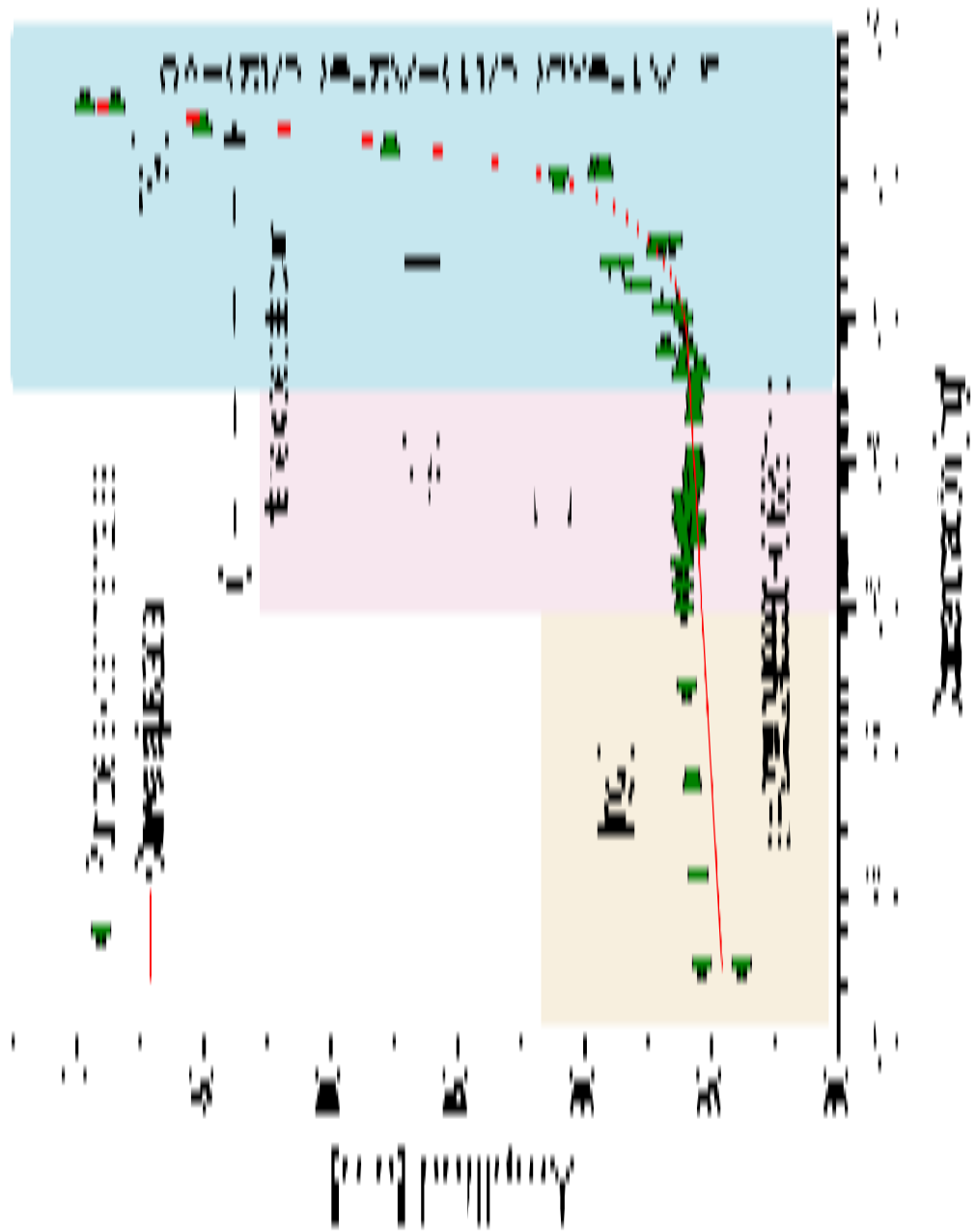


Fig. 6.4. Curva de calibración del Metil Paratión.

6.2 Prueba ciega

Se realizó una prueba denominada ciega para evaluar el grado de consistencia de las respuestas del DCP. La verificación consistió en preparar 5 muestras con concentraciones desconocidas para la persona que realizó la medición quien siguió el mismo procedimiento utilizado en los experimentos y calculó las concentraciones de dichas muestras a partir de la curva de calibración. La medición se repitió 3 veces, durante las cuales se registró una temperatura ambiente promedio de 22°C.

El valor del pico mínimo de cada señal se introdujo al programa Origin para realizar el cálculo de los valores de concentración c (valores x) con respecto a los valores de amplitud a (valores y) con las ecuaciones de la curva de calibración. Los resultados fueron los siguientes:

Concentraciones reales [mg/l]	Concentraciones encontradas con la curva de calibración [mg/l]
0.235	0.300±0.035
0.47	0.478±0.041
0.8	0.796±0.016
1.6	1.1597±0.049
8	5.541±0.099

En la siguiente figura se presenta la curva de calibración con los puntos de la prueba ciega calculados y marcados con el símbolo ★ .

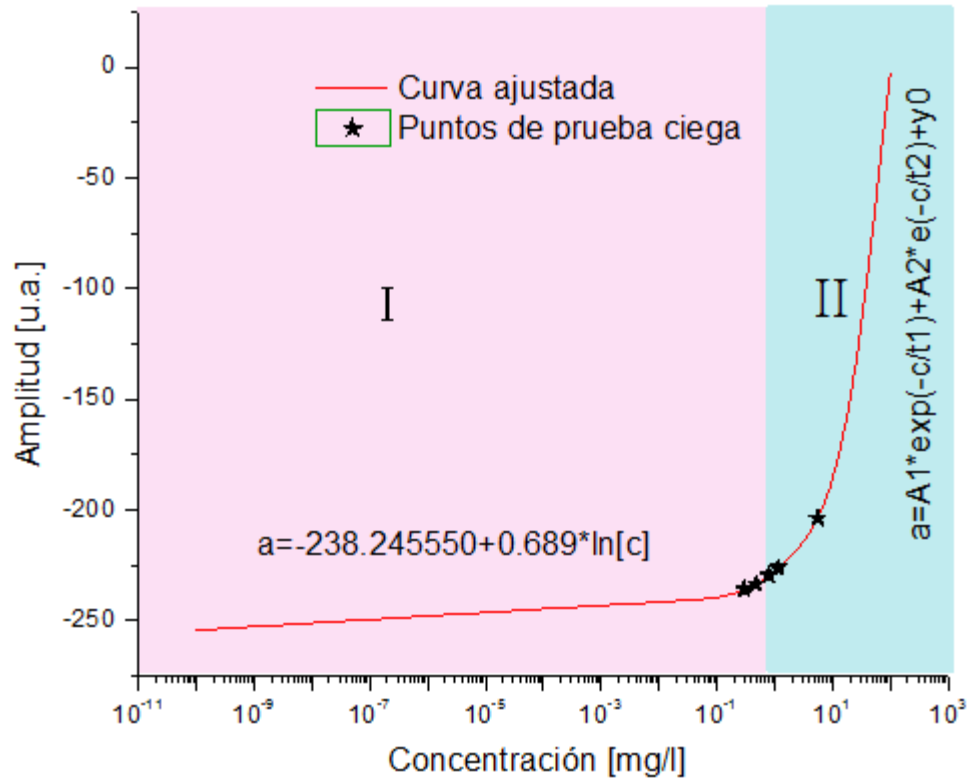


Fig.6.1 Concentraciones encontradas en la prueba ciega sobre curva de calibración

Se ha presentado el proceso y los parámetros considerados para obtener la curva de calibración con Metil Paratión, que finalmente quedo compuesta por dos curvas, una exponencial y otra logaritmica. Se mostrarón los resultados de la prueba ciega aplicada al DCP.

Capítulo 7

Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se desarrolló una metodología y un instrumento prototipo para detectar concentraciones de pesticidas a nivel traza en solución acuosa. Se aplicó la fotoacústica pulsada como método de detección. El dispositivo se calibró y se verificó su desempeño mediante pruebas estándar.

El diseño final del dispositivo implicó sustituir un láser por una mini lámpara de Xe como fuente de excitación reduciendo el costo del mismo así como su volumen y peso. Sin embargo, el límite de detección disminuye un orden de magnitud en comparación con el láser, aún así su potencia fue suficiente para generar las señales fotoacústicas. Además a la lámpara se le diseñó e implementó una fuente regulada, lográndose una estabilidad del 1.06% en la lámpara.

Con respecto a la calibración usando muestras de metil paratión, la amplitud de la señal fotoacústica se incrementa al disminuir la concentración, pero al llegar al umbral de 10 mg/l la amplitud deja de crecer en la misma proporción y la pendiente de la curva cambia mostrando la no linealidad del sistema de medición.

En lo referente a las señales fotoacústicas, estas se procesaron para extraerles la información. Se escribió un programa en Matlab el cual quedó dividido en tres fases: acondicionamiento, filtrado y escritura en un archivo texto de los datos.

En lo que concierne a los parámetros del dispositivo usando el Metil Paratión en solución acuosa alcanzamos:

- Límite de detección: 100 ng/l.
- Intervalo de detección: 5 a 0.0001mg/l.
- Sensibilidad variable (depende de la concentración)
máxima: 2 $\mu\text{V}/(\text{mg/l})$ mínima: 210 $\mu\text{V}/(\text{mg/l})$

Se estima un error global del 15% debido a los errores de preparación de las muestras, error en la tara y errores de los componentes del instrumento.

Recomendaciones

- 1.- Adherir el cristal de manera permanente al sensor piezoeléctrico.
- 2.- La celda de cuarzo, la lente, el monocromador, la lámpara, el sensor y el fotodiodo deben de tener un soporte fijo.

3.-Sustituir el osciloscopio por un sistema de adquisición de datos que abarque: un convertidor analógico digital, un DSP para procesar las señales, guardar las lecturas, desplegar los datos en un LCD y contar con interfaz a una computadora.

4.-Todos los componentes tendrían que ser integrados dentro de un gabinete que no permita el paso de la luz ambiente.

Referencias

- 1.- E.F. Schipper*, A.J.H. Bergevoet, R.P.H. Kooyman, J. Greve. (1997). New detection method for atrazine pesticides with the optical waveguide Mach-Zehnder immunosensor. *Analytica Chimica Acta* 341, 171-176.
- 2.- FAO/WHO (World Health Organization) (1996) .Methyl Parathion in Drinking-water.
- 3.- E. Watanabe , S. Miyake , S. Ito , K. Baba,H. Euna, M. Ishizaka, S. Endo. (2006) . Reliable enzyme immunoassay detection for chlorothalonil: Fundamental evaluation for residue analysis and validation with gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1129, 273–282
- 4.- G. Shan, W. Huang, S. J. Gee, B. A. Buchholz, J. S. Vogel and B. D. Hammock. (2000). Isotope-labeled immunoassays without radiation waste. *PNAS March 14, vol. 97 no. 6*, 2445–2449.
- 5.-] J.Pribyl, M. Hepel, J. Halánek, P. Skládal. (2003). Development of piezoelectric immunosensors for competitive and direct determination of atrazine. *Sensors and Actuators B* 91, 333-341.
- 6.- B.B. Dzantiev , E.V. Yazynina , A.V. Zherdev , Yu.V. Plekhanova , A.N. Reshetilov , S.-C. Chang, C.J. McNeil . (2004). Determination of the herbicide chlorsulfuron by amperometric sensor based on separation-free bienzyme immunoassay *Sensors and Actuators B* 98, 254–261.
- 7.- E. Mauriz & A. Calle & J. J. Manclús & A. Montoya & L. M. Lechuga. (2007). Multi-analyte SPR immunoassays for environmental biosensing of pesticides. *Anal Bioanal Chem* 387,1449–1458
- 8.- E.F. Schipper, A.J.H. Bergevoet, R.P.H. Kooyman, J. Greve. *Analytica Chimica Acta* 341 (1997) 171-176
- 9.- J. Halánek , Jan Pribyl , A. Makower, P. Skládal F. W. Scheller. (2005). Sensitive detection of organophosphates in river water by means of a piezoelectric biosensor. *Anal Bioanal Chem* 382, 1904–1911
- 10.- G. Yang, Ian M. White, X. Fan. (2008) . An opto-fluidic ring resonator biosensor for the detection of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators B*
- 11.- G. Valdes, D. Fournier, M. T. Ramírez-Silva, J.-L. Marty. (2008). Sensitive amperometric biosensor for dichlorovos quantification: Application to detection of residues on apple skin. *Talanta* 74, 741–746
- 12.- P. Parrilla, A. R. Mughari , M. Martínez. (2008). Solid-phase microextraction for the determination of benzoylureas in orange juice using liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *J. Sep. Sci.* 31, 56–63

- 14.- D. Martínez M. Navarrete, E.V. Mejía, M. Villagrán, V. Vázquez.(2009). Methodology to analyze pesticides in water by pulsed photoacoustics,*Revista Mexicana de Física S55 (1)*, 85-89.
- 15.- T. Autrey, N. Foster, D. Hopkins, J. PriceFoster.(2001). Tunable ultraviolet visible photoacoustic detection Analysis of the sensitivity and selectivity provided by a xenon flash lamp. *Analytica Chimica Acta 434*, 217–222
- 16.- Song, 1995
- 17.- Seung Min Park and Keon Bae ShinPark.(1995). Optoacoustic detection of a kinetic-cooling effect in the liquid phase. *Applied Optics 34*, 7653-7655
- 18.- W. Lahmann, H. J. Ludewig, and H. Welling. (1977). Opto-Acoustic Trace Analysis in Liquids with the Frequency-Modulated Beam of an Argon Ion Laser. *Analytical Chemistry 49*, 549-550.
- 19.-D. Skoog, J. Holler, A. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. Mc. Graw Hill, 2001.
- 20.- Bell, A.G. Philos. Mag. 11, 510 (1881)
- 21.- R.M. White. (1963). Generation of elastic waves by surface heating, *J. Appl. Phys.* 34 f , 3559-3567.
- 22.- J.S. Steckenrider. T.W. Murray, J.W. Wagner, J.B. Deaton, *J. Acoust. Sot. Am.* 97 (1) (1995) 273-279.
- 23.- T. Sanderson , C. Ume , J. Jarzynski *Ultrasonics* 35 (1998) 553-561
- 24.- C.B. Scruby, R.J. Dewhurst, D.A. Hutchins, S.B. Palmer. (1980). Quantitative studies of thermally-generated elastic waves in laser irradiated metals, *J. Appl. Phys.* 51 6210-6216.
- 25.- HAMAMATSU. Xenon Flash Lamps.Technical Information. Abril 2005
- 26.-Editec/Rede. Teoría y práctica de las fuentes de alimentación. Ediciones Técnicas REDE, 1987.
- 27.-R.L. Boylestad, L.Nashelsky. Electrónica: Teoría de Circuitos. Pretince Hall, 1997.
- 28 .- T.Schmid, *Anal Bioanal Chem* (2006) 384:1701-1086
- 29.- J.A. Hernández, E.G. Camarillo, G. Muñoz, C.J. Flores, E.B. Cabrera, F. Jaque, J.J. Romero, J. García Cole, H.S. Murrieta.(2001). Red and Green fluorescence pf Mn^{2+} in NaCl. *Optical Materials 17* , 491-495.

- 30.- Michiel .J.A. de Dood (2006). Second-harmonic generation.
- 31.-J.Michael Jolas. Modern Spectroscopy. Edit. Wiley. 2004.
- 32.- L.García Solé , L.E. Bausé,D.Jaque. An introduction to the optical spectroscopy of organics solids Edit. Wiley 2005
- 33.- Andrew C. Tam (1986). Applications of photoacoustic sensing techniques. *The American Physical Society*.
- 34.- Panametrics - NDT Ultrasonic Transducers for Nondestructive Testing Catalogue, 2009
- 35.-T. Schmid. (2006). Photoacoustic spectroscopy for process analysis. *Anal Bioanal Chem* 384: 1071-1086.

Apéndice I

Tabla A.1 Características de los métodos actuales de detección de pesticidas

Método de Detección	Tecnología de detección	Muestra analizada	Límite de detección	Pesticida	Tiempo de análisis	Parámetro usado en calibración y/o λ_{ex}	Referencias
Inmunoensayo	EIA (Inmunoensayo enzimático) (1)	Agua Tierra Lechuga y arroz Jugouva, naran ym Frutas y verduras Pepino, tomate, ma azna y durazno Lechuga y arroz Agua Agua	0.5 $\mu\text{g/l}$ 8.25+-9.54 $\mu\text{g/kg}$ 3 -17 $\mu\text{g/l}$ 5-20 $\mu\text{g/l}$ 53ng/Kg 52ng/Kg 0.3 $\mu\text{g/l}$ ----- -----	Atrazina Fenitrothion /gr Fenitrothion Imidacloprid /gr Acetamiprid /gr Chlorothalonil / gr Metyl parathion /gr Metyl bensulfuron Simetryn	<10min 15min ----- ----- ----- ----- ----- ----- -----	color Abs450nm Abs450nm Abs450nm Abs450nm Abs450nm Reflectanci 450nm	[1]- 2003 [2] -2008 [3]-2007 [4]-2007 [5]-2006 [6]-2006 [7]-2006 [8]-2006 [8]-2006
	RIA (radioinmunoensayo) (2)	Lechuga Líquido Líquido	0.1mg/l 43ng/l 1.16ng/l	Metyl Paration Atrazina 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo -p-dioxin	----- ----- -----	mol C14 mol C14	[9] -1981 [10]2000 [10]2000
	FPIA (Inmunoensayo por polarización de fluorescencia) (3)	Vino, jugo de naranja, te Agua Destilada	0.2 $\mu\text{g/l}$ 10 $\mu\text{g/l}$	Atrazina/gr Chlorsulfuron7gr	4-5s 42s+tp	490n polarizacio n fluorescent	[11]-2008 [71]-2002
Inmunosensor	Piezoeléctrico (4)	Agua	1.5 $\mu\text{g/l}$	Atrazina	10min	Hz	[12]-2003
		Agua	25ng/l	Atrazina	25min	Hz	[12]-2003
		Agua	5 $\mu\text{g/l}$	2,4-D	-----	---	[13]-2001
		Agua beb	0.03 $\mu\text{g/l}$	Atrazina/gr	15min	Hz	[14]-1992
		Líquido	0.046+0.0472 $\mu\text{g/L}$	Atrazina	-----	----	[15]-2001
		Líquido	1 $\mu\text{g/l}$	2,4-D	-----	----	[15]-2001
		Líquido	35 $\mu\text{g/l}$	Paration	-----	----	[15]-2001
	Amperométrico (5)	Líquido	0.1 $\mu\text{g/l}$	Atrazina	20min	μA	[16]-2003
		Líquido:solucion Agua	0.01-1ng/l 1.2nmol/L	Chlosulfuron Azinphos-methyl/g	15min -----	nA μA	[17]-2004 [18]-2008
	Potenciométrico (6)	Agua suero	40 $\mu\text{g/l}$	2,4D/g	30min	mV	[72]-1996
Agua suero		50 $\mu\text{g/l}$	2,4,5T/g	30min	mV	[72]-1996	
Conductimétrico (7)	solucion liquida	0.1 $\mu\text{g/l}$ -1 $\mu\text{g/l}$	Atrazina	-----	-----	[74]-2008	
Resonancia por superficie de plasma (SPR) (8)	Agua destilada	3.5 $\mu\text{g/l}$	Chlorphyrifos	-----	-----	nm,450- 750	[19]-2007
	Liq/sol. salina	53+-1.414ng/l	Chlorphyrifos	-----	-----	670nm	[20]-2007
	Liq/DMF sol salina Liq/DMF sol salina	25+-9.89ng/l 0.715+-0.94 $\mu\text{g/l}$	DDT Carbaryl	----- -----	----- -----	670nm 670nm	[20]-2007 [20]-2007
Mach-Zender (9)	Agua	100ng/l	Atrazina/polvo	10min	rad	[21]-1997	
Espectroscopia por interferencia reflectrometrica (10)	Agua	0.35 $\mu\text{g/l}$	Atrazina	15min	pm/s	[22]-1996	
IR medio(11)	Líquido:Etanol	0.32 $\mu\text{g/l}$	Atrazina/polvo	-----	-----	1700 cm^{-1}	[23]-2008
Biosensor	Piezoeléctrico (12)	Agua	0.02 $\mu\text{g/l}$	Organofosfato	25min	Hz	[24]-2005
		Agua dest	0.2 $\mu\text{g/l}$	Acetochlor	30 min	Hz	[26]-2003
	OFR (Resonador por opto-fluido) (13)	Etanol en agua	8.33ng/l	Metyl Paration	0.5min+ tp	Pm	[27]-2008
	Amperométrico (14)	Agua	0.128 $\mu\text{g/l}$	Trichlorfon	-----	μA	[28]-2007
		Manzana	15.4 ng/l	Dichlorovos	-----	-----	[29]-2008
		Liq/agua dob dest	3.13 $\mu\text{g/l}$	Triazophos	-----	μA	[30]-2007
	Potenciométrico (15)	Agua	28 mg/l	Tributyryn	-----	mV	[31]-2007
		Agua de grifo	2.75 $\mu\text{g/l}$	Paraoxon ethyl	-----	mV	[32]-2003
Agua de grifo		2.21 $\mu\text{g/l}$	Carbofuran	-----	mV	[32]-2003	
Agua		0.02mg/l	Carbofuran	34-35m	----	[33]-2004	
Conductimetrico (16)	Agua	0.03mg/l	Carbaryl	34-35m	----	[33]-2004	
	Agua	20 $\mu\text{g/l}$	Carbofuran	31-37m	-----	[33]-2004	
	Agua	30 $\mu\text{g/l}$	Carbaryl	31-37m	-----	[33]-2004	
Agua	10 $\mu\text{g/l}$	Methyl paraoxon	30min	-----	[34]-2004		

