

Nariz Electrónica

La nariz electrónica es un dispositivo que funciona a través de unos sensores electroquímicos, que al recibir aire crean una respuesta eléctrica en función de los compuestos que contenga dicho aire. El modelo que se utiliza es el E-Nose Mk4 BMS2, que consta de seis sensores para distintos compuestos además de un sensor de temperatura y otro para humedad. En total son ocho sensores a los que se nombrarán como canales. En la tabla 1 se describen los canales y sus rangos de medición.

Tabla ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.-1.Descripción de los canales.

Canal	Compuestos	Rango de sensibilidad (ppm)
1	Alcohol, disolventes halogenados	40-10.000
2	Olores típicos de una casa	10-10.000
3	Sulfuros, H ₂ S, H ₂	5-100
4	Amoniaco, etanol, isobutano, H ₂	30-300
5	COVs	1-30
6	Propano y derivados	500-10.000

La nariz electrónica portátil consta de un determinado número de sensores (10-15) de óxidos metálicos. Para cada mezcla de compuestos el conjunto de sensores genera un perfil de respuesta tratable quimiométricamente mediante diferentes tipos de algoritmos (el más habitual, PCA). El perfil obtenido varía en función de la composición de la mezcla, y durante una fase inicial de "aprendizaje" se asocian los diferentes perfiles a las diferentes situaciones/composiciones de la mezcla. Ello permite diferenciar y clasificar las muestras en cuestión de segundos dentro de los grupos predefinidos durante la fase de aprendizaje. Los sensores están hechos de Óxidos de Estaño o de Óxidos de Tungsteno, Cromo y Titanio. Las mediciones siempre se hacen mediante el protocolo Zero Point Calibration. Dicho protocolo consiste en que el equipo, dispone de una fuente constante de Aire Cero (libre de hidrocarburos, humedad, oxígeno o partículas). Este aire limpio se obtiene a partir del aire ambiente, que pasa a través de un filtro de carbón activo interno al equipo. Lo que se hace es restar la señal de fondo obtenida con Aire Cero, de la contribución del aire ambiente húmedo (sin pasar por el filtro). De esta manera se elimina cualquier posibilidad de interferencia, incluso en el caso eventual de que efectivamente se observara alguna

influencia de la humedad sobre los sensores. El mismo Aire Cero se emplea para permitir medidas con pre-dilución automática (protege los sensores contra sobresaturación en caso de ser expuestos a concentraciones extremadamente elevadas de analitos y mejora el tiempo de recuperación de nivel base, permitiendo incrementar la frecuencia de las medidas).

El equipamiento incluye una bomba para el muestreo. Tanto del aire de dilución como las muestras, entran al equipo mediante una bomba de succión interna totalmente integrada.

Para nuestro proyecto se ha adquirido un sistema completo de nariz electrónica, con tomamuestras, sistema de dilución, sistema preconcentrador, paquete de software para tratamiento de resultados y estudio. La disponibilidad de este equipo nos permite detectar un episodio de incidencia de olor, y realizar la comparación de los resultados obtenidos con los de las olfatometrías dinámicas, y los análisis químicos. Tiene la ventaja de su relativa portabilidad, pudiendo ser instalado en diferentes puntos de la planta y asegurar mediciones en continuo.

Calibración del equipo

La técnica que utiliza este dispositivo para medir olores es una técnica electroquímica, como ya se ha explicado. Los canales generan un impulso eléctrico en función de una serie de compuestos que reciba. Pero es a través de la calibración como la nariz sabe si lo que huele es mucho o poco.

El objetivo de la calibración de la nariz electrónica es el de “enseñar” al dispositivo a oler. Una vez calibrado el equipo será capaz de darnos unidades de olor en tiempo real. Estas calibraciones son únicas para cada tipo de muestra.

En la foto de la Figura 1 se muestra un momento de su calibración.