Sensor con capa de polímero	Polímero conductor con Espectroscopia de impedancia electroquímica(17)	Agua Agua Agua Agua	1.27+-0.453µg/L 0.605+-0.20ng/L 6.76+-3.54ng/L 1.008+-0.56ng/L	Atrazina Imazaquin Metribuzin Paraquat	20min 20min 20min 20min	F F F F	[35]-2005 [35]-2005 [35]-2005 [35]-2005
	Resonancia (18)	Agua Agua o vegetales	----- 119 µg/L	Phosmet Pirimicarb	1.5min 5min	Hz Hz	[36]-2005 [25]-2006
Espectroscopia	Espectrofotometria (19)	Liq/Agua Sol/espinaça,coliflor,tomate,pepino,manzana	13.84+0.0183µg/L 489.16+- 137.59ng/L	Organofosfato Organofosfato	----- -----	Led rojo Led rojo	[37]-2007 [37]-2007
		Agua y vegetales	0.26+-0.18mg/L	Endosulfan	-----	600 y 665nm	[38]-2008
		Sol/coliflor, col, espinaça	----- ----- -----	Malathion Phorate Dimethoate	12min 12min 12min	550nm 550nm 550nm	[39]-2007 [39]-2007 [39]-2007
	Espectroscopia Raman (20)	Agua	1.5+-0.70 µg/l	Malaquita verde	5min	514.5nm	[40]-2007
		Agroquimicos	w/w	Cyromazine	60s	1064nm	[41]-2004
		Solido Frutas y verduras	w/w ----- ----- -----	Malathion Abameclin Petrolu Chongmanjue Cypermethrin Zhibaboshi	20min ----- ----- ----- -----	----- 514.5nm 514.5nm 514.5nm 514.5nm	[42]-2004 [75]-2006 [75]-2006 [75]-2006 [75]-2006
FTMIR (21) (Espectrometria de transformada de Fourier en el Infrarrojo medio)	Agroquimicos	9 mg/Kg	Metribuzin	-----	4445- 1111nm	[43]-2008	
	Agroquimicos	w/w	Mancozeb	-----	1333- 2702nm	[44]-2007	
FTNIR (22) (Espectrometria de transformada de Fourier en el infrarrojo cercano)	Agroquimicos	17mg/Kg	Metribuzin	-----	1333- 2702nm	[43]-2008	
	Agroquimicos	w/w	Mancozeb	-----		[44]-2007	
Técnicas voltimétricas	Voltametría cíclica (23)	Papa y soja	8.53µg/L	Nitralin	-----	µA	[45]-2007
		Jugo de uva	5.19µg/L	Oryzalin	-----	µA	[45]-2007
		Platano,manzana	0.263µg/L	Terbacil	-----	µA	[73]-2007
	Agua	4.68µg/L	Lenacil	-----	µA	[73]-2007	
Voltametría de onda cuadrada (24)	Agua	2µg/l	Metyl paration	-----	µA	[46]-2008	
	Ajo	1.2µg/l	Metyl Paration	-----	µA	[47]-2008	
	Agua	14.5 µg/L	Metil Paration	-----	µA	[48]-2005	
Agua	26.53µg/L	Paraquat	-----	µA	[49]-2007		
Polarografía (25)	tierra	16.9µg/L	Mesiotrone	-----	µA	[50]-2007	
Quimioluminiscencia	Quimioluminiscencia (26)	Agua	0.1 µg/L	3-indolyl acetic	-----	au	[51]-2007
		Agua	14.8µg/L	Carbaryl	-----	mV	[52]-2006
		Agua,trigo,cebada y avena	7.5 +-3.53 µg/L	1-naphthylthiourea	-----	mV	[53]-2005
Electroforesis capilar	Detección Quimioluminiscencia (27)	Agua	60µg/l	Glyfosate	<1hr	mV	[54]-2008
		Agua	4.04mg/L	Acido aminometilfosfonico	<1hr	mV	[54]-2008
		Soja	0.6µg/g	Glyfosate	<1hr	mV	[54]-2008
	Detección EC-Amperometrica (27)	Lechuga Lechuga Lechuga Lechuga	6.21 µg/L 5.79 µg/L 4.95µg/L 12 µg/L	Fenobucarb Isoproc carb Metolcarb Carbaryl	23min 23min 23min 23min	nA nA nA nA	[55]-2007 [55]-2007 [55]-2007 [55]-2007
Cromatografía	HPLC (High pressure liquid chromatography)	Limon y uva	0.01mg/Kg	32pes-Ver refer.	-----	-----	[56]-2007
		Jugo de naranja	0.012 µg/L	Diflubenzuron	-----	-----	[57]-2008
		Jugo de naranja	0.008 µg/L	Triflumuron	-----	-----	[57]-2008
		Jugo de naranja	0.005 µg/L	Hexaflumuron	-----	-----	[57]-2008
		Jugo de naranja	0.05 µg/L	Teflubenzuron	-----	-----	[57]-2008
		Jugo de naranja	0.008 µg/L	Lufenuron	-----	-----	[57]-2008
		Jugo de naranja	0.003 µg/L	Flufenoxuron	-----	-----	[57]-2008
		trigo y tierra	1 µg/Kg	Metsulfuron-metyl	-----	mabs	[58]-2008

	GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) (29)	Agua	0.5 µg/L	Simazina	10min	----	[59]-2008	
		Agua	0.25 µg/L	Atrazina	10min	----	[59]-2008	
		Agua	0.25 µg/L	Acetochlor	10min	----	[59]-2008	
		Agua	0.25 µg/L	Alachlor	10min	----	[59]-2008	
		Agua	0.25 µg/L	Metolachlor	10min	----	[59]-2008	
		Uva	7.02 +-4.36µg/kg	51pesticidas. Ver referencia	-----	-----	[60]-2008	
		Tierra	0.254+-0.369µg/L	36 pesticidas. Ver referencia	-----	-----	[61]-2008	
Fluorescencia	LIF (Fluorescencia inducida por láser) (30)	Agua	2.8µg/L	Glufosinate	-----	-----	[62]-2007	
		Agua	3.6µg/L	Acido aminomethylphosphonic	-----	-----	[62]-2007	
			Agua	32.2µg/L	Glyphosate	-----	-----	[62]-2007
			Agua	0.55mg/L+-0.636	Organoclorurato	-----	-----	[63]-2001
	Fluorometria (31)	Agua	5µg/l	Asulam	-----	λe:342nm	[64]-2006	
	Espectrofluorometria (32)	Agua	55 +-0.006µg/L	Atrazina	-----	?	[63]-2001	
		Agua	55+-0.006µg/L	Propasina	-----	?	[63]-2001	
		Agua	55+-0.006µg/L	Simasina	-----	?	[63]-2001	
		Agua	-----	α-naphthol	-----	ex=290nm	[65]-2007	
		Agua	-----	o-phenylphenol	-----	ex=290nm	[65]-2007	
Agua		-----	thiabendazole	-----	ex=290nm	[65]-2007		
		Manzana y pera	0.06mg/kg	Diphenylamine	-----	ex=291nm	[66]-2005	
		Agua,arroz,trigo y vegetales	7.20 µg/l	Quinalphos	-----	ex=490nm	[67]-2005	
Fotoacústica	Espectrometría fotoacústica (33)	Agroquimicos	-----	Mancozeb	-----	1543cm ⁻¹	[68]-2006	
		Aire	900 µg/m ³	Malathion /vapor	-----		[69]-2006	
	Fotoacustica(34)	Agua	10ng/L	Atrazina	-----	au,ex=260 nm	[70]-2008	
		Agua	10ng/L	Metil paration	-----	au, ex=260nm	[70]-2008	

Tabla A.2 Ventajas y desventajas de los métodos de detección

Tecnología de detección	Cualidades (cualitativas)	Limitaciones (cualitativas)
EIA (Inmunoensayo enzimático) (1)	Limite de deteccion adecuado, bajo costo, portatil	Puede ser vulnerable a compuestos reactivos y a interferencias no específicas. Efectos del PH El método es cualitativo
RIA (radioinmunoensayo) (2)	Limite de deteccion adecuado, pocos efectos de interferencia	Largo tiempo de preparación de la muestra. Complicaciones en el manejo y desecho de materiales radioactivos
FPIA (Inmunoensayo por polarización de fluorescencia) (3)	Corto tiempo para el análisis de la muestra.	Interferencias debido a la matriz de la muestra. Interferencia por luz dispersada. Limite de deteccion por encima del requerido
Piezoeléctrico (4)	Bajo costo. Respuesta en tiempo real. Portatil	Uso de quimicos para preparacion de la muestra.
Amperométrico (5)	Mediciones en tiempo real. Portátil. Limite de deteccion adecuado	Uso de quimicos. Saturación del electrodo. Cambio de la superficie del electrodo para cierto numero de muestras
Potenciométrico (6)	Portatil. Bajo costo	Largo tiempo de preparación de la muestra.Limete de deteccion por encima del requerido
Conductimetrico (7)	Portatil.	Largo tiempo de preparación de la muestra. Limite de deteccion por encima del requerido
Resonancia por superficie de plasma (SPR) (8)	Limite de deteccion adecuado. Puede realizar mediciones in situ. Puede hacer multianálisis (3 a 6 pesticidas)	Uso de quimicos. Largo tiempo de preparación de la muestra

Mach-Zender (9)	Limite de deteccion adecuado	Largo tiempo de preparación de la muestra.
Espectroscopia por interferencia reflectrometrica (10)	Bajos costos de operación, mediciones en tiempo real, bajo consumo de reactivos y un bajo volumen de muestras	Limite de deteccion por encima del requerido.
IR medio(11)		Largo tiempo de preparación
Piezoeléctrico (12)	Bajo costo. Alta sensibilidad	Largo tiempo de detección
OFR (Resonador por opto-fluido) (13)	Limite de deteccion adecuado, Corto tiempo de analisis	Preparación del dispositivo para realizar la detección.
Amperométrico (14)	Limite de detección apropiado. Portatil	Uso de varias sustancias reactivas que
Potenciométrico (15)	Portatil	Limite de detección por encima del requerido
Conductimetrico (16)	Portatil.	Límite de detección por encima del requerido
Polímero conductor con de Espectroscopia de impedancia electroquímica(17)	Bajo costo. Limite de detección adecuado	Degradación de la superficie del polímero por el contacto con el pesticida.
Resonancia (18)	Bajo costo. Portatil	Degradación de la superficie del polímero por el contacto con el pesticida.
Espectrofotometria (19)	Analisis de varios tipos de muestras.	Preparación de la muestra. Detección en el laboratorio. Aparato costoso. Limite de deteccción por encima del requerido.
Espectroscopia Raman (20)	Limite de detección adecuado.Analisis de varios tipos de muestras	Método complicado de preparación de la muestra. Detección en el laboratorio. Aparato de alto costo.
FTMIR (21)	Análisis en tiempo real. Casi no hay pretratamiento de la muestra.	Límite de detección por encima del requerido. Instrumento de alto costo.
FTNIR (22)	Análisis en tiempo real, bajo costo de mantenimien-to, rápido tiempo de respuesta	Límite de detección por encima del requerido. Traslapamiento de bandas. Instrumento de alto costo.
Voltametría cíclica (23)	Introducción mínima de analito.Análisis de varios tipos de muestras	Límite de detección por encima del requerido.
Voltametría de onda cuadrada (24)	Rechazo de corrientes de fondo.	Uso de reactivos. Límite de detección por encima del requerido.
Polarografía (25)	La muestra no necesita extraccion, ni pasos de preconcentracion	Uso de reactivos. Límite de detección por encima del requerido.
Quimioluminiscencia (26)	No requiere fuente de excitación.Analisis de varios tipos de muestras.	Uso de varios reactivos, con probabilidad de interferir en el resultado. Límite de detección por encima del requerido.
Electroforesis Capilar-Detección Quimioluminiscente (27)	Bajo costo. Analisis de varios pesticidas en una muestra	Uso de reactivos. Largo tiempo de detección- Límite de detección por encima del requerido.
Electroforesis Capilar-Detección Amperométrica (27)	Bajo costo.	Límite de detección por encima del requerido.
HPLC (High pressure liquid chromatography) (28)	Limite de deteccion adecuado. Análisis de varios tipos de muestras.	Largo tiempo de preparación de la muestra, caro y laborioso. Equipo voluminoso.
GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) (29)	Análisis de varios tipos de muestras.	Largo tiempo de preparación de la muestra: Limpieza, extracción y con frecuencia etapas de derivación y concentración. Requiere de personal especializado
LIF (Fluorescencia inducida por láser) (30)	La pruebas pueden realizarse in situ.	Interferencia. Limite de detección por encima del requerido.
Fluorometria (31)	Corto tiempo de detección	Influencia de los reactivos que se usan para tratar la muestra. Límite de detección por encima del requerido.
Espectrofluorometría (32)	Detección simultanea de diferentes tipos de pesticidas.	La prueba se debe realizar en un laboratorio. Largo tiempo de

	Análisis de varios tipos de muestras.	estabilización de las propiedades ópticas de la muestra. Límite de detección por encima del requerido.
Espectrometría fotoacústica (33)	No hay pretratamiento de la muestra. Poca interferencia por la luz dispersada. Análisis de muestras opacas	No se han analizado muestras solidas, como frutas y verduras.
Fotoacustica(34)	No requiere de pretratamiento de la muestra. Corto tiempo en el análisis de la muestra. Límite de detección adecuado.	No se han analizado muestra solidas como frutas y verduras.

Tecnología de detección

- (1) Prueba que utiliza un complejo anticuerpo y antígeno para detectar el analito de interés. Utiliza como marca a una enzima para medir la concentración analito presente, observando un cambio de color.
- (2) Prueba que utiliza un complejo anticuerpo y antígeno para detectar el analito de interés y utiliza como marca un isótopo radioactivo, como el Carbono 14. La concentración de radioactividad indica la concentración de analito presente. A menor radioactividad mayor cantidad de analito.
- (3) Prueba que utiliza un complejo anticuerpo y antígeno para detectar el analito de interés. Utiliza una marca fluorescente y la concentración del analito se mide detectando la luz polarizada emitida por el antígeno marcado. A mayor fluorescencia menor concentración de analito.
- (4) Se detecta cambio en la frecuencia de resonancia del piezoeléctrico debido a la adherencia a este de la unión de un anticuerpo y un antígeno.
- (5) Se miden las corrientes generadas por la oxidación o reducción de las especies redox en la superficie del electrodo.
- (6) Detecta la diferencia de potencial entre electrodos, que ocurre después de la unión entre un anticuerpo y un antígeno.
- (7) Determina cambios en la conductancia debido a la unión de un anticuerpo y un antígeno.
- (8) Generación de una onda de plasma superficial por la incidencia de un haz de luz sobre un metal que tiene adherido a su superficie la unión de un anticuerpo y un antígeno. La intensidad de la luz reflejada del haz incidente va a ser afectada por la concentración de la unión del anticuerpo y el antígeno.
- (9) Se usa una guía de onda de campo evanescente la cual tiene dos canales, uno donde se encuentra la muestra a analizar y el otro es el canal de referencia, cada canal tiene cierto índice de refracción. Al hacer pasar un haz de luz por cada canal, se obtendrá una diferencia de fases que será medida por un interferómetro de Mach-Zehnder.
- (10) Esta basado en la reflexión de luz blanca en las dos interfaces de una película delgada transparente. Los rayos reflejados hacen interferencia y se forma un patrón que permite el cálculo del espesor óptico de la capa de interferencia. Cuando la solución es entregada al transductor, solamente los anticuerpos desocupados se atarán a la superficie del transductor. Entre más baja sea la concentración de la muestra, más alta será la concentración de anticuerpos desocupados y más alto el efecto de adhesión a la superficie del transductor.
- (11) Cambios en la absorción de IR en la superficie de un material reflectivo cubierto por una capa orgánica que contiene el analito de interés
- (12) Utiliza a una enzima como catalizador o la enzima se une con el analito. Existe un cambio en la frecuencia de resonancia del piezoeléctrico cuando cambia su masa, por lo que la concentración del analito se detecta con los cambios de frecuencia.

- (13) Se utiliza un anillo resonador que está constituido por la sección circular transversal de un tubo capilar. La pared del capilar actúa como una guía de onda. Cuando se hace pasar un haz de luz, se forman modos de onda que se generan por las frecuencias resonantes, las cuales experimentan un índice de refracción determinado por el índice de refracción de la muestra, del capilar y del medio que lo rodea. Cuando la muestra se mueve a través del capilar interactúa con los receptores inmovilizados que atrapan al analito causando que el índice de refracción cambie y las longitudes de onda de las frecuencias resonantes se desplacen espectralmente.
- (14) Se impone un potencial eléctrico sobre un electrodo de trabajo respecto a uno de referencia. Existe una proporcionalidad entre la concentración de una especie electroactiva determinada y la corriente eléctrica registrada al oxidarse o reducirse sobre la superficie de un electrodo polarizado. El electrodo de trabajo contiene un bioreceptor determinado.
- (15) Determinación de una diferencia de potencial en condiciones de circuito abierto entre un electrodo de trabajo y uno de referencia. La diferencia de potencial se relaciona con la concentración del analito. El electrodo de trabajo contiene un bioreceptor determinado.
- (16) Se basa en la medida de cambios de la conductividad provocados por el analito, ya sea en la solución de medida o en la membrana selectiva.
- (17) La concentración del analito se relaciona con la capacitancia de la celda. El límite de detección se detecta un espectroscopio de impedancia electroquímica. La espectroscopia de impedancia electroquímica está basada en la aplicación de una señal de excitación sinusoidal a una celda electroquímica. La impedancia de la celda es un parámetro que describe la relación de la corriente y el voltaje de la celda.
- (18) Se detecta un cambio en la frecuencia del sensor piezoeléctrico que se relaciona con la masa adherida al polímero que recubre el sensor.
- (19) Se refiere a la medida de cantidades relativas de luz absorbida por una muestra, en función de la longitud de onda. Cada componente de la solución tiene su patrón de absorción de luz característico. Comparando la longitud de onda y la intensidad del máximo de absorción de luz de una muestra versus soluciones estándar, es posible determinar la identidad y la concentración de componentes disueltos en la muestra (solución incógnita). La intensidad de la luz transmitida es lineal a la concentración del analito.
- (20) Se obtiene irradiando la muestra con una fuente monocromática en el visible o en el infrarrojo. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro el espectro de la radiación dispersada a cierto ángulo. La luz dispersada presenta ligeros cambios en la frecuencia que son característicos del material analizado.
- (21) Se codifica la información del espectro en el infrarrojo medio con un interferómetro de Michelson, el interferograma obtenido se procesa por medio de la Transformada de Fourier para obtener las frecuencias elementales obtenidas en el interferograma. El interferograma contiene la absorción completa de la muestra para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa.
- (22) Se codifica la información del espectro en el infrarrojo cercano con un interferómetro de Michelson, el interferograma obtenido se procesa por medio de la Transformada de Fourier para obtener las frecuencias elementales obtenidas en el interferograma. El interferograma contiene la absorción completa de la muestra para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa.
- (23) Aplicación de un potencial variable a un electrodo y dependiendo de la corriente resultante que fluye por el electrodo se puede saber la concentración del analito. La corriente es el resultado de la oxidación o reducción de la especie en la solución.

- (24) La señal de excitación consiste de una onda cuadrada superpuesta a una onda en forma de escalera. La corriente neta es la diferencia entre la intensidad de corriente en un punto 1 y en un punto 2. La altura del pico de corriente es directamente proporcional a la concentración de la especie electroquímica.
- (25) Se utiliza una gota de mercurio como electrodo; en este se lleva a cabo la reducción u oxidación. El potencial aplicado es lineal.
- (26) Producción de radiación electromagnética (UV, Vis e IR) cuando una reacción química produce un intermediario electrónicamente excitado o un producto, el cual puede iluminar o donar su energía a otra molécula. La cantidad de analito se detecta midiendo el decrecimiento de la emisión de radiación debido a la presencia del pesticida. Se utilizan reactivos que reaccionan con el oxígeno o peróxido de hidrógeno y con muchos otros agentes oxidantes dando lugar a un producto de oxidación quimioluminiscente.
- (27) Se le aplica un potencial a la muestra mezclada con una disolución tampón contenidos en un tubo capilar, mediante los dos electrodos colocados en los extremos. El potencial impulsa a los iones de la muestra a migrar hacia uno u otro de los electrodos. La velocidad de migración de una especie dada depende de su carga y de su tamaño. Una vez separados, la detección se puede llevar a cabo por medio de distintos métodos como quimioluminiscencia o amperometría, entre otros.
- (28) Técnica de alta eficiencia utilizada para separar los componentes de una mezcla en donde la muestra se encuentra en la fase móvil que es líquida. Va unido a un detector que se basa en la medida de: absorbancia, fluorescencia, electroquímica, índice de refracción, conductividad, espectrometría de masas, etc.
- (29) Método en el cual la fase móvil es un gas y la detección del analito se lleva a cabo por espectroscopia de masas. El analito es bombardeado por electrones, fotones u iones para convertirlo en iones y se clasifica respecto a su masa. El espectro se obtiene en relación a la masa/carga .
- (30) Un rayo láser es utilizado como fuente de excitación para inducir la fluorescencia en la muestra. La fluorescencia emitida es analizada con un espectrómetro.
- (31) Para medir la fluorescencia emitida se utiliza un fluorómetro, que es un fotómetro para medir fluorescencia. Los pesticidas no fluorescentes son tratados con sustancias para hacerlos fluorescer.
- (32) Se hace incidir luz sobre el compuesto, que emitirá en un determinado tipo de radiación, el cual será medido con un fotómetro.
- (33) Se hace incidir una radiación electromagnética modulada sobre la muestra. Esta absorberá energía y por expansión térmica se generaran fluctuaciones por presión generando ondas acústicas, por la generación de calor, que pueden ser detectadas por un transductor de presión. El análisis de los datos se hace en el dominio de la frecuencia.
- (34) Se hace incidir radiación electromagnética pulsante sobre la muestra. Esta absorberá energía y generará ondas acústicas que pueden ser detectadas por un transductor de presión. El análisis de los datos se hace en el dominio del tiempo.

Referencias de la tabla A1

- [1] Berta Ballesteros, Damia Barcelo, Andrea Dankwardt, Peter Schneider, Maria-Pilar Marco. (2003). Evaluation of a field-test kit for triazine herbicides (SensioScreen® TR500) as a fast assay to detect pesticide contamination in water samples. *Analytica Chimica Acta* 475 105-115
- [2] Sonny Conde, Kousuke Suyama, Kazuhito Itoh and Hiroki Yamamoto (2008). Application of commercially available fenitrothion-ELISA kit for soil residue analysis *J. Pestic. Sci.*, 33(1), 51–57
- [3] Yoo Jung Kima, Young Ah Kima, Yong Tae Lee , Hye-Sung Lee. (2007) . Enzyme-linked immunosorbent assays for the insecticide fenitrothion Influence of hapten conformation and simple matrix on assay performance. *Analytica Chimica Acta* 591 183–190
- [4] Eiki Watanabe, Koji Baba, Heesoo Eun, Shiro Miyake. Application of a commercial immunoassay to the direct determination of insecticide imidacloprid in fruit juices. (2007).*Food Chemistry* 102, 745–750
- [5] Eiki Watanabe . Shiro Miyake . Koji Baba ,Heesoo Eun, Shozo Endo. Immunoassay for acetamiprid detection: application to residue analysis and comparison with liquid chromatography. (2006). *Anal Bioanal Chem* 386, 1441–1448
- [6] Eiki Watanabe , Shiro Miyake , Shigekazu Ito , Koji Baba, Heesoo Euna, Masumi Ishizaka, Shozo Endo. (2006) . Reliable enzyme immunoassay detection for chlorothalonil: Fundamental evaluation for residue analysis and validation with gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1129, 273–282
- [7] Min Jung Kim, Jee Youn Shim, Yong Tae Lee & Hye-Sung Lee. (2006). Development of a dipstick enzyme-linked immunosorbent assay for the organophosphorus insecticide parathion-methyl. *International Journal of Food Science and Technology* 41, 927–932
- [8] Hirozumi Watanabe, My Hoang Tra Nguyen, Souphasay Komany, Son Hong VU, Yuriko ASAMI, Thai Khanh Phong and Julien Tournebize. (2006). Applicability of ELISA in pesticide monitoring to control runoff of bensulfuron-methyl and simetryn from paddy fields. *J. Pestic. Sci.* 31(2), 123–129
- [9] Charles D. Ercegovich, Remo P. Vallejo, Russell R. Gettig, Lynn Woods, Edward R. Bogus, and Ralph O. Mumma. *J. Agric.*(1981). Development of a Radioimmunoassay for Parathion *Food Chem.* 29, 559-503
- [10] Guomin Shan, Wei Huang, Shirley J. Gee, Bruce A. Buchholz, John S. Vogel, and Bruce D. Hammock. (2000). Isotope-labeled immunoassays without radiation waste. *PNAS March 14*, vol. 97 no. 6, 2445–2449
- [11] B. Sendra , S. Panadero , S. Eremin , A. Gómez-Hens. (1998). Kinetic determination of atrazine in foods based on stopped-flow fluorescence polarization immunoassay. *Talanta* 47, 153–160.
- [12] J.Pribyl, M. Hepel, J. Halánek, P. Skládal. (2003). Development of piezoelectric immunosensors for competitive and direct determination of atrazine. *Sensors and Actuators B* 91, 333-341.

- [13] Jan Haláček, Maria Hepel and Petr Skládal. (2001). Investigation of highly sensitive piezoelectric immunosensors for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid
- [14] George G. Guilbault a*b, Bet-told Hocka & Rolf Schmidb. (1992). A piezoelectric immunobiosensor for atrazine in drinking water. *Biosensors & Bioelectronics* 7, 411-419
- [15] E. Mallat, D. Barcelo, C. Barzen, G. Gauglitz, R. (2001) Abuknesha. Immunosensors for pesticide determination in natural waters. *Trends in analytical chemistry*, vol. 20, no. 3.
- [16] Kathleen Grennan, Gillian Strachan, Andrew J. Porter, Anthony J. Killiard, Malcolm R. Smyth. *Analytica Chimica Acta* 500 (2003) 287-298B.B
- [17] B.B. Dzantiev , E.V. Yazynina , A.V. Zherdev , Yu.V. Plekhanova , A.N. Reshetilov , S.-C. Chang, C.J. McNeil . (2004). Determination of the herbicide chlorsulfuron by amperometric sensor based on separation-free bienzyme immunoassay *Sensors and Actuators B* 98, 254–261.
- [18] Alexey Ivanov, Gennady Evtugyn, Herman Budnikov, Stefano Girotti, Severino Ghini, Elida Ferri, Angel Montoya, and Josep V. Mercader.(2008). Amperometric Immunoassay of Azinphos-Methyl in Water and Honeybees Based on Indirect Competitive ELISA. *Analytical Letters* 41, 392–405.
- [19] Rajan, Subhash Chand, B.D. Gupta. (2007). Surface plasmon resonance based fiber-optic sensor for the detection of pesticide. *Sensors and Actuators B* 123, 661–666
- [20] E. Mauriz & A. Calle & J. J. Manclús & A. Montoya & L. M. Lechuga. (2007). Multi-analyte SPR immunoassays for environmental biosensing of pesticides. *Anal Bioanal Chem* 387,1449–1458
- [21] E.F. Schipper, A.J.H. Bergevoet, R.P.H. Kooyman, J. Greve. *Analytica Chimica Acta* 341 (1997) 171-176
- [22] C . Mouvet , L . Amalric , S . Broussard , G . Lang , A . Brecht , Andg . Gauglitz.(1996). *Environ . Sci. Technol.* 30. 1846-1851.
- [23] Miche`le Salmain, Nathalie Fischer-Durand, Claire-Marie Pradier. *Analytical Biochemistry* 373 (2008) 61–70
- [24] J. Haláček , J. Pribyl , A. Makower, P. Skládal F. W. Scheller. (2005). Sensitive detection of organophosphates in river water by means of a piezoelectric biosensor. *Anal Bioanal Chem* 382, 1904–1911
- [25] Hui Sun and, Yingsing Fung. (2006). Piezoelectric quartz crystal sensor for rapid analysis of pirimicarb residues using molecularly imprinted polymers as recognition elements. *Analytica Chimica Acta* 576, 67–76
- [26] Mikhail Yu. Lebedev, Sergei A. Eremin, and Petr Skla´ dal.(2003). Development of the Piezoelectric Biosensor for Acetochlor Detection. *ANALYTICAL LETTERS* Vol. 36, No. 11. 2443–2457.

- [27] Gilmo Yang, Ian M. White, Xudong Fan. (2008) . An opto-fluidic ring resonator biosensor for the detection of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators B*
- [28] Xiao-Hua Li, Zong-Hong Xie, Hong Min, Yue-Zhong Xian, Li-Tong Jin. (2007). Amperometric Biosensor Based on Immobilization Acetylcholinesterase on Manganese Porphyrin Nanoparticles for Detection of Trichlorfon with Flow-Injection Analysis System. *Electroanalysis* 19, , No. 24, 2551 – 2557
- [29] Gabriela Valdes-Ramirez, Didier Fournier, Maria Teresa Ramirez-Silva, J.-L. Marty. (2008). Sensitive amperometric biosensor for dichlorovos quantification: Application to detection of residues on apple skin. *Talanta* 74, 741–746
- [30] Dan Du, Xi Huang, Jie Cai , Aidong Zhang. (2007). Amperometric detection of triazophos pesticide using acetylcholinesterase biosensor based on multiwall carbon nanotube–chitosan matrix. *Sensors and Actuators B* 127, 531–535
- [31] FUNDA KARTAL, ALI KILINC, and SUNA TIMUR. Intern. J. Environ. (2007). Lipase biosensor for tributyrin and pesticide detection Anal. Chem.Vol. 87, Nos. 10–11, 20 August–15 September, 715–722
- [32] Judit Artigas, Jean-Louis Marty, Francisco Valdes, Francisco Flores. (2003). Development of an EnFET for the detection of organophosphorous and carbamate insecticides. *Anal Bioanal Chem*, 376, 476–480
- [33] Siriwan Suwansa-ard, Proespichaya Kanatharana, Punnee Asawatreratanakul, Chusak Limsakula, Booncharoen Wongkittisuksa, Panote Thavarungkul. (2004). Semi disposable reactor biosensors for detecting carbamate pesticides in wáter.
- [34] Claude Durrieu ; Céline Chouteau ; Lucile Barthet; Jean-Marc Chovelon. (2004) A Bi-enzymatic Whole-Cell Algal Biosensor for Monitoring Waste Water Pollutants. *Canh Tran-Minh. Analytical Letters* 37, 1589 - 1599
- [35] N. Consolin Filho, E.S.Medeiros, S.T.Tanimoto and L.H.C. Mattosso. Sensors of conducting polymers for detection of pesticides in contaminated water.
- [36] A Lateral Field Excited Acoustic Wave Pesticide Sensor
W. Pinkham, M. Wark, S. Winters, L. French, D.J. Frankel, and J.F. Vetelino.
2005 IEEE Ultrasonics Symposium
- [37] Xiaohong Cheng, Zhujun Zhang, Suikang Tian. (2007). A novel long path length absorbance spectroscopy for the determination of ultra trace organophosphorus pesticides in vegetables and fruits. *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1270–1275
- [38]. Chand Pasha AE Badiadka Narayana. (2008). Spectrophotometric Determination of Endosulfan Using Thionin and Methylene Blue as Chromogenic Reagents. *Bull Environ Contam Toxicol* 80, 85–89

- [39] Sunitha B. Mathewa,, Ajai K. Pillai, Vinay K. Gupta. (2007). A rapid spectrophotometric assay of some organophosphorus pesticide residues in vegetable samples. *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1430–1432.
- [40] Sangyeop Lee, Junghyun Choi, Lingxin Chen, Byungchoon Park, Jin Burn Kyong. (2007). Fast and sensitive trace analysis of malachite green using a surface-enhanced Raman microfluidic sensor. *Analytica Chimica Acta* 590, 139-144.
- [41] Sergio Armenta, Guillermo Quintás, Salvador Garrigues, Miguel de la Guardia. (2004). Determination of iprodione in agrochemicals by infrared and Raman spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 524, 257–264.
- [42] Guillermo Quintás, Salvador Garrigues, Miguel de la Guardia. (2004) . FT–Raman spectrometry determination of Malathion in pesticide formulations. *Talanta* 63, 345–350.
- [43] M. Khanmohammadi a, Sergio Armenta b, Salvador Garrigues, Miguel de la Guardia. (2008). Mid- and near-infrared determination of metribuzin in agrochemicals. *Vibrational Spectroscopy* 46, 82–88.
- [44] Javier Moros, Sergio Armenta, Salvador Garrigues, Miguel de la Guardia. (2007). Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals. *Talanta* 72, 72–79
- [45] T. Thriveni, J. Rajesh Kumar, D. Sujatha, N.Y. Sreedhar. (2007). Voltammetric determination of the herbicides nitratin and oryzalin in agricultural formulations, vegetables and grape juice samples. *Food Chemistry* 104, 1304–1309.
- [46] Luciana B.O. dos Santos, Jorge C. Masini.(2008). Square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis Potentialities and limitations exemplified by the determination of methyl parathion in water samples. *Analytica Chimica Acta* 606, 209–216.
- [47] Dan Dua,, Xiuping Ye , Jiande Zhang , Deli liu. (2008). Cathodic electrochemical analysis of methyl parathion at bismuth-film-modified glassy carbon electrode.*Electrochimica Acta* 53, 4478–4484.
- [48] Guodong Liu, Yuehe Lin. (2005). Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents. *Electrochemistry Communications* 7, 339–343.
- [49] Ilanna C. Lopes & Djenaine De Souza , Sergio A. S. Machado, Auro A. Tanaka. (2007). Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode. *Anal Bioanal Chem* 388,1907–1914
- [50] G.Erdo du and S. Titretir. (2007). Voltammetric Determination of Mesotrione at Hanging Mercury Drop Electrode. *Journal of Analytical Chemistry* 62, 777–780.
- [51] A.I. Pimentel Neves, J.R. Albert-García, J. Martínez Calatayud. (2007). Chemiluminometric determination of the pesticide 3-indolyl acetic acid by a flow injection analysis assembly. *Talanta* 71, 318–323.

- [52] George Z. Tsogas, Dimosthenis L. Giokas, Petros G. Nikolakopoulos, Athanasios G. Vlessidis, Nicholas P. Evmiridis. (2006). Determination of the pesticide carbaryl and its photodegradation kinetics in natural waters by flow injection–direct chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta* 573–574, 354–359
- [53] JOSE A. MURILLO PULGARÍN, LUISA F. GARCÍA BERMEJO, AND JOSÁ A. RUBIO ARANDA. (2005). Development of Time-Resolved Chemiluminescence for the Determination of Antu in River Water, Wheat, Barley, and Oat Grain Samples. *J. Agric. Food Chem* 53, 6609–6615.
- [54] Hsien-Yi Chiu, Zhen-Yu Lin, Hsin-Ling Tu, Chen-Wen Whang. (2008). Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A* 1177, 195–198
- [55] Xi Cheng, Qingjiang Wang, Shan Zhang, Weidong Zhang, Pingang He, Yuzhi Fang. (2007). Determination of four kinds of carbamate pesticides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a polyamide-modified carbon paste electrode. *Talanta* 71, 1083–1087.
- [56] O. J. Pozo & M. Barreda & J. V. Sancho & F. Hernández & J. Ll. Lliberia & M. A. Cortés & B. Bagó. (2007). Multiresidue pesticide analysis of fruits by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 389, 1765–1771
- [57] Piedad Parrilla Viquez, Ahmed R. Mughari, María Martínez Galera. (2008). Solid-phase microextraction for the determination of benzoylureas in orange juice using liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *J. Sep. Sci.* 31, 56–63
- [58] Shobha Sondhia. Persistence of metsulfuron-methyl in wheat crop and soil. (2008). *Environ Monit Assess*
- [59] Cleonice Rocha, Elizabeth A. Pappas, Chi-hua Huang. (2008). Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GCeMS. *Environmental Pollution* 152, 239–244
- [60] Kaushik Banerjee, Sangram H. Patil, Soma Dasgupta, Dasharath P. Oulkar, Shubhangi B. Patil, Rahul Savant, Pandurang G. Adsule. (2008). Optimization of separation and detection conditions for the multiresidue analysis of pesticides in grapes by comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1190, 350–357
- [61] Maria Fernandez-Alvarez, Maria Llompart, J. Pablo Lamas, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela, Thierry Dagnac. (2008). Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1188, 154–163
- [62] Lei Zhou, Zhi Luo, Shumin Wang, Yang Hui, Zhide Hu, Xingguo Chen. (2007). In-capillary derivatization and laser-induced fluorescence detection for the analysis of organophosphorus pesticides by micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A* 1149, 377–384.