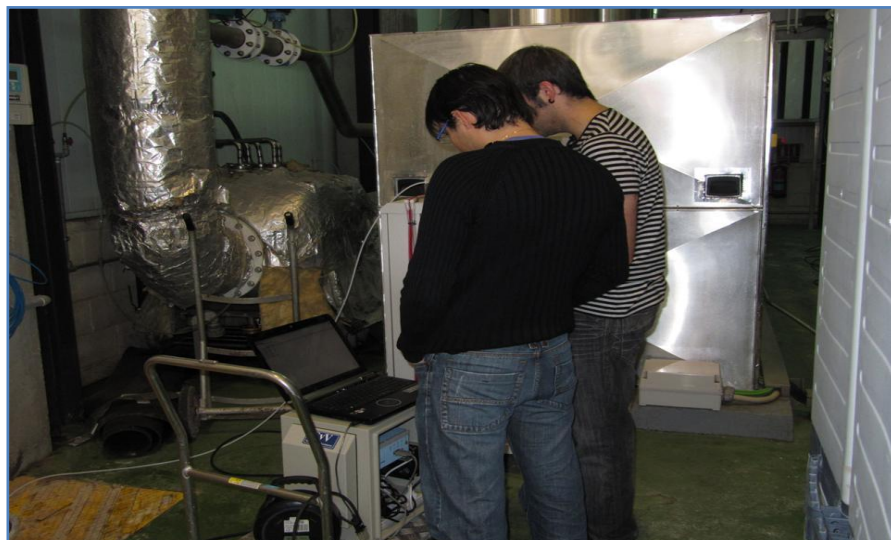


Figura 1.Calibración de la nariz electrónica.

Para ello, se sigue el protocolo de calibración sugerido por el manual de la nariz electrónica que a continuación se detalla:

1. Determinación del umbral humano

En primer lugar es necesario determinar cuál es el umbral humano para el olor característico. Para ello, se siguieron los siguientes pasos:

- Paso 1: Se dejó una muestra de nuestro fango en una urna durante dos semanas, para obtener un fango totalmente anaerobio, dándole a éste valor máximo de olor. Este valor es el máximo valor para el lugar de estudio.
- Paso 2: Se extrae una muestra de aire del fango en una bolsa Tedlar® de 8 L para a continuación realizar diluciones y conseguir distintos niveles de concentración.
- Paso 3: Una vez se tiene la concentración más alta se realiza la dilución de la muestra, para lo cual se utiliza una bomba de membrana conectada a un caudalímetro. De la muestra pura se extrae 0,8L de aire y se pasa a otra bolsa Teldar® de 8L, terminándola de llenar con un gas inerte, en este caso nitrógeno. De esta forma se consigue una concentración 10 veces inferior a la anterior.
- Paso 4: Se repite la operación anterior hasta alcanzar la concentración 10^{-9} , valor que se encuentra por debajo del umbral.
- Paso 5: Seis panelistas huelen las muestras obtenidas, desde la menos concentrada a la más concentrada, anotando en cuáles percibían olor.

La tabla 2 contiene los resultados indicados por cada uno de los panelistas. La columna etiquetada como FD significa el factor de dilución conforme al gas inicial que tiene esa muestra, es decir, su concentración, mientras que HT hace referencia al umbral humano que queremos determinar.

Tabla 2.Resultado de panelistas.

Muestra	FD	1	2	3	4	5	6
1	$1 \cdot 10^{-00}$	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
2	$1 \cdot 10^{-01}$	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
3	$1 \cdot 10^{-02}$	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
4	$1 \cdot 10^{-03}$	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
5	$1 \cdot 10^{-04}$	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí
6	$1 \cdot 10^{-05}$	Sí	Sí	Sí	No	No	No
7	$1 \cdot 10^{-06}$	Sí	No	No	No	No	No
8	$1 \cdot 10^{-07}$	Sí	No	No	No	No	No
9	$1 \cdot 10^{-08}$	Sí	No	No	No	No	No
10	$1 \cdot 10^{-09}$	No	No	No	No	No	No
RESULTADO		8,5	5,5	5,5	3,5	4,5	4,5
MEDIA		5,33					
HT _{DF}	FD MEDIO	$4,64 \cdot 10^{-06}$					

El umbral teórico de olor es aquel que corresponde con el factor de dilución que es necesario realizar para que el 50% de las personas lo detecten. Se observa que para este caso la media del factor de dilución necesario es 5,33, así que el umbral teórico se sitúa en $4,64 \cdot 10^{-6}$ UO (unidades de olor).

2. Determinación de la recta de calibrado

Una vez que se obtiene el umbral de olor, es necesario conocer cuáles son las unidades de olor de cada bolsa. Esto se puede calcular mediante la fórmula

$$AX_{OU} = AX_{DF} / HT_{DF} [=] OU_E/m^3$$

Donde:

AX_{DF} son los factores de dilución de la muestra AX.

HT_{DF} es el umbral de detección humano de la muestra AX.