- [63] M.L. Pascu, N. Moise, A. Staicu. (2001). Tunable dye laser applications in environment pollution monitoring. *Journal of Molecular Structure* 598, 57-64.
- [64] I. Súbova, A. Khenlami Assandas, M. Catalá Icardo, y J. Martínez Calatayud. (2006) Fluorescence determination of the pesticide asulam by flow injection analysis. *Analytical Sciences, January vol.22*
- [65] Ana Domínguez-Vidal · Pilar Ortega-Barrales · Antonio Molina-Díaz. (2007). Environmental Water Samples Analysis of Pesticides by Means of Chemometrics Combined with Fluorimetric Multi-optosensing. *J Fluoresc* 17, 271–277.
- [66] JUAN FRANCISCO GARCÍA-REYES, PILAR ORTEGA-BARRALES, AND ANTONIO MOLINA-DÍAZ*. (2005). Rapid Determination of Diphenylamine Residues in Apples and Pears with a Single Multicommutated Fluorometric Optosensor. *J. Agric. Food Chem.* 53, 9874-9878
- [67] K. SUVARDHAN, K. SURESH KUMAR and P. CHIRANJEEVI. (2005). Extractive spectrofluorometric determination of quinalphos using fluorescein in environmental samples *Environmental Monitoring and Assessment* 108, 217–227.
- [68] Sergio Armenta, Javier Moros, Salvador Garrigues, Miguel de la Guardia. (2006). Direct determination of Mancozeb by photoacoustic spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 567, 255–261.
- [69] Dubravka S. Maravić, Milan S. Trtica, Štěpán S. Miljanić, Bojan B. Radak. (2006). Detection of malathion by the CO₂ laser: Potentials and limitations. *Analytica Chimica Acta* 555, 259–262.
- [70] F. Hernandez-Valle¹, M. Navarrete¹, E.V. Mejía², and M. Villagrán-Muniz. *Eur. Phys. J. Special Topics* 153, 507–510 (2008)
- [71] S.A. Eremin, I.A. Ryabova, J.N. Yakovleva, E.V. Yazynina, A.V. Zherdev, B.B. Dzantiev. (2002). Development of a rapid, specific fluorescence polarization immunoassay for the herbicide chlorsulfuron. *Analytica Chimica Acta* 468, 229–236.
- [72] M.F. Yulaev, R.A. Sitdikov, N.M. Dmitrieva, I. Yu. Moreva, B.B. Dzantiev, A.V. Zherdev. (1996). Electrochemical immunosensors for determination of the pesticides 2,4-dichlorophenoxyacetic and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acids. *Biosensors & Bioelectronics* Vol. 11, No. 1/2, 179-185,
- [73] T. Thriveni & J. Rajesh Kumar & D. Sujatha & N. Y. Sreedhar. (2007). Behaviour and Quantification Studies of Terbacil and Lenacil in Environmental Samples Using Cyclic and Adsorptive Stripping Voltammetry at Hanging Mercury Drop Electrode. *Environ Monit Assess* 128, 359–368.
- [74] Enrique Valera, Javier Ramon-Azc, F.-J. Sanchez, M.-P. Marco, Angel Rodriguez. (2008). Conductimetric immunosensor for atrazine detection based on antibodies labelled with gold nanoparticles. *Sensors and Actuators B xxx*.
- [75] P.X. Zhang, Xiaofang Zhou, Andrew Y. S. Cheng, Yan Fang. (2006). Raman Spectra from Pesticides on the Surface of Fruits. *Journal of Physics: Conference Series* 28, 7–11

Methodology to analyze pesticides in water by pulsed photoacoustics

D. Martínez and M. Navarrete*

*Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México,
Edificio 12, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, D. F., México,
e-mail: mnm@pumas.iingen.unam.mx

E.V. Mejía-Urriarte^a and M. Villagrán-Muniz^b

CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México,

^a*Lab. de Fotónica de Microondas, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, D.F., México.*

^b*Lab. de Fotofísica, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, D.F., México.*

V. Vázquez

*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México,
Edificio de ciencias experimentales Tlahuizcalpa, Taller de Láseres,
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, D.F., México.*

Recibido el 21 de agosto de 2008; aceptado el 8 de diciembre de 2008

The noxious action of the pesticides dissolved in water and vegetables it is manifested from trace concentrations ($\mu\text{g/l}$) in human health and the environment. For this reason, it is of vital importance to have a sensitive and reproducibility method to determine in a rapid and reliable manner their concentration in real resources as water, food and biological tissues. In this work, a methodology to detect Atrazine and Methyl Parathion in trace concentrations in water solutions has been developed. The proposed method is based on UV absorption by pesticide and the photoacoustic effect generated by transmitted light on a doped single crystal (NaCl:Mn^{2+}) attached to a piezoelectric sensor. The results show that liquid trace concentrations so low as $0.1 \mu\text{g/l}$ can be measured.

Keywords: Pulsed photoacoustic; water analysis; atrazine; methyl parathion; pesticides.

La acción nociva de los plaguicidas disueltos en agua y vegetales se manifiesta a partir de concentraciones traza ($\mu\text{g/l}$) en la salud humana y el ambiente. Por esta razón, es de vital importancia contar con un método sensible y reproducible para determinar en forma rápida y confiable su concentración en medios reales como agua, alimentos y tejidos biológicos. En este trabajo se ha desarrollado una metodología para detectar concentraciones a nivel traza de dos pesticidas: la Atrazina y el Metil Paratión. El método propuesto se basa en la absorción de la luz UV y en el efecto fotoacústico generado en un monocristal "dopado" (NaCl:Mn^{2+}) acoplado a un sensor piezoeléctrico. Los resultados muestran que concentraciones de líquidos traza tan bajos como $0.1 \mu\text{g/l}$ pueden ser medidas.

Descriptores: Fotoacústica pulsada; análisis de agua; atrazina; metil-paratión; pesticidas.

PACS: 07.88.+y; 33.20.-t; 43.60.+d

1. Introduction

A major problem associated with large-scale agriculture, especially in monoculture, is the proliferation of diseases, which without an efficient control may cause serious risks to the whole plantation. In such cases, the most common and efficient way to controlling these plagues is the use of agricultural defensives, which can be costly and harmful to the environment in several aspects such as water contamination and soil degradation. Moreover, new pesticides continue to be developed and used in an uncontrolled mode, especially in developing countries. Since small pesticides concentrations in water and vegetables may cause diseases in human beings. The European Directive 80/778/EEC, set maximum admissible concentration for an individual pesticide of $0.1 \mu\text{g/l}$. An efficient pesticide detection instrument requires being precise, fast, portable and reusable. Several analytical methods have some of these characteristics. The pesticides are often detected with classical analytical techniques as: liquid chromatography or gas chromatography coupled to mass spectrometry [12,13]; these techniques can have a de-

tection limit of ng/l , however they usually require a multi-step preparation procedure of sampling and high consumption of expensive gases or organic solvents. There are other methods as the capillary electrophoresis [16] and the ELISA tests (immunochemical technique) [14-15]. The immunochemical approach can also be used in combination with other sensors such as: optical [17-19], piezoelectric [20], and Chemiluminescence [21]. There are other determination methods, such as: square wave and differential pulse voltammetry [22]. One of the most used classical methods is the HPLC, due of its ability to separate, identify, and quantify compounds, however it requires a long time for the sample pre-treatment and the instrument size makes it non ideal to work in situ. The detection limits are outlined in Table I.

The UV light absorption by the most organic pesticides is between 200-260 nm, such as Atrazine and Methyl Parathion. This characteristic makes them candidates to be detected by the pulsed photoacoustic technique. The photoacoustic method offers advantages as short detection time, portability, non use of reagents and very low detection limits.

In the present paper we used a single crystal of NaCl doped of (0.5%) Mn to enhance the transmitted light that li-

TABLE I. Main methods and their detection limit reported in the literature.

Method	Detection limit	Reference
ELISA	52 ng/Kg	[1]
Radioimmunoassay	1.16 ng/l	[2]
Piezoelectric immunosensor	25 ng/l	[3]
Amperometric immunosensor	(0.01-1) ng/l	[4]
SPR immunosensor	(25 ± 9.89) ng/l	[5]
MachZender immunosensor	100 ng/l	[6]
Piezoelectric Biosensor	0.02 μg/l	[7]
OFR Biosensor	8.33 ng/l	[8]
Amperometric Biosensor	15.4 ng/l	[9]
Sensor of conducting polymer	119 μg/l	[10]
HPLC	3 ng/l	[11]

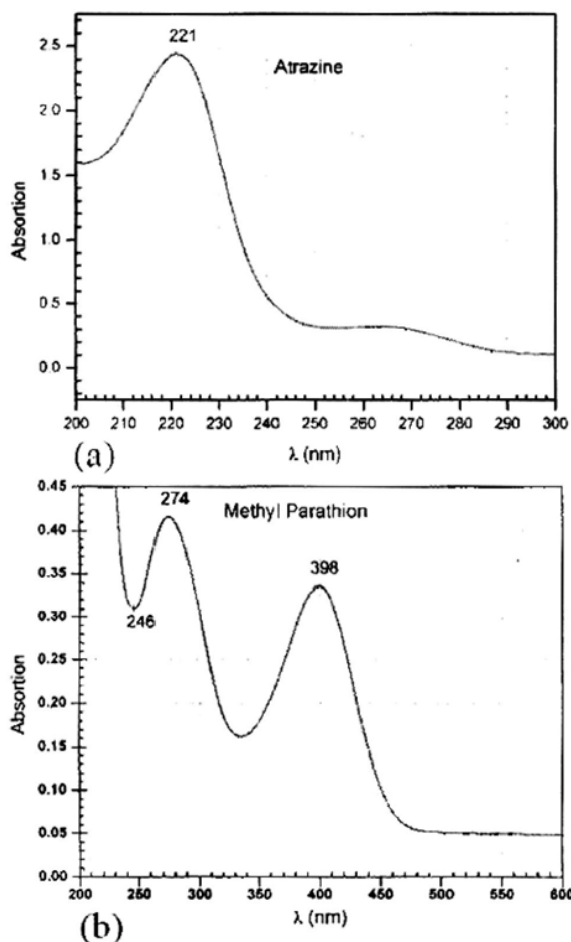


FIGURE 1. The UV absorption spectra of pesticides: a) Atrazine and b) Metyl Parathion both aqueous solution.

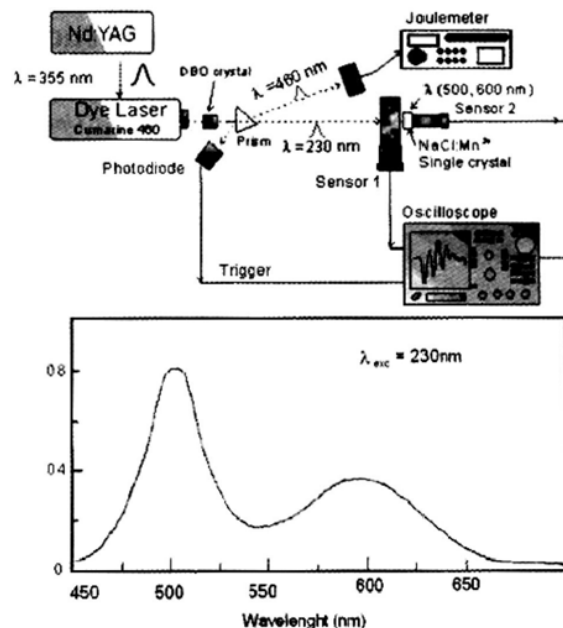


FIGURE 2. Experimental set up and manganese-doped NaCl single crystal sample emission spectrum.

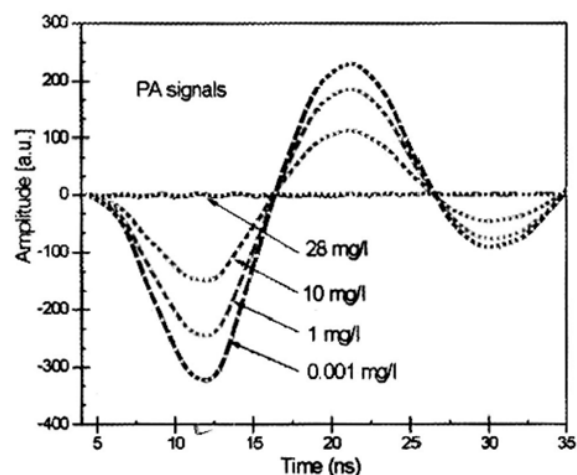


FIGURE 3. PA signals generated by NaCl:Mn²⁺ single crystal excited by transmitted light through several Atrazine solutions in water.

quid sample allows to pass, as well as to generate the photoacoustic signal, PA signal [23]. This single crystal has a narrow absorption band pick at 230 nm making it selective and efficient for this purpose. Therefore the pesticides concentration could be measured by monitoring the intensity changes detected by PA signal generated into this single crystal.

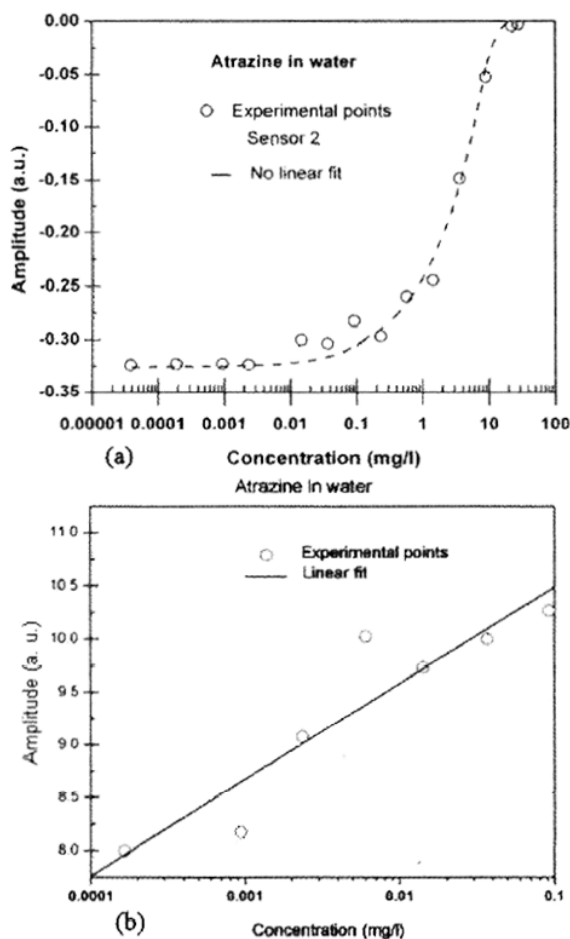


FIGURE 4. (a) Whole calibration profile obtained for Atrazine diluted in water. b) Greatly magnified profile on [0.05-10] µg/l interval.

2. Experimental procedures

2.1. Samples

The pesticides were acquired from Chemical Service, Atrazine (CAS #: 1912-24-9), and Methyl Parathion (CAS #: 298-00-0). An individual pesticide stock solution was prepared at concentration of 28 mg/l in tri-distilled water. Fifteen different concentrations for each pesticide were prepared diluting the stock solution to obtain final mixtures, containing 0.6 mg/l the first one and 1.0 ng/l the last one. The pesticides absorption spectra are shown in the Fig. 1: (a) Atrazine and (b) Methyl Parathion.

2.2. Preparation method

The sample was poured into a quartz cell and placed into the optical line. The sample was irradiated during 20 seconds,

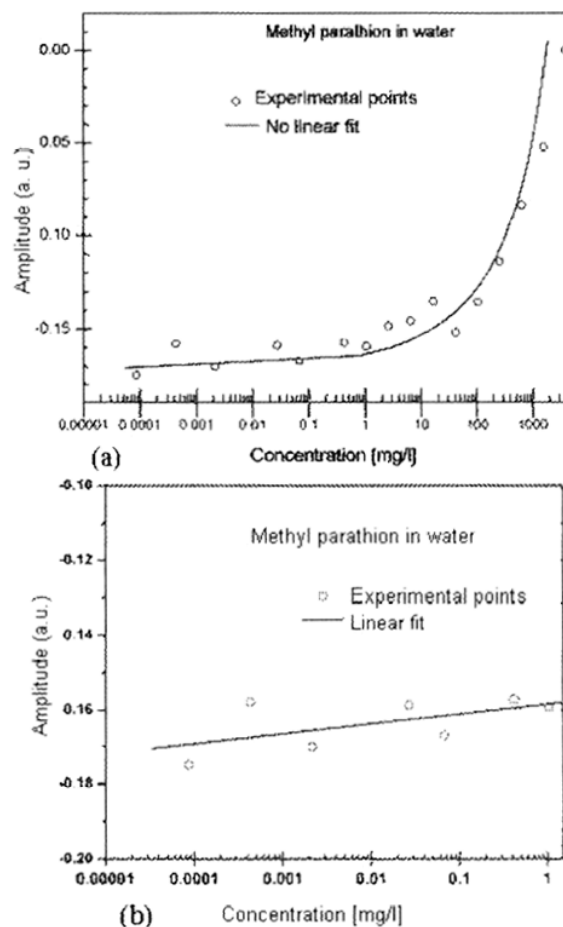


FIGURE 5. (a) Calibration profile obtained for Methyl Parathion diluted in water. b) Greatly magnified profile on [0.01-1000] µg/l interval.

and the PA signals were averaged during this time. Later, the PA signals were normalized by energy and processed by programs developed in MatlabTM.

2.3. Photoacoustic detection

The photoacoustic effect is related to the phenomenon of the generation of acoustic waves in a medium after interaction with modulated light or pulsed, and was discovered by Bell in 1880. One important property of this phenomenon is that the resultant PA signal depends on the absorption properties and the thermoelastic parameters of the sample. Acoustic waves generated by the interaction between laser pulses and condensed matter have been widely used for materials characterization [24-26]. The PA signal is a consequence of the non-radiative processes that take place after the excitation of the light pulse. In our case, we use two routes to obtain the PA signals, see Fig. 2b. The first: the absorption changes that take place by the different pesticide concentrations are detected directly as signals PA by the sensor 1. The second: the

intensity changes ($\lambda=230$ nm) are received by doped crystal that is excited and its deexcitation generates PA signals and luminescence. Figure 2 shows:

- (a) the emission spectrum of manganese-doped NaCl single crystal sample. The doped crystal absorbs light in the 230 nm and emits in two bands peaking at 505 and 610 nm. These emitted bands also generates photoacoustic signal on the surface sensor. Therefore, the PA signal acquired for the sensor 2 is coupled because the received signal comes from two sources, one is generated by the crystal and the other is generated by the sensor itself,
- (b) experimental setup, in which is indicated the light pulse path and equipment.

A Dye Laser (Lambda Physics) at 460 nm, 10 Hz, 20 ns pulse width, and pulse energy about 4–6 mJ was used. The light pulse was directed into a DBO crystal in which was generated a second harmonic at 230 nm and then was dispersed by a prism. Laser output energy variations were sensed by a joulemeter (Molelectron). Two piezoelectric sensors were used to monitor PA signals: sensor 1 (14 mm in diameter, 1 MHz) fixed under the quartz cell container ($40 \times 5 \times 5$ mm³), and sensor 2 (8 mm in diameter, 5MHz) with the single crystal attached on it. The signals were recorded by an oscilloscope (TDS7034, Tektronix), which was triggered with a fast photodiode (LaserOptics, rise time <2 ns).

3. Results

The PA signal acquired by sensor 1, which is generated by the pesticide UV absorption, show very poor signal/noise ra-

tio at low pesticide concentrations. On the other hand, the PA signals generated through to the single crystal and acquired by sensor 2, exhibit very good signal/noise ratio as shown in Fig. 3. Figures 4 and 5 show the first peak behavior of the PA signals as the concentration is increasing for Atrazine and Methyl Parathion respectively. Obviously, when the concentration is maximum (-) the amplitude is minimum and near zero, due to that the light is totally absorbed by the pesticide and there is no transmitted light that can be detected by the single crystal. Figure 4 shows the linear relationship between amplitude first peaks vs. concentration of Atrazine between [0.1 to 0.1 $\mu\text{g/l}$].

4. Conclusion

The results demonstrated that a novel sensing methodology to determine trace pesticides concentration in water has been developed. This method proves its potential to monitor concentrations up to 0.1 $\mu\text{g/l}$, using a single crystal of NaCl:Mn²⁺ as selective sensor. From the calibration pesticide profiles we found that the linear relationship reveals trace concentration and is dependent on the type pesticide.

Acknowledgment

This work was supported by Instituto de Ingeniería, UNAM, under grant 8129, DGAPA/UNAM IN103706, IN107509, PFAMU-DGAPA program of UNAM (México), and CONACYT (J51441-F).

1. E. Watanabe *et al.*, *Journal of Chromatography A* **1129** (2006) 273.
2. G. Shan *et al.*, *PNAS* **97** (6) (2000) 2445.
3. J. Pribyl, M. Hepel, J. Halánek, and P. Skládal, *Sensors and Actuators B* **91** (2003) 333.
4. B.B. Dzantiev *et al.*, *Sensors and Actuators B* **98** (2004) 254.
5. E. Mauriz *et al.*, *Anal Bioanal Chem.* **387** (2007) 1449.
6. E. Schipper, A. Bergevoet, R. Kooyman, and J. Greve, *Anal. Chim. Acta* **341** (1997) 171.
7. J. Halánek *et al.*, *Anal Bioanal. Chem.* **382** (2005) 1904.
8. G. Yang *et al.*, *Sens. Actuators B: Chem.* (2008); doi:10.1016/j.snb.2008.02.004.
9. G. Valdes, D. Fournier, M.T. Ramírez, and J.L. Marty, *Talanta* **74** (2008) 741.
10. H. Sun and Y. Fung, *Analytica Chimica Acta* **576** (2006) 67.
11. P. Parrilla, A.R. Mughari, and M. Martinez, *J. Separation Science* **31** (2008) 56.
12. K. Ramsteiner, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **57** (1974) 192.
13. Z. Cai, D. Wang, and W.T. Ma, *Analytica Chimica Acta* **503** (2004) 263.
14. T. Giersch and J. Agric, *Food Chem.* **41** (1993) 1006.
15. C. Wittmann and B. Hock, *J. Agric. Food Chem.* **39** (1991) 1194.
16. E. Turiel *et al.*, *Anal. Chem.* **73** (2001) 1237.
17. M. Minunni, and M. Mascini, *Anal Lett* **26** (1993) 1441.
18. F.F. Bier, and R.D. Schmid, *Biosensors and Bioelectronics* **9** (1994) 125.
19. A. Brecht, J. Phieler, G. Lang, and G. Gauglitz, *Anal. Chim. Acta* **311** (1995) 289.
20. G.G. Guilbault, B. Hock, and R.D. Schmid, *Biosensors and Bioelectronics* **7**(1992) 411.
21. L. Gámiz *et al.*, *Trends Anal. Chem.* **24** (2005) 927.
22. Dos Santos, G. Abate, and J.C. Masini, *Talanta*, **62** (2004) 667.
23. J.A. Hernández *et al.*, *Optical Materials* **17** (2001) 491.
24. M. Navarrete and M. Villagrán, *Review of Scientific Instruments.* **74** (2003) 479.



METODOLOGÍA PARA DETECTAR *IN SITU* PESTICIDAS EN AGUA POR FOTOACÚSTICA PULSADA

Margarita Navarrete^a, J. R. Valdés^a, D. Martínez^a, F. Godínez^a, E. Mejía-Uriarte^b, M. Villagrán^c

^a Lab. de Pruebas No Destructivas, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, C. P. 04510, D. F. México, mnm@pumas.iingen.unam.mx

^b Lab. de Fotónica de Microondas, CCADET³, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, C. P. 04510, D. F. México, elsi.mejia@ccadet.unam.mx

^c Lab. de Fotofísica, CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México Av. Universidad 3000, C. P. 04510, D. F. México, citlali.sanchez@ccadet.unam.mx

RESUMEN

Se describe la metodología para determinar la concentración de pesticidas a nivel traza usando fotoacústica pulsada. El método propuesto se basa en la variación de la absorción de la luz UV dependiendo de la concentración del pesticida y el efecto fotoacústico generado en un monocristal "dopado" KBr:Eu^{2+} acoplado a un sensor piezoeléctrico. La medición se realiza mientras se degrada el pesticida en solución acuosa aplicando tres procesos: a) irradiación ultrasónica, b) irradiación ultrasónica + catalizador y c) irradiación ultrasónica + catalizador + oxidante. La concentración inicial del pesticida es de 15mg/l. Las señales fotoacústicas son almacenadas en un osciloscopio digital y procesadas mediante un programa en Matlab. Los resultados en forma grafica muestran el avance de las reacciones en función del tiempo para los tres procesos.

1. INTRODUCCION

La acción nociva de los plaguicidas (pesticidas y/o herbicidas) disueltos en agua y vegetales se manifiesta a partir de concentraciones traza ($\mu\text{g/l}$) en la salud humana y el ambiente. Por esta razón, es de vital importancia contar con un método sensible y reproducible para determinar en forma rápida y confiable su concentración en medios como agua, alimentos y tejidos biológicos. En México es difícil encontrar laboratorios que trabajen con métodos de análisis de plaguicidas y mucho menos que se dediquen al desarrollo de nuevas metodologías analíticas tan necesarias, ya que para el campo se producen e introducen nuevos productos constantemente. Hasta ahora, los pesticidas se detectan con técnicas clásicas analíticas como: cromatografía líquida o por cromatografía de gases, espectroscopía de masas, espectroscopía Raman, y usando bio-sensores entre otras [1-4]. Normalmente estas técnicas necesitan de pre-tratamientos de la muestra que hacen que la detección sea compleja y consuma mucho tiempo. Como consecuencia se usan grandes cantidades de muestra y requieren equipo de laboratorio complejo. Todas las técnicas espectroscópicas anteriores tienen un límite de detección entre 100 y 500 ppm. Otra técnica desarrollada recientemente es la de inmunquímica de ELISA [3,6], que esta comercialmente disponible. La aproximación inmunquímica para la detección de pesticidas también se usa en combinación con otras técnicas de sensado; ópticos (Sensores de resonancia óptica), sensores con acoplamiento de rejilla, y aparatos piezoeléctricos. La quimioluminiscencia [7] y la voltametría [8] también son técnicas usadas para la detección de plaguicidas, sin embargo solo se detectan del orden de los $\mu\text{g/l}$.

Las aplicaciones con la técnica fotoacústica han sido ampliamente reportadas en las áreas de procesos físicos en líquidos, monitoreo de trazas de gas y detección analítica en líquidos, el potencial de la fotoacústica pulsada ya ha sido previamente demostrado.

SONOQUÍMICA. Cuando un líquido se expone a irradiación ultrasónica intensa, la posibilidad de que ocurran reacciones químicas es alta y frecuentemente estas van acompañadas con emisión de luz (sonoluminiscencia), lo anterior se debe a que se produce cavitación acústica. La cavitación es la formación, expansión y colapso de burbujas en el interior del líquido. El colapso de la burbuja es el resultado de una enorme concentración de energía, de la conversión de energía cinética del movimiento del líquido en calor en el interior de la burbuja. Las temperaturas y presiones locales que se alcanzan en el interior de cada burbuja combinada con el enfriamiento rápido proporcionan una manera única de realizar reacciones químicas en condiciones extremas [9-10]. Hay tres clases de reacciones sonoquímicas: la homogénea de líquidos, la heterogénea de líquido-líquido o líquido-sólido, y sonocatálisis (una combinación de las dos primeras). Los efectos químicos de la aplicación del ultrasonido en soluciones acuosas se ha estudiado por muchos años. Los primeros productos son H_2 y H_2O_2 y sus intermediarios que incluyen HO_2 , H^{\cdot} , y OH^{\cdot} . Los radicales OH^{\cdot} producidos de la sonólisis del agua atacan esencialmente compuestos orgánicos incluyendo halocarburos, pesticidas, y nitroaromáticos.

En este trabajo empleamos la sonoquímica homogénea, heterogénea y la sonocatálisis para seguir la eliminación de un pesticida denominado Metil Paratión, MP. El MP fue desarrollado originalmente por la compañía alemana Bayer, es una sustancia orgánica no-sistémico que mata animales domésticos actuando como un veneno en el estómago. Se usa para controlar insectos que chupan y mastican una gran gama de cultivos, incluyendo: los cereales, frutas, vides, vegetales, plantas ornamentales, algodón, etc.

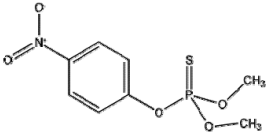
HALOGENUROS ALCALINOS DOPADOS.

Los halogenuros alcalinos son particularmente interesantes como matriz para los iones divalentes por las propiedades ópticas que presentan [11-13], como por el ejemplo el Europio, Eu^{2+} . El espectro de emisión del KBr dopado con Eu^{2+} tiene dos bandas de excitación una centrada en 255 nm y otra en 355 nm, y sus dos picos de emisión a 416 y 423 nm (VIS). Debido a lo anterior, este cristal dopado puede ser utilizado como sensor de luz UV en esta longitud de onda, ya que presenta luminiscencia cuando este tipo de radiación incide sobre él. Además, al ser sensible a estas longitudes de onda presenta una señal fotoacústica muy grande aun con muy bajas intensidades de luz. El monocristal de KBr dopado con 200 ppm de Eu^{2+} fueron crecidos en atmósfera inerte (nitrógeno) por el método Czochralski.

La metodología para determinar la concentración de pesticidas a nivel traza se fundamenta en que la absorción de la luz UV cambia en función de la concentración del pesticida y ésta se calcula a través de la medición de la luz transmitida que produce el efecto fotoacústico en un cristal dopado.

2. MATERIALES, EQUIPO Y METODOLOGÍA

Las características del MP se resumen en el siguiente cuadro:

Metil Paratión, adquirida en Chem Service, 500 mg, pureza 98.8%.	Propiedades físicas relacionadas con la contaminación de agua	(valores promedio)
	Solubilidad en el agua (mg/L)	70
	Coefficiente de adsorción (K_{oc})	476.0
	Hidrólisis vida media (días)	45
	Vida media aeróbica en suelos (días)	12
	Vida media anaeróbica en suelos (días)	1
	Número CAS	298-00-0
	Código U.S. EPA PC	053501
	Código químico CADPR	394
	Peso molecular	263.2045

El diagrama esquemático del sistema de medición empleado para medir *in situ* la degradación de MP diluido en agua durante tres procesos por fotoacústica pulsada se indica en la figura 1.

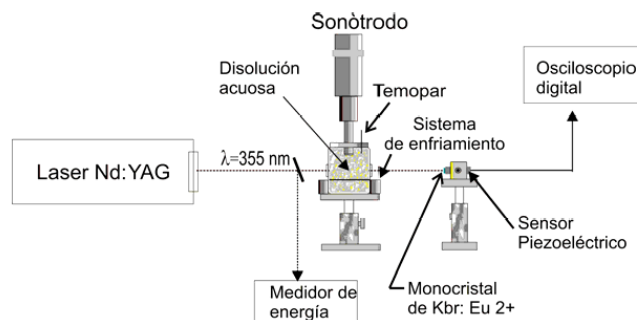


Fig. 1- Arreglo experimental para la detección de la concentración de plaguicidas en solución acuosa mediante fotoacústica pulsada.

Una muestra de la solución acuosa del pesticida de [15 mg/l] es colocada en un recipiente transparente de PET de 250 ml que tiene dos ventanas de cuarzo. La fuente óptica es un láser de Nd:YAG (Brilliant B , marca Quantel) que proporciona un haz de luz con una longitud de onda de 355 nm, el haz pasa a través de un divisor hasta llegar a la muestra líquida, parte de esta luz es absorbida por ella (ver fig 2, espectro de absorción del MP) y una pequeña llega al monocristal de KBr:Eu²⁺ donde es absorbida produciendo luminiscencia en la banda de 416-423 nm y ondas acústicas que son detectadas por un piezoeléctrico centrado a 5 MHz. Ambas, luminiscencia pulsada que emite el cristal y la directa que llega a la superficie del sensor producen señal fotoacústica.

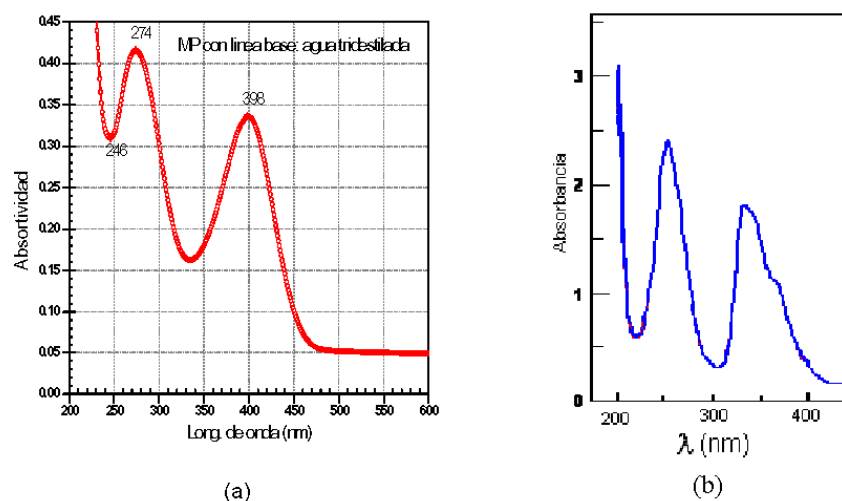


Figura 2. (a) Espectro de absorción del MP; (b) espectro de absorción del monocristal de KBr:Eu²⁺.

Para implementar la técnica fotoacústica es necesario obtener el espectro de absorción de una muestra diluida del pesticida, para lo cual se emplea un equipo Cary 3000. El espectro de absorción del pesticida diluido en agua se despliega en la Fig. 2(a) y de una muestra del monocristal en la Fig. 2 (b), en ambos se distingue claramente los picos máximos de absorción. La longitud de onda seleccionada para seguir la reacción es $\lambda = 355$ nm. La irradiación ultrasónica se aplica durante 10 min a 750 W, con la punta del sonotrodo inmersa 6 mm a partir de la superficie líquida (ver Fig. 1). La luz láser es pulsada a 10 Hz y tiene un ancho de 5 ns con un diámetro transversal de 3 mm. El haz pulsado atraviesa la muestra líquida en donde es

parcialmente absorbida, reflejada y transmitida. La luz transmitida alcanza al monocristal en donde nuevamente es absorbida y re-emitada como luz visible y ondas ultrasónicas, ambas son registradas por el sensor piezoeléctrico. Las señales son adquiridas por el osciloscopio digital que se programa para que realice un promedio de ellas cada minuto y archive. El procesamiento posterior de las señales incluye una normalización con respecto a las señales adquiridas de una muestra base (agua tri-distilada a la misma temperatura e igual tiempo de sonificación).

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

En la figura 3(a) se traza el aumento de temperatura que exhibe el agua tri-distilada cuando es sonificada durante 10 min a 750 W, la rapidez del cambio alcanza 3.3 °C por minuto. Dicho aumento cambia el coeficiente de absorción del agua, como se observa en la figura 3(b), en donde se despliega el comportamiento del pico máximo de la señal fotoacústica en función de la temperatura.

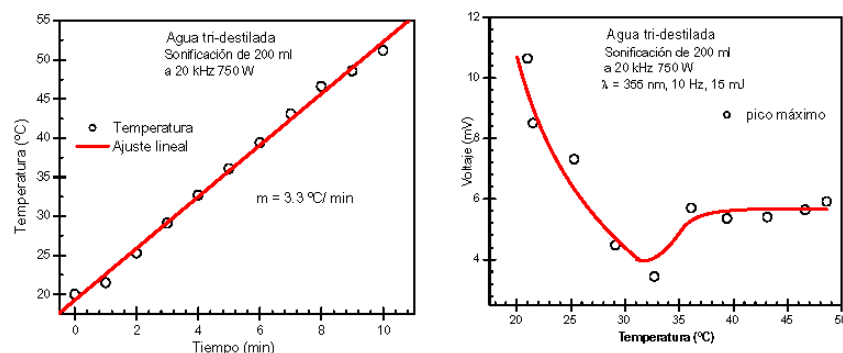


Fig. 3. (a) Relación temperatura-tiempo durante la sonificación de 200ml de agua a 20kHz, 750 W; b) Comportamiento del pico máximo de la señal fotoacústica en función de la temperatura durante la sonificación del agua.

Una propiedad fundamental de gran influencia en el paso de la luz a través de una columna de agua es la absorción. Los cambios en el coeficiente de absorción alteran las medidas de las propiedades de la luz tales como la irradiancia y reflectancia. Aunque, el coeficiente de absorción del agua a temperatura ambiente en $\lambda = 355 \text{ nm}$ es baja (0.01517 m^{-1}), esta propiedad cambia en función de la temperatura como se observa en la fig 3 (b).

Sonoguímica. Para probar el método se programaron tres sistemas para degradar el MP en una solución acuosa de 200 ml. Los sistemas para la degradación son: a) sonificación de la solución por 10 min, b) a la solución se le añade 25 mg de un catalizador [carbono activado impregnado de Fe II (0.02%)], y se le aplica el mismo tiempo de sonificación, c) la mezcla anterior más 2.5 ml de peróxido de hidrógeno y sonificación por 10 min.

Los perfiles que se forman por el seguimiento del pico máximo de la señal para los experimentos (a), (b) y (c) en función del tiempo y temperatura se muestran en la figura 4.

La pendiente de los perfiles lineales nos proporciona la razón de degradación del pesticida. Cuando se aplica solo sonificación la degradación es lenta, ver pendiente del perfil (a), con el sistema (b) la pendiente aumenta, sin embargo, es, con el sistema (c) que alcanzamos una mayor degradación del MP.

Estas pruebas revelaron los siguientes problemas al aplicar este método: el sistema de enfriamiento es crucial para realizar estas medidas ya que el abrupto cambio de absorción del agua en la región UV por la temperatura es una variable más que hay que controlar, el recipiente en donde se realiza la reacción debe ser transparente a la luz UV y no debe cambiar en función de la temperatura.

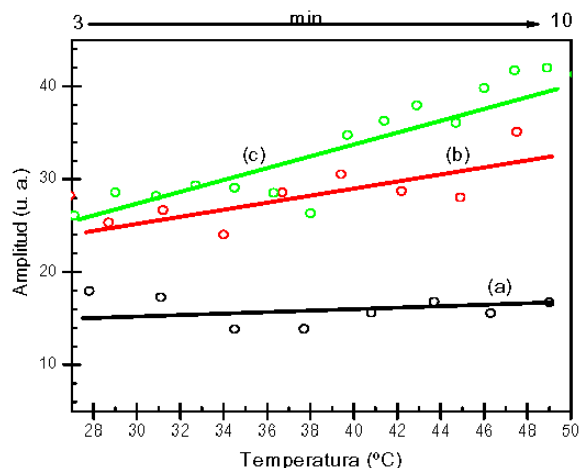


Fig. 4. Seguimiento de las reacciones que se producen durante la degradación del MP en solución acuosa usando los sistemas (a), (b) y (c).

4. CONCLUSIONES

La técnica fotoacústica pulsada es una buena opción para la detección de pesticidas. Con esta técnica se comprobó que con 10 minutos de irradiación ultrasónica no es posible eliminar el MP en solución acuosa mediante solo irradiación ultrasónica. Se necesitan integrar varios procesos de degradación (irradiación ultrasónica + reacciones que generen $^{\circ}\text{OH}$) para obtener una limpieza eficiente de este tipo de pesticidas.

AGRADECIMIENTOS. Al proyecto DGAPA PAPIIT No. IN107503, 8120 Proyecto Interno del II y CONACYT (J51441-F).

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Ramsteiner, W. D. Hörmann, D.O. Eberle, "Multiresidue method for the determination of triazine herbicides in field-grown agricultural crops, water, and soils". *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Vol. 57, 1, 1974, pp. 192-201.
2. Z. Cai, D. Wang, W.T Ma, "Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters by an isotope dilution technique". *Analytica Chimica Acta*, Vol. 503, 2, 2004, pp. 263-270.
3. T. Giersch, "A new monoclonal antibody for the sensitive detection of atrazine with immunoassay in microtiter plate and dipstick format". *J. of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 41, 6, 1993, pp. 1006-1011.
4. E. Turiel, A. Martín-Esteban, P. Fernández, C. Pérez-Conde, C. Cámara, "Molecular recognition in a propazine-imprinted polymer and its application to the determination of triazines in environmental samples". *Analytical Chemistry*, Vol. 73, 21, 2001, pp. 5133-5141.
5. M. Minunni and M. Mascini, "Detection of Pesticides in Drinking Water Using Real-Time Biospecific Interaction Analysis". *Anal. Lett.*, Vol. 26, 1993, pp. 1441-1460.
6. C. Wittmann, B. Hock, "Development of an ELISA for the analysis of atrazine metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine". *J. of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 39, 6, 1991, pp. 1194-1200.
7. L. Gamiz, A.M. García, J.J. Soto, J.F. Huertas, A. González-Casado, "Analysis of pesticides by chemiluminescence detection in the liquid phase. TRAC- Trends in Analytical Chemistry", Vol. 24, 11, 2005, pp. 927-942.
8. B. O. Luciana, Dos Santos, G. Abate, J. C. Masini, "Determination of atrazine using square wave voltammetry with the hanging Mercury drop electrode (HMDE)". *Talanta*, Vol. 62, 2004, pp. 667-674.
9. K. S. Suslik, *Sonoluminescence and Sonochemistry* (Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Ed. P. A. Meyers (ed.); Academic Press, Inc.: San Diego, 2001), 20pp.
10. F. R. Young, *Sonoluminescence* (CRC Press, Newlands Brookshill Drive, Middx UK) Chapter 4, pp. 149-195.
11. E. V. Mejía, E. Camarillo, J. Hernández, M. Navarrete, M. Villagrán, H. Murrieta, "Dissolution studies about the aggregation-precipitation stages of the divalent europium in KBr crystals by photoacoustic technique". *J. de Physique IV*, Vol. 125, 2005, pp. 277-280.
12. E.V. Mejía, J. G. Bañuelos, O. Kolokoltsev, M. Navarrete, F. Jaque, E. Camarillo, J. Hernández A and H. Murrieta, "Self-assembled rings EuBr^{2+} nanostructures", *Materials Letter*, Vol. 63, 5, 2009, pp. 554-556.
13. E.V. Mejía, J. G. Bañuelos, O. Kolokoltsev, M. Navarrete, F. Jaque, E. Camarillo, J. Hernández A and H. Murrieta, "Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu^{2+} ". *Solid State Communications*, Vol. 149, 2009, pp. 445-447.

Apéndice III

Hojas de datos

III.1 Manual de instrucción de la lámpara de Xe Hamamatsu

June 20, 2008.
@P2-0004-5

Xenon Flash Lamp Module

L9455, L9456 Series INSTRUCTION MANUAL



- Read this instruction manual carefully before attempting to operate or service this product. Do not attempt to operate or service this product until you completely understand the contents of this instruction manual. Attempting to operate this product by methods different from those described in this instruction manual may cause serious accidents.
- Those responsible for this product must not allow personnel to operate or service it unless they thoroughly understand this instruction manual.
- Keep this instruction manual near the product for easy reference when needed.
- If this instruction manual is lost or damaged, promptly order a replacement copy from our company or sales office.
- If transferring this product to another party, make sure that this instruction manual is included along with the product.

HAMAMATSU
HAMAMATSU PHOTONICS K.K., Electron Tube Center

2. Overview

This lamp module contains a xenon flash lamp that emits an intense, continuous spectrum spanning the UV through infrared range. This lamp module is carefully assembled into a compact case along with a trigger socket for stable lamp operation and a power supply unit. Compared to previous models, this lamp module is more compact yet provides better performance such as higher stability and longer operating life. A maximum of 5 W can be input to the lamp.

3. Features

- **Compact and lightweight**

Dimensions 44 (W) ×98 (D)×35 (H) mm
Weight..... Approx. 170 g / Approx. 180 g
(Standard type. / with fiber adapter type.)

- **High stability and long life**

Stability L9455 series 2.0 % CV
L9456 series 1.5 % CV
* Stability is calculated as follows:
Standard deviation of light output / Average light output × 100 (%CV)
Life 1.0×10^9 flashes or more

- **Light emission at high repetition rate**

Emits light flashes at high repetition rate up to 530 Hz

- **Low radiation noise**

Use of metal package ensures reduced radiation noise.

4. Configuration

This lamp module comes with the following items.

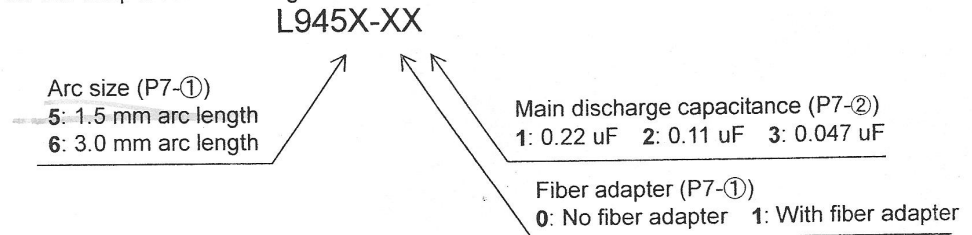
After unpacking, first check that all items are included and that there is no shipping damage. If any item is damaged or missing, please contact us as soon as possible (See P14).

L9455 series, L9456 series

- Main unit 1
- Instruction manual (this manual) 1

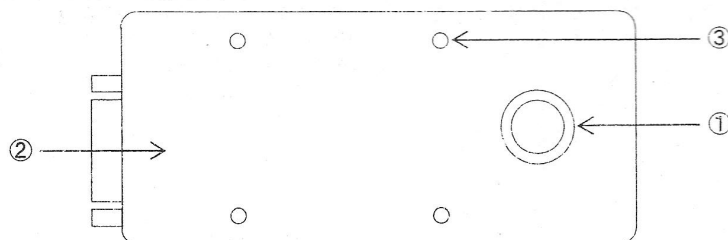
Model No. designation

Model No. for this lamp module is designated as follows.



5. Part names and functions

5.1 Module front view



① Xenon flash lamp

There are two types depending on the arc length.

L9455 series Arc length 1.5mm

L9456 series Arc length 3.0mm

Lamp modules with an SMA fiber adapter (Model No.: L945x-1x) can also be used as an optical fiber light source. The connector type is 905D.

② Main discharge capacitor (internal)

Three kinds of capacitors (0.22 uF, 0.11 uF, 0.047 uF) are available according to the lamp input energy required. For more details, see the operating condition list in the Appendix of this manual.

● Main discharge capacitor



The main discharge capacitor is internally attached at the factory prior to shipping and cannot be replaced.

Input energy (J) per pulse for xenon flash lamps is calculated as follows.

$$E (J) = 1 / 2 \times C_m \times V_m^2$$

E : Light emission input energy per pulse

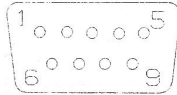
C_m : Main discharge capacitance

V_m : Main discharge voltage

③ Enclosure case

Secure this enclosure in place using the 4 mounting screw holes and M3 screws.

5.3 Input connector



No.	Function	No.	Function
1	+Vin (11 V to 28 V)	6	Vin RTN
2	+Vin (11 V to 28 V)	7	Vin RTN
3	+Vref (3.2 V to 4.8 V)	8	Vref RTN
4	TRIG RTN	9	N.C.
5	+TRIG		

⑥ Input connector (D-sub 9-pin connector)

Pins 1, 2, 6, 7: Power input terminals (+, RTN)

Supply DC 11 V to 28 V to these terminals from a power supply with a current capacity of 1 A (rush current 4 A).

The positive voltage should be supplied to pins 1 and 2, and the return to pins 6 and 7.

Pins 3, 8 : External adjustment terminals for main discharge voltage (+,RTN)

The main discharge voltage supplied to the xenon lamp can also be adjusted in a range between 400 and 600 V ($125 V_{out}/V_{in}$) by inputting a DC voltage of 3.2 V to 4.8 V from an external power supply.

When externally adjusting the main discharge voltage, the main discharge voltage selector switch (See P8-④) must be set to "EXT".

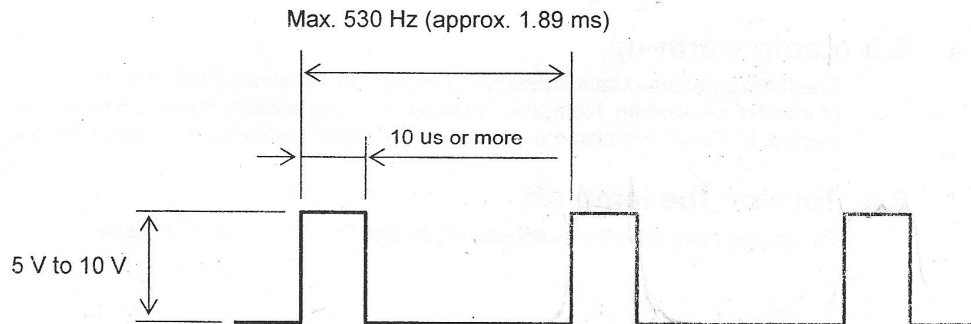
The positive voltage should be supplied to pins 3, and the return to pins 8.

Pins 4, 5 : External trigger input terminals (+,RTN)

Use these terminals for input of trigger signals from an external pulse generator.

Rectangular wave trigger signals (synchronized with rising edge of pulse with amplitude of 5 V to 10 V and minimum width of 10 μ s) should be input as shown below. The emission frequency of the xenon flash lamp can be varied by adjusting the output frequency of the pulse generator.

The positive voltage should be supplied to pins 5, and the return to pins 4.



● Maximum emission frequency



The maximum output power for this lamp module is 5 W. The output power of this lamp module can be calculated by multiplying the emission frequency by the energy per pulse.

$$P (W) = E \times f$$

P : Power

E : Input emission energy per pulse (See P7-②.)

f : Light mission frequency

The emission frequency that can be input to the lamp differs depending on the main discharge capacitance and main discharge voltage conditions. Select an optimal emission frequency so the output power of this lamp module does not exceed 5 W by referring to the operating conditions listed in the Appendix in this manual.

7. Module characteristics and specifications

■ GENERAL

Input voltage (DC)	11 V to 28 V
Input current (DC)	1 A maximum
Rush current (DC)	4 A maximum
Cooling	Natural cooling (Install this module in locations where temperature in the enclosure does not exceed 50°C.)
Dimensions	44 (W) ×98 (D)×35 (H) mm
Weight	Approx. 170 g / Approx. 180 g (Standard type. / with fiber Adapter type.)
Operating temperature	0 °C to 40 °C
Operating humidity	Below 95 %RH (no condensation)

■ LAMP

Maximum lamp rating	5 W
Spectral output range	185 nm to 2000 nm
Window material	UV glass
Arc length	L9455 series: 1.5 mm L9456 series: 3.0 mm
Light output stability	L9455 series: 2.0 % *1 *2 L9456 series: 1.5 % *1 *2
Guaranteed life	1.0×10^9 flashes *2

*1 : Stability calculation 1

(Standard deviation of light output intensity) / (Average light output intensity) × 100

*2 : At 5 W operation with 600 V main discharge voltage supplied

■ POWER SUPPLY

Main discharge power supply

Internal main discharge voltage (DC)	400 V to 600 V
External main discharge control signal (DC)	3.2 V to 4.8 V (output voltage 400 V to 600 V)
Main discharge capacitance	0.22 uF, 0.11 uF or 0.047 uF (Installed at factory prior to shipping)

Trigger power supply

Trigger output voltage (DC)	Primary voltage: 135 V to 190 V (Depends on main discharge voltage.) Secondary voltage: 5 kV to 7 kV (Depends on main discharge voltage.)
Trigger capacitance	0.1 uF
External trigger control signal	Rectangular wave (Synchronized with rising edge of pulse with amplitude of 5 V to 10 V and minimum width of 10 us)
Maximum repetitive frequency	530 Hz

NOTE

1. The above specifications apply to operation at an ambient temperature of 23±5°C.
2. Specifications are subject to change without prior notice due to performance improvement.

Appendix

Model No. list

Standard type.

Model No.	Arc size (mm)	Main discharge capacitance (uF)
L9455-01	1.5	0.22
L9455-02		0.11
L9455-03		0.047
L9456-01	3.0	0.22
L9456-02		0.11
L9456-03		0.047

With fiber adapter type.

Model No.	Arc size (mm)	Main discharge capacitance (uF)
L9455-11	1.5	0.22
L9455-12		0.11
L9455-13		0.047

Operating conditions

Model No.	Main discharge capacitance (uF)	Main discharge voltage (V)	Lamp input energy (mJ)	Maximum repetition rate (Hz)	Lamp input (W)
L945x-x1	0.22	400	17.6	284	5.0
		500	27.5	182	5.0
		600	39.6	126	5.0
L945x-x2	0.11	400	8.8	530	4.7
		500	13.8	362	5.0
		600	19.8	252	5.0
L945x-x3	0.047	400	3.8	530	2.0
		500	5.9	530	3.1
		600	8.5	530	4.5

III.2 Hoja de datos de la lámpara de Xe Hamamatsu

Chemical analysis
Biological research

**COMPACT
5 W
MODULE**
[5W]

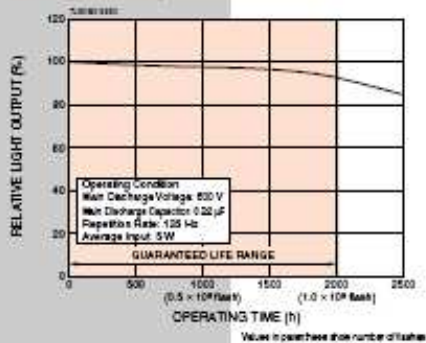
Compact, easy handling, high repetition rate

The L9455 and L9456 are compact xenon flash lamp modules integrating a 5-watt xenon flash lamp with its power supply and trigger socket. These lamp modules allow an energy input up to 5 watts, which is the maximum among similar lamp modules of the same size. The high stability and long operating life make them ideal as light sources for water quality analyzers and atmospheric analyzers.

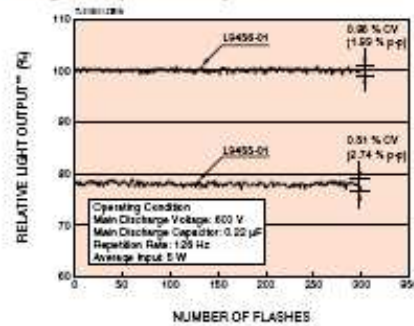


Long life & high stability

Life (L9455-01)

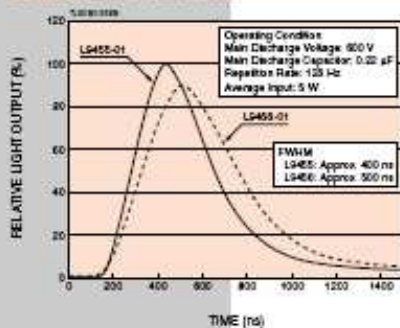


Light Output Stability*



* Calculated by: standard deviation / average light output \times 100 (%)
Calculated by: (maximum light output - minimum light output) / average light output \times 100 (%)
** The light output when making the average light output of L9455-01 into 100%

Flash Pulse Waveform



LINE-UP

Standard Type (without Fiber Adapter)

Type No.	Arc Size (mm)	Main Discharge Capacitor (μF) ^①
L9455-01	1.5	0.22
L9455-02		0.11
L9455-03		0.047
L9456-01	3.0	0.22
L9456-02		0.11
L9456-03		0.047

With SMA Fiber Adapter Type

Type No.	Arc Size (mm)	Main Discharge Capacitor (μF) ^①
L9455-11	1.5	0.22
L9455-12		0.11
L9455-13		0.047

SPECIFICATIONS

Type No.	Arc Size (mm)	Window Material	Spectral Distribution (nm)	Main Discharge Voltage Adjustable Range (V) ^②	Main Discharge Capacitor (μF) ^①	Max. Average Input (Continuous) (W) ^③	Max. Average Input Energy (Flash) (J) ^④	Max. Repetition Rate (Hz) ^⑤	Light Output Stability (% CV) ^⑥	Guaranteed Life (flash) ^⑦	Input Voltage Range (V)	Cooling
L9455 Series	1.5	UV Glass	185 to 2000	400 to 600	0.047	5	See below table	See below table	2.0 ^⑧	1.0 × 10 ⁶	11 to 28	Natural ^⑨ air cooling
L9456 Series	3.0				0.22							

①: Adjustable with internal trimmer potentiometer or external voltage supply of 3.2 V to 4.8 V.

②: Adjusted at factory prior to shipment.

③: Maximum average input (continuous) W is given by $W = E \times f$ [W], where E is the maximum input energy (J) and f is the repetition frequency (Hz).

④: Maximum average input energy (per flash) E is given by $E = 1/2 CV^2$ [J], where V is the main discharge voltage (V) and the main discharge capacitance (F) for C.

⑤: Calculated by: standard deviation / average light output × 100 [%].

⑥: At 5-watt operation.

⑦: Cooling is required if temperature on the lamp module exceeds 50 °C during operation.

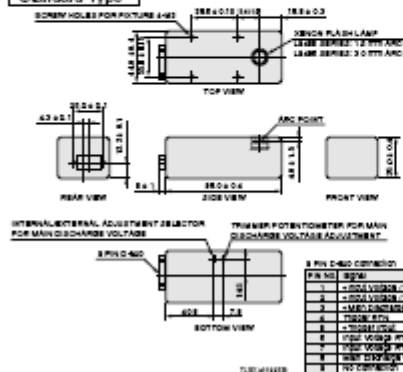
OPERATING CONDITIONS

Type No.	Main Discharge Capacitor (μF) ^①	Main Discharge Voltage (V)	Max. Average Input Energy: per flash ^② (mJ)	Max. Repetition Rate (Hz)	Max. Average Input (W) ^③
L945□-□1	0.22	400	17.6	284	5.0
		500	27.5	182	5.0
		600	39.6	126	5.0
L945□-□2	0.11	400	8.8	530	4.7
		500	13.8	362	5.0
		600	19.8	252	5.0
L945□-□3	0.047	400	3.8	530	2.0
		500	5.9	530	3.1
		600	8.5	530	4.5

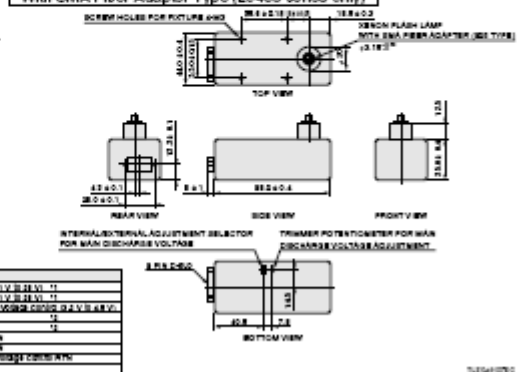
NOTE: Please refer to above "NOTE"

DIMENSIONAL OUTLINE (Unit: mm)

Standard Type



With SMA Fiber Adapter Type (L9455 series only)



* Refer to the connector case of the lamp module to prevent ground-coupling with the surrounding circuits.

① Input Current: 1 A, Peak Current: 4 A

② Trigger Input: Resistorless Wave (pulse width 10μs or more) at 5 V TTL

③ Input Current: 1 A, Peak Current: 4 A

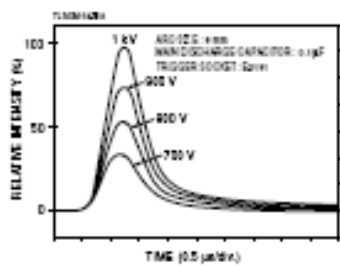
④ Trigger Input: Resistorless Wave (pulse width 10μs or more) at 5 V TTL

5

(3) Flash pulse waveforms at different main discharge voltages

When the discharge voltage is changed, only the pulse height changes. The pulse width does not change.

Figure 8 Flash Pulse Waveforms at Different Main Discharge Voltages



(4) Flash pulse waveforms at different cable inductances
Changing the inductance (trigger socket cable length) between the main discharge capacitor and the lamp changes the flash pulse waveform.

The xenon flash lamp was designed for the usage with the trigger socket has 50 cm cable length as standard. Once cut the cable less than 50 cm, it should be out of guarantee because makes higher lamp current and shorten the life time. Just for information, the longer cable than 50 cm makes lower trigger energy and possible mis-ignition.

Figure 9 Flash Pulse Waveforms at Different Trigger Socket Cable Lengths

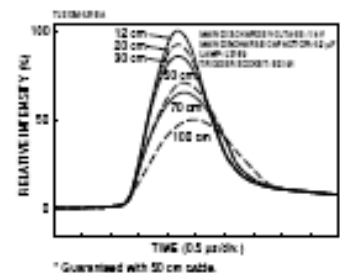
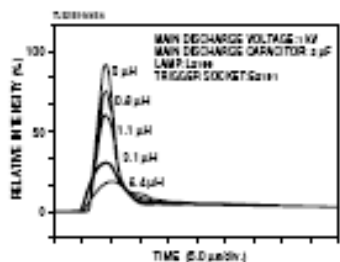


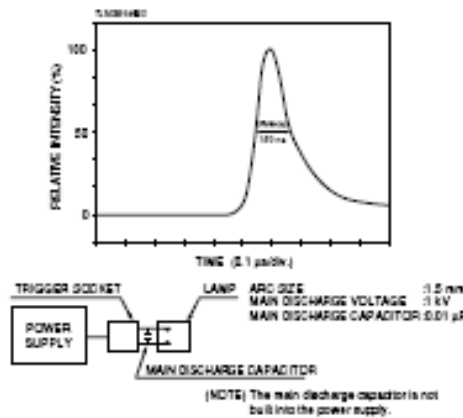
Figure 10 shows the flash pulse waveforms obtained when an inductance is connected between the main discharge capacitor and lamp with a 2 μF main discharge capacitor.

Figure 10 Flash Pulse Waveforms When Inductance is Inserted Between the Main Discharge Capacitor and the Lamp



To shorten the flash duration, the inductance must be reduced as much as possible. This can be done either by shortening the cable between the lamp and main discharge capacitor or by connecting the main discharge capacitor directly to the lamp. Figure 11 shows the flash pulse waveform obtained when a 0.01 μF main discharge capacitor is connected directly to the lamp using the socket adaptor. The waveform has a short FWHM 150 ns.

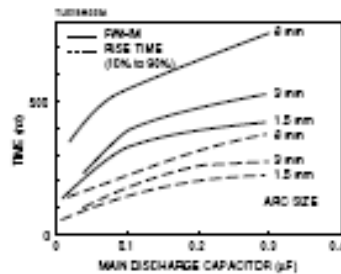
Figure 11 Flash Pulse Waveform Obtained When 0.01 μF Main Discharge Capacitor is Connected Directly to the Lamp



(5) Rise Time and FWHM

Figure 12 shows changes in the rise time (10% to 80%) and FWHM the flash pulse waveform obtained when the main discharge capacitor is connected directly to the lamp.

Figure 12 Changes in Flash Duration

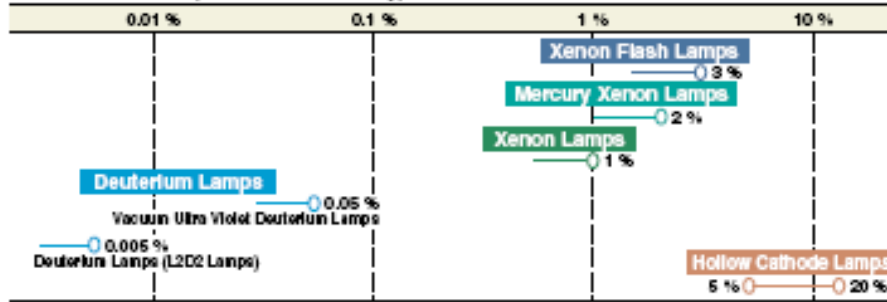


STABILITY

Light output stability can be classified into "fluctuation" (short-term stability) and "drift" (long-term stability). To select optimum lamps that meet your application, these stability characteristics must be taken into account.

$$\frac{\text{Small variations in light output}}{\text{Mean Light output}} \times 100 = \text{Light output stability (\%)} \quad \lrcorner$$

■ FLUCTUATION (Short-term stability)

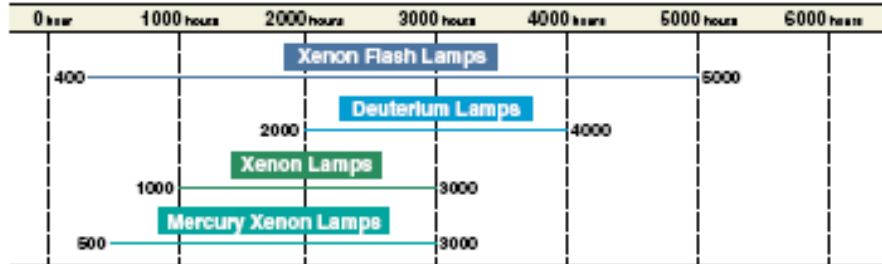


Lamp light output stability is an important factor that affects measurement accuracy and reliability of equipment. To supply lamps with high output stability, Hamamatsu has made consistent efforts to achieve "ideal electrode construction and positioning accuracy" and also to develop "optimum power supplies".

LIFE

Lamp life characteristics directly affect maintenance costs of the equipment in which the lamp is installed. In view of this, Hamamatsu define the lamp life end as the time when the output fluctuation exceeds a specified range (excluding some types of lamps), in addition to the guaranteed life generally used to define the life end (the time when the light output falls to a certain point).

■ OPERATION TIME



* **Hollow Cathode Lamps** Life is defined at the operation current and the operation time

Using a lamp with a longer service life leads to the reduction of "maintenance cost and time" and "running cost" of equipment. Due to unique electrode structures with minimum electrode wear, Hamamatsu lamps feature unprecedented high stability over extended periods of operating time.

III.3 Hoja de datos del regulador LM338



LT138A/LT338A
LM138/LM338

5A Positive Adjustable Voltage Regulator

FEATURES

- *Guaranteed* 1% Initial Tolerance
- *Guaranteed* 0.3% Load Regulation
- *Guaranteed* 5A Output Current
- 100% Thermal Limit Burn-In
- 12A Transient Output Current

APPLICATIONS

- High Power Linear Regulator
- Battery Chargers
- Power Driver
- Constant-Current Regulator

DESCRIPTION

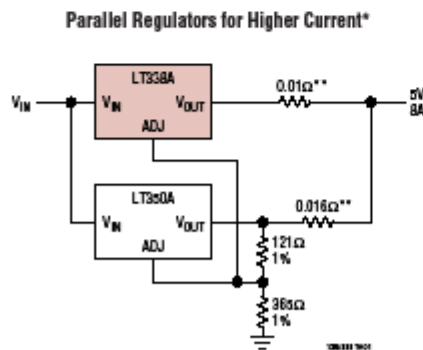
The LT[®]138A series of adjustable regulators provide 5A output current over an output voltage range of 1.2V to 32V. The internal voltage reference is trimmed to less than 1%, enabling a very tight output voltage. In addition to excellent line and load regulation, with full overload protection, the LT138A incorporates new current limiting circuitry allowing large transient load currents to be handled for short periods. Transient load currents of up to 12A can be supplied without limiting, eliminating the need for a large output capacitor.

The LT138A is an improved version of the popular LM138 with improved circuit design and advanced process techniques to provide superior performance and reliability.

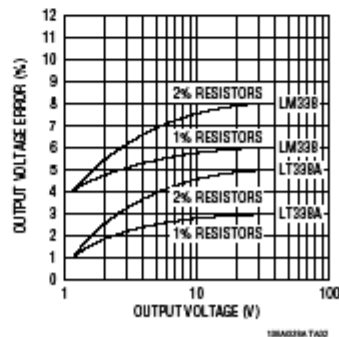
The graph below shows the significant improvement in output voltage tolerance achieved by using the LT138A or LT338A.

LT, LTC and LT are registered trademarks of Linear Technology Corporation.

TYPICAL APPLICATION



Output Voltage Error



LT138A/LT338A LM138/LM338

ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS (Note 1)

Power Dissipation	Internally Limited	Storage Temperature Range	-65°C to 150°C
Input-to-Output Voltage Differential	35V	Lead Temperature (Soldering, 10 sec)	300°C
Operating Junction Temperature Range		PRECONDITIONING	
LT138A/LM138	-55°C to 150°C	100% Thermal Limit Burn-In	
LT338A/LM338	0°C to 125°C		

PACKAGE/ORDER INFORMATION

<p>BOTTOM VIEW</p> <p>V_W → 2 ADJ → 1 CASE IS OUTPUT → 3</p> <p>K PACKAGE 2-LEAD TO-3 METAL CAN</p> <p>T_{JMAX} = 150°C, θ_{JW} = 33°C/W, θ_{JC} = 1°C/W (LT138A/LT138) T_{JMAX} = 125°C, θ_{JW} = 33°C/W, θ_{JC} = 1°C/W (LT338A/LT338)</p>	ORDER PART NUMBER	<p>FRONT VIEW</p> <p>3 → V_{OUT} 2 → V_W 1 → ADJ</p> <p>P PACKAGE 3-LEAD PLASTIC TO-3P</p> <p>T_{JMAX} = 125°C, θ_{JW} = 49°C/W</p>	ORDER PART NUMBER
	LT138AK LT338AK LM138K LM338K		LM338P

Consult factory for Industrial grade parts.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS

The ● denotes specifications which apply over the full operating temperature range, otherwise specifications are at T_A = 25°C. (Note 2)

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	LT138A			LM138			UNITS
			MIN	TYP	MAX	MIN	TYP	MAX	
V _{REF}	Reference Voltage	I _{OUT} = 10mA, T _J = 25°C	1.238	1.250	1.262				V
		3V ≤ (V _{IN} - V _{OUT}) ≤ 35V, 10mA ≤ I _{OUT} ≤ 5A, P ≤ 50W	●	1.225	1.250	1.270	1.19	1.24	1.29
ΔV _{OUT} /ΔV _{IN}	Line Regulation	3V ≤ (V _{IN} - V _{OUT}) ≤ 35V, (Note 3)	●	0.005	0.01	0.005	0.01		%/V
				0.02	0.04	0.02	0.04		%/V
ΔV _{OUT} /ΔI _{OUT}	Load Regulation	10mA ≤ I _{OUT} ≤ 5A, (Note 3)							
		V _{OUT} ≤ 5V		5	15	5	15		mV
		V _{OUT} ≥ 5V		0.1	0.3	0.1	0.3		%
		V _{OUT} ≤ 5V	●	20	30	20	30		mV
		V _{OUT} ≥ 5V	●	0.3	0.6	0.3	0.6		%
	Thermal Regulation	20ms Pulse		0.002	0.01	0.002	0.01		%/W
	Ripple Rejection	V _{OUT} = 10V, f = 120Hz C _{ADJ} = 0μF C _{OUT} = 10μF	●	60		60			dB
			●	60	75	60	75		dB
I _{ADJ}	Adjust Pin Current		●	45	100	45	100		μA
ΔI _{ADJ}	Adjust Pin Current Change	10mA ≤ I _{OUT} ≤ 5A, 3V ≤ (V _{IN} - V _{OUT}) ≤ 35V	●	0.2	5	0.2	5		μA
	Minimum Load Current	(V _{IN} - V _{OUT}) = 35V	●	3.5	5	3.5	5		mA
I _{SC}	Current Limit	(V _{IN} - V _{OUT}) ≤ 10V	●	5	8	5	8		A
		DC	●	6	12	6	12		A
		0.5ms Peak	●	6	12	6	12		A
		(V _{IN} - V _{OUT}) = 30V, T _J = 25°C		1	2	1		A	

ICM7555, ICM7556

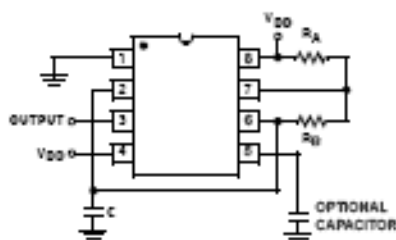


FIGURE 2B. ALTERNATE ASTABLE CONFIGURATION

OUTPUT DRIVE CAPABILITY

The output driver consists of a CMOS inverter capable of driving most logic families including CMOS and TTL. As such, if driving CMOS, the output swing at all supply voltages will equal the supply voltage. At a supply voltage of 4.5V or more, the ICM7555 and ICM7556 will drive at least two standard TTL loads.

ASTABLE OPERATION

The circuit can be connected to trigger itself and free run as a multivibrator, see Figure 2A. The output swings from rail to rail, and is a true 50% duty cycle square wave. (Trip points and output swings are symmetrical.) Less than a 1% frequency variation is observed over a voltage range of +5V to +15V.

$$f = \frac{1}{1.4 RC} \quad (\text{EQ. 1})$$

The timer can also be connected as shown in Figure 2B. In this circuit, the frequency is:

$$f = 1.44 / (R_A + 2R_B)C \quad (\text{EQ. 2})$$

The duty cycle is controlled by the values of R_A and R_B , by the equation:

$$D = (R_A + R_B) / (R_A + 2R_B) \quad (\text{EQ. 3})$$

MONOSTABLE OPERATION

In this mode of operation, the timer functions as a one-shot. See Figure 3. Initially the external capacitor (C) is held discharged by a transistor inside the timer. Upon application of a negative TRIGGER pulse to pin 2, the internal flip-flop is set which releases the short circuit across the external capacitor and drives the OUTPUT high. The voltage across the capacitor now increases exponentially with a time constant $t = R_A C$. When the voltage across the capacitor equals $\frac{2}{3} V_{DD}$, the comparator resets the flip-flop, which in turn discharges the capacitor rapidly and also drives the OUTPUT to its low state. TRIGGER must return to a high state before the OUTPUT can return to a low state.

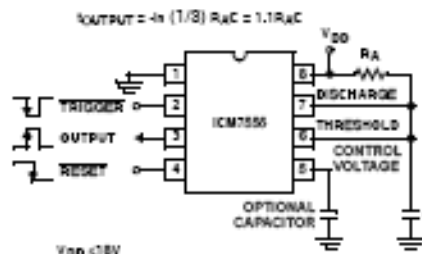


FIGURE 3. MONOSTABLE OPERATION

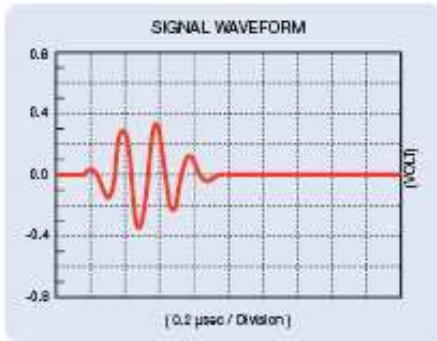
CONTROL VOLTAGE

The CONTROL VOLTAGE terminal permits the two trip voltages for the THRESHOLD and TRIGGER internal comparators to be controlled. This provides the possibility of oscillation frequency modulation in the astable mode or even inhibition of oscillation, depending on the applied voltage. In the monostable mode, delay times can be changed by varying the applied voltage to the CONTROL VOLTAGE pin.

RESET

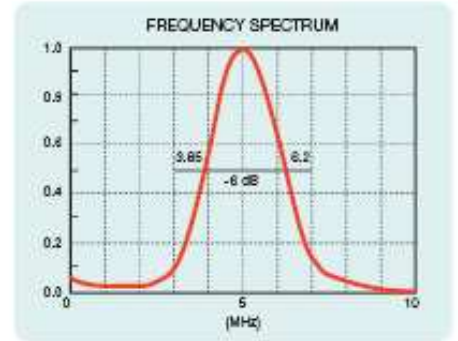
The RESET terminal is designed to have essentially the same trip voltage as the standard bipolar 555/5, i.e., 0.6V to 0.7V. At all supply voltages it represents an extremely high input impedance. The mode of operation of the RESET function is, however, much improved over the standard bipolar NE/SE 555/5 in that it controls only the internal flip-flop, which in turn controls simultaneously the state of the OUTPUT and DISCHARGE pins. This avoids the multiple threshold problems sometimes encountered with slow falling edges in the bipolar devices.

III.5 Hoja de datos del sensor piezoeléctrico



Accuscan "S"

The Accuscan S series is intended to provide excellent sensitivity in those situations where axial resolution is not of primary importance. Typically this series will have a longer wave form duration and a relatively narrow frequency bandwidth.



Slim Line Case

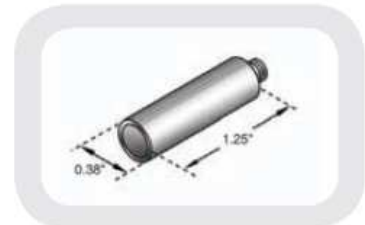
- Stainless steel case is only 0.38 in. (10 mm) in diameter, ideal for limited access areas.
- Standard configuration is Straight and fits Microdot® connector style.

If a focus is required, select a focal length between min and max.

Frequency	Nominal Element Size		Unfocused Transducer Part Numbers		Point Target Focus (in inches)*	
	MHz	inches	mm	ACCUSCAN-S	VIDEOSCAN	Min
2.25	0.25	6	—	V323-SM	0.35	0.45
3.5	0.25	6	—	V384-SM	0.39	0.70
5.0	0.25	6	A310S-SM	V310-SM	0.43	1.00
10	0.25	6	A312S-SM	V312-SM	0.46	2.10
15	0.25	6	A313S-SM	V313-SM	0.50	3.15
20	0.25	6	—	V317-SM	0.50	4.20
	0.125	3	—	V316-SM	0.25	1.00
25	0.25	6	—	V324-SM	0.50	5.25

* Please select a specific focus between min and max.

V312-SM



III.6 Hoja de datos del fotodiodo



435 Route 206 • P.O. Box 366
Newton, NJ 07860-0366

Phone: 973-578-7227
FAX: 973-300-3600

SM1PD1A Mounted Silicon-Photodiode

High Speed
Large Active Area

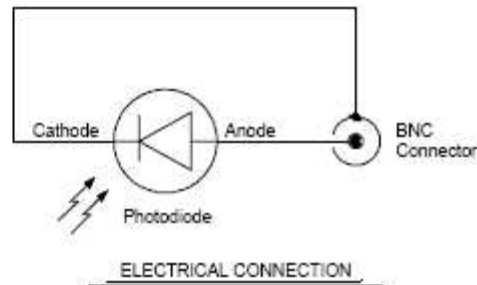
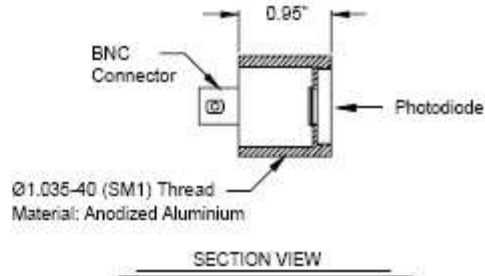
The SM1PD1A is a high-speed mounted silicon photodiode with a spectral response from 350nm to 1100nm. This photodiode provides fast Rise/Fall Times (45ns) with a bias of 5V. The SM1PD1A is compatible with all Thorlabs SM1 Mounting components.

Electrical Characteristics:

Spectral Response:	350 - 1100 nm
Active Area:	∅9.0mm (63.6 mm ²)
Rise Time (R _L = 50Ω):	45 ns (5V bias)
Fall Time (R _L = 50Ω):	45 ns (5V bias)
NEP @ 900nm:	5.5 × 10 ⁻¹⁴ W/√Hz (@5V bias)
Dark Current:	600 nA max. (5V)

Maximum Ratings:

Damage Threshold CW:	10 W/cm ²
Damage Threshold Pulse:	5 μJ/cm ²
Max Bias Voltage:	20 V



The Thorlabs SM1PD1A Mounted Silicon-Photodiode is ideal for measuring both pulsed and CW light sources, by absorption of photons or charged particles and generate a flow of current in an external circuit, proportional to the incident power. The photodiode anode produces a current, which is a function of the incident light power (P) and the wavelength (λ). The responsivity R_λ, can be read from Fig. 1 to estimate the amount of photocurrent to expect. This can be converted to a voltage by placing a load resistor (R_L) from the photodiode anode to the circuit ground. The output voltage is derived as:

$$V_0 = P \cdot R_\lambda \cdot R_L$$

The bandwidth (f_{BW}) and the rise time response (t_R), are determined from the diode capacitance (C_J) and the load resistance (R_L) as shown below. Placing a bias voltage from the photo diode cathode to the circuit ground can lower the photo diode capacitance.

$$f_{BW} = \frac{1}{2\pi \cdot R_L \cdot C_J} \qquad t_R \cong \frac{0.35}{f_{BW}}$$

III.7 Hoja de datos del monocromador

Manual Mini-Chrom Monochromators

- 6 Choices of Wavelength Ranges
- Compact, Handheld Size
- 2 NIR Versions

The Mini-Chrom is a manually operated monochromator that utilizes a knob dial for wavelength selection. Rotation of the dial causes, via a precision lead screw/sine bar mechanism, rotation of the diffraction grating which positions the selected wavelength at the exit slit. Wavelength is read directly in nanometers (nm) from a four digit counter on all models. Near infrared Models E and F require the micrometer reading to be doubled, to 2nm per division, for wavelength selection and readout. #56-253 and #56-254 have gold coated optics for maximum grating efficiency and superior reflectance in the near infrared.

These are ideal as components for system integration; all that is required is the light source and sensor. Set of 300 micron slits is included. Narrower slits increase resolution but decrease throughput. Wider slits increase throughput at the expense of spectral purity. These instruments are designed for use in research, quality control, and teaching. They are also used extensively as components in a variety of sophisticated analytical and biomedical equipment such as: clinical chemistry analyzers, HPLC detectors, and UV-VIS-NIR spectrophotometers. The Mini-Chrom is a compact, in-line Fastie-Ebert design with throughput, resolution, stray light, and power handling features comparable to many larger, more expensive, conventional models.

Two 1/4-20 thread mounting holes on base enable easy system integration. Model #37-600 is a spectrograph unit for viewing discrete spectral bands, includes: Mini-Chrom #37-598, Opaque base 12X magnifier #30-054 and Straight Line Scale Reticule #30-323.

Note: Customer must mount the included eyepiece for #37-600. Slit Adapter #56-256 converts slit aperture to SMA connector compatible with Amphenol 906 series fiber optic connectors.

Apéndice IV

Componentes electrónicos de la fuente

IV.1 Tabla de los componentes de la fuente

Componente	Valor
Capacitor c1 y c2	4700uF@ 50V
Capacitor c3 y 7	0.1uF
Capacitor c4	0.01uF
Capacitor c 5, c8 y c9	1uF
Resistencia R1 y R3	120Ω
Potenciómetro 1	2k Ω
Diodo 1, 2 y 4	1N4003
Puente de diodos 1	200V @ 6 A
Transformador 1	28Vac@ 4 A
Disipador de calor	
Regulador 1	LM338
Amperímetro	5 A
Voltímetro	30V
Fusible	5 A
Cable de alimentación	18AWG

Componentes de fuente principal

Componente	Valor
Puente de diodos	NTE166
Capacitor C6	2000uF @
Capacitores C7 y	0.1uF
Capacitor C8	1μF
Potenciómetro 2	2 kΩ
Transformador	14 Vac @1A
Ventilador	12V @ 2.6 W
Regulador	L7812
Regulador	LM317
Resistencia R3	390 Ω
Resistencia R4	220 Ω

Componentes de fuente del circuito de generación de pulsos

Componente	Características
Circuito oscilador	LM555
Circuito oscilador	NE7555
Capacitores C6	0.01μF
Capacitores C7	10 μF
Potenciómetro de precisión 3	10k Ω
Potenciómetro de precisión 4	2k Ω
Resistencias	1k Ω y 820 Ω

Componentes de Circuito de generación de pulsos

IV.2 Diagramas de circuitos impresos

Diagramas impresos de la fuente

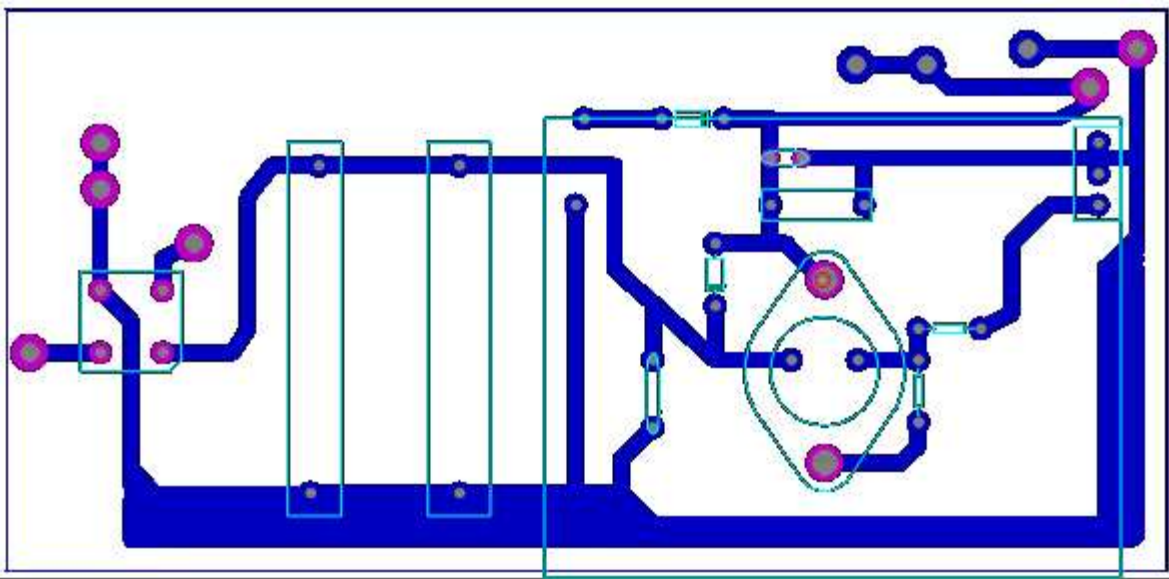
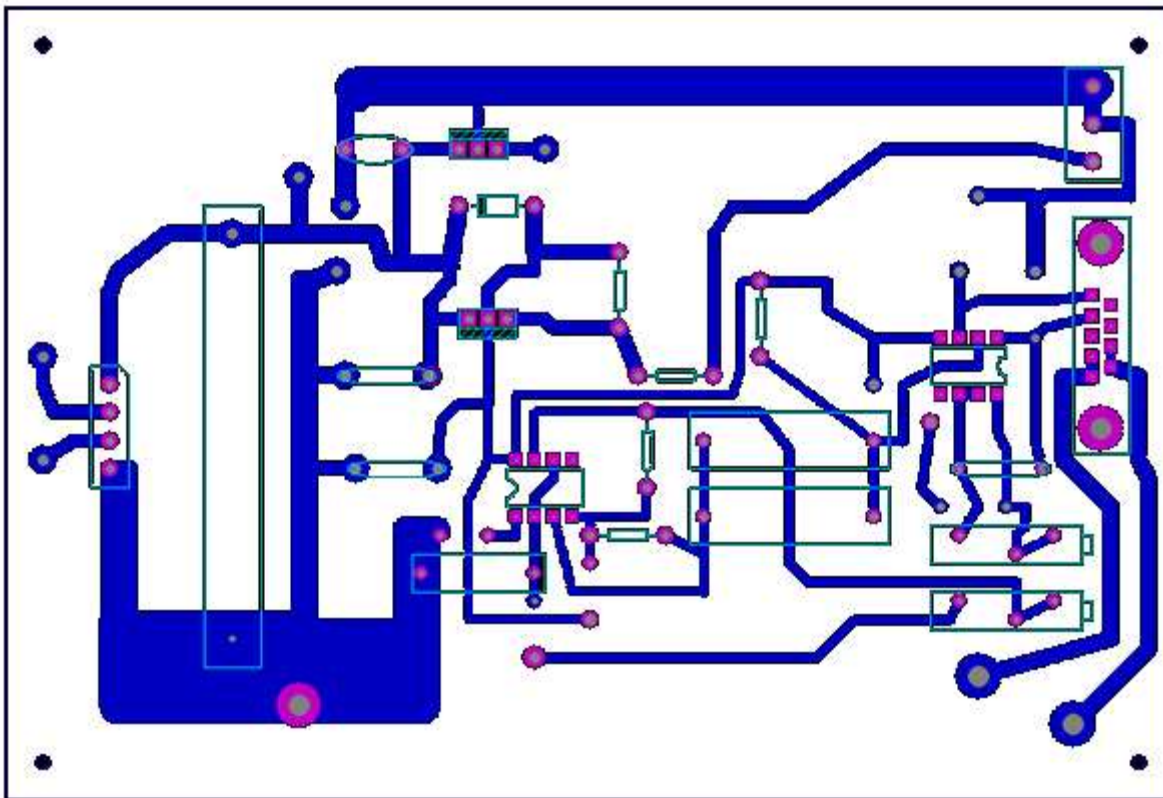


Diagrama de circuito impreso de fuente de 11 a 28V



Circuito impreso para fuente de 5 a 10 V para generación de pulso y circuito generador de pulso

Apéndice V

Programas

V.1 Programa en Matlab

En las siguientes líneas se presenta el programa escrito en Matlab que acondiciona las señales fotoacústicas y las filtra con wavelet. La primera parte consiste en la definición de algunas variables y funciones que Matlab incluye por default. En la segunda parte se definen las variables que usará el acondicionamiento y la escritura de los nuevos datos y se aplican las funciones para realizar el acondicionamiento, filtrado y generación de archivos texto.

-----Primera parte-----

```
1. function varargout = cerowaletv19ago10(varargin)
2. gui_Singleton = 1;
3. gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
    i. 'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
    ii. 'gui_OpeningFcn', @cerowaletv19ago10_OpeningFcn, ...
    iii. 'gui_OutputFcn', @cerowaletv19ago10_OutputFcn, ...
    iv. 'gui_LayoutFcn', [], ...
    v. 'gui_Callback', []);
4. if nargin && ischar(varargin{1})
5. gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
6. end
7. if nargin
8. [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
9. else
10. gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
11. end
12. % Fin de inicialización de código- No editar

13. function cerowaletv19ago10_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
14. handles.output = hObject;
15. guidata(hObject, handles);
16. function varargout = cerowaletv19ago10_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
17. varargout{1} = handles.output;
18. function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)

19. global filename
20. global pathname
21. [filename,pathname] = uigetfile({'*. *'}, 'selecciona amplitud','MultiSelect','on');
22. % --- Ejecuta la acción del botón  acondiciona cuando éste es pulsado.
```

-----Segunda parte-----

```
23. function acondiciona_Callback(hObject, eventdata, handles)
24. global tiempo coma ampulso filename pathname amp max1 suma2 tiempo2 nuevasignal1
    promedio tam
25. global nuevasignal2 nuevasignal3 nuevasignal4 nuevasignal5 arreglotiempo1
26. global amplitud1 amplitud2 amplitud13 amplitud14 amplitud5 suma1 arrconv nuevasignal6
    nuevasignal7 nuevasignal8 nuevasignal9 nuevasignal10
27. global amplitud6 amplitud7 amplitud8 amplitud9 amplitud10
28. global cortada1 cortada2 cortada3 cortada4
29. n=10;
30. tiempo2=cell(n);
31. amp2=cell(n);
32. num=10;
33.     for n=1:num
34. [tiempo,coma,amp] = textread([pathname,filename{n}], '%f %c %f'); %Se selecciona más
    %de un archivo
35.     tiempo2{n}=tiempo;
36.     amp2{n}=amp;
37.     end
38. d=size(tiempo);
39. tam=size(amp);
40. % %%%%%%%%%%%%%%% Archivo 1
41. arreglotiempo1=1:d;
42. arreglotiempo1=tiempo2{1};
43. amplitud1=1:d;
44. amplitud1=-amp2{1};
45. cortada1=1:4096;
46.     for i=1:4096
47.         cortada1(i)=amplitud1(i+999);
48.     end
49. promedio=mean(cortada1);
50. nuevasignal1=1:4096;
51.     for i=1:4096
52.         nuevasignal1(i)=cortada1(i)-promedio;
53.     end
54. % %%%%%%%%%%%%%%% Archivo 2
55. arreglotiempo2=1:d;
56. arreglotiempo2=tiempo2{2};
57. amplitud2=1:d;
58. amplitud2=-amp2{2};
59. cortada2=1:4096;
60. for i=1:4096
61. cortada2(i)=amplitud2(i+999);
62. end

63. promedio=mean(cortada2);
```

```

64. nuevasignal2=1:4096;
65. for i=1:4096
66. nuevasignal2(i)=cortada2(i)-promedio;
67. end

68. % % % % % % % % % % % Archivo 3
69. arreglotiempo3=1:d;
70. arreglotiempo3=tiempo2{3};
71. amplitud3=1:d;
72. amplitud3=-amp2{3};
73. cortada3=1:4096;

74.     for i=1:4096
75.         cortada3(i)=amplitud3(i+999);
76.     end
77. promedio=mean(cortada3);
78. nuevasignal3=1:4096;
79.     for i=1:4096
80.         nuevasignal3(i)=cortada3(i)-promedio;
81.     end
82.
83. % % % % % % % % % % % Archivo 4
84. arreglotiempo4=1:d;
85. arreglotiempo4=tiempo2{4};
86. amplitud4=1:d;
87. amplitud4=-amp2{4}
88. cortada4=1:4096;
89.     for i=1:4096
90.         cortada4(i)=amplitud4(i+999);
91.     end
92. promedio=mean(cortada4);
93. nuevasignal4=1:4096;
94. for i=1:4096
95. nuevasignal4(i)=cortada4(i)-promedio;
96. end
97. % % % % % % % % % % % Archivo 5
98. arreglotiempo5=1:d;
99. arreglotiempo5=tiempo2{5};
100.     amplitud5=1:d;
101.     amplitud5=-amp2{5};
102.     cortada5=1:4096;
103.     for i=1:4096
104.         cortada5(i)=amplitud5(i+999);
105.     end
106.     promedio=mean(cortada5);
107.     nuevasignal5=1:4096;
108.     for i=1:4096
109.         nuevasignal5(i)=cortada5(i)-promedio;
110.     end

```

```

111. %%%%%%%%%%%%%%Archivo 6
112. arreglotiempo6=1:d;
113. arreglotiempo6=tiempo2{6};
114. amplitud6=1:d;
115. amplitud6=-amp2{6};
116. cortada6=1:4096;
117. for i=1:4096
118.     cortada6(i)=amplitud6(i+999);
119. end
120. promedio=mean(cortada6);
121. nuevaseñal6=1:4096;
122. for i=1:4096
123.     nuevaseñal6(i)=cortada6(i)-promedio;
124. end

125. %%%%%%%%%%%%%%Archivo 7
126. arreglotiempo7=1:d;
127. arreglotiempo7=tiempo2{7};
128. amplitud7=1:d;
129. amplitud7=-amp2{7}
130. cortada7=1:4096;
131. for i=1:4096
132.     cortada7(i)=amplitud7(i+999);
133. end
134. promedio=mean(cortada7);
135. nuevaseñal7=1:4096;
136. for i=1:4096
137.     nuevaseñal7(i)=cortada7(i)-promedio;
138. end

139. %%%%%%%%%%%%%%Archivo 8
140. arreglotiempo8=1:d;
141. arreglotiempo8=tiempo2{8};
142. amplitud8=1:d;
143. amplitud8=-amp2{8};
144. cortada8=1:4096;
145.     for i=1:4096
146.         cortada8(i)=amplitud8(i+999);
147.     end
148. promedio=mean(cortada8);
149. nuevaseñal8=1:4096;
150.     for i=1:4096
151.         nuevaseñal8(i)=cortada8(i)-promedio;
152.     end

153. %%%%%%%%%%%%%%Archivo 9
154. arreglotiempo9=1:d;
155. arreglotiempo9=tiempo2{9};
156. amplitud9=1:d;
157. amplitud9=-amp2{9};

```

```

158.     cortada9=1:4096;

159.     for i=1:4096
160.     cortada9(i)=amplitud9(i+999);
161.     end
162.     promedio=mean(cortada9);
163.     nuevasignal9=1:4096;
164.     for i=1:4096
165.     nuevasignal9(i)=cortada9(i)-promedio;
166.     end

167.     %%%%%%%%%%%%%%Archivo 10
168.     arreglotiempo10=1:d;
169.     arreglotiempo10=tiempo2{10};
170.     amplitud10=1:d;
171.     amplitud10=-amp2{10};
172.     cortada10=1:4096;
173.     for i=1:4096
174.     cortada10(i)=amplitud10(i+999);
175.     end
176.     promedio=mean(cortada10);
177.     nuevasignal10=1:4096;
178.     for i=1:4096
179.     nuevasignal10(i)=cortada10(i)-promedio;
180.     end

```

-----Tercera parte-----

```

181.     M=[nuevasignal1(:)*1000000 nuevasignal2(:)*1000000 nuevasignal3(:)*1000000
nuevasignal4(:)*1000000 nuevasignal5(:)*1000000 ...
182.     nuevasignal6(:)*1000000 nuevasignal7(:)*1000000 nuevasignal8(:)*1000000
nuevasignal9(:)*1000000 nuevasignal10(:)*1000000];

183.     for i=1:10,
184.     ZP=M(:,i);

     deb=ZP(1);

     ZZP=ZP-deb;

185.     RNS(:,i)=ZZP;
186.     end

     % FILTRO CON WAVELET

187.     for i=1:10,
188.     AP=RNS(:,i);
189.     thr=thselect(AP,'sqtwolog');

```

```

190.     ysend=wden(AP,'sqrtwolog','s','mln',8,'sym8');
191.     ZS(:,i)=ysends;
192.     end

193.     for i=1:10,
194.     PA=ZS(:,i);
195.     deb2=PA(1);
196.     ZZZP=PA-deb2;
197.     ZSO(:,i)=ZZZP;
198.     end
199.     abierto = fopen('wavelet1.txt','wt');
200.     for i=1:4096
201.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,1));
202.     end
203.     fclose(abierto);
204.     abierto = fopen('wavelet2.txt','wt');
205.     for i=1:4096
206.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,2));
207.     end
208.     fclose(abierto);
209.     abierto = fopen('wavelet3.txt','wt');
210.     for i=1:4096
211.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,3));
212.     end
213.     fclose(abierto);
214.     abierto = fopen('wavelet4.txt','wt');
215.     for i=1:4096
216.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,4));
217.     end
218.     fclose(abierto);
219.     abierto = fopen('wavelet5.txt','wt');
220.     for i=1:4096
221.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,5));
222.     end
223.     fclose(abierto);
224.     abierto = fopen('wavelet6.txt','wt');
225.     for i=1:4096
226.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,6));
227.     end
228.     fclose(abierto);
229.     abierto = fopen('wavelet7.txt','wt');
230.     for i=1:4096
231.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,7));
232.     end
233.     fclose(abierto);
234.     abierto = fopen('wavelet8.txt','wt');
235.     for i=1:4096
236.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,8));
237.     end
238.     fclose(abierto);

```

```

239.     abierto = fopen('wavelet9.txt','wt');
240.     for i=1:4096
241.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,9));
242.     end
243.     fclose(abierto);
244.     abierto = fopen('wavelet10.txt','wt');
245.     for i=1:4096
246.     fprintf(abierto,'%12.10f,%12.18f\n',arreglotiempo1(i),ZSO(i,10));
247.     end
248.     fclose(abierto);

```

V.2 Secuencia para el Contador de Fotones SR400

Función MODE:

```

At N= STOP
DWELL=1E-1S
D/A OUT =A
D/A RANGE =*****432*
DISPLAY=HOLD
T=TRIG T SET=1E1

```

Función LEVEL:

```

A DISC LVL=-10mV
T DISC SLOPE=FALL
T DISC = FIXED
T DISC LEVEL=-10.00 Mv
TRIG SLOPE= FALL
TRIG LVL=-0.014V
A DISC SLOPE= FALL
A DISC =FIXED

```

Función A GATE:

```

A WIDTH= 924.4µs
A GATE =FIXED
A DELAY= 0.00µs

```