Con el umbral teórico y el factor de dilución de cada muestra ya es posible calcular las unidades de olor de cada una de ellas e introducirlas en el dispositivo. Una vez hecho esto, se buscará una relación exponencial entre la respuesta de la nariz electrónica y el factor de dilución en escala logarítmica. Como señal se usa el sumatorio de los milivoltios de 5 de los 8 canales definida como TCL. Los canales elegidos son: 1, 2, 4, 5 y 6. Se excluyen los canales 3, 7 y 8 ya que su peso en la respuesta es un ínfimo y hacen que la correlación empeore sensiblemente. Así la fórmula original se convierte ahora en:

$$AX_{OU} = f (AX_{TCL}) / HT_{DF}$$

$$AX_{OU} = (A \cdot e^{(b \cdot AX_{TCL})}) / HT_{DF}$$

Donde A y b son constantes.

Para conocer el valor de las constantes A y b, se introducen las bolsas de concentración conocida en la nariz electrónica y está proporciona unos valores de intensidad, con estos datos se obtiene la Figura 2.

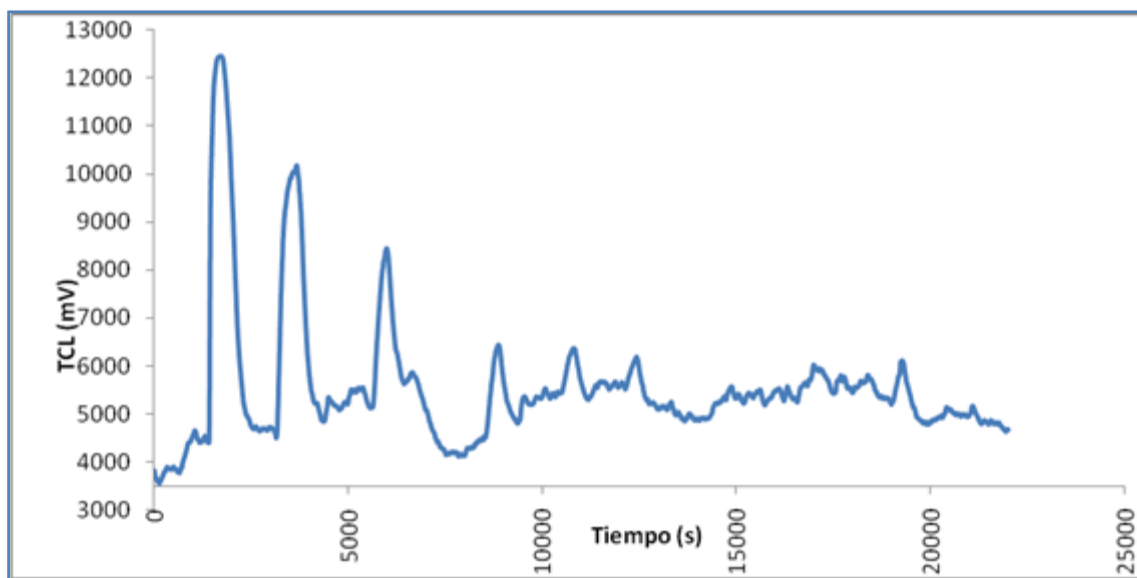


Figura 2. Señal obtenida del muestreo de calibración.

Con estos datos se construye la Tabla 3, en la que aparece el valor máximo de cada pico, que se obtiene del TCL, su factor de dilución y, a partir del valor de HT_{DF} , las unidades de olor.

Tabla 3. Señal de los picos obtenidos en la calibración.

Muestra	Tiempo	FD	TCL	OU_E/m^3
1	1400	$1 \cdot 10^{-01}$	12500	21500
2	3100	$1 \cdot 10^{-02}$	10200	2150
3	5500	$1 \cdot 10^{-03}$	8450	215
4	8500	$1 \cdot 10^{-04}$	6440	21,5
5	10400	$1 \cdot 10^{-05}$	6370	2,15
6	12100	$1 \cdot 10^{-06}$	6190	0,215
7	19000	$1 \cdot 10^{-07}$	6110	0,0215

Por último, se crea un gráfico utilizando los picos TCL como eje de ordenadas y el factor de dilución en el eje de abscisas en escala logarítmica, se ajusta una línea de

tendencia exponencial a estos datos, y se muestra la ecuación para calcular los valores de A y b. Como se observa en la Figura 3.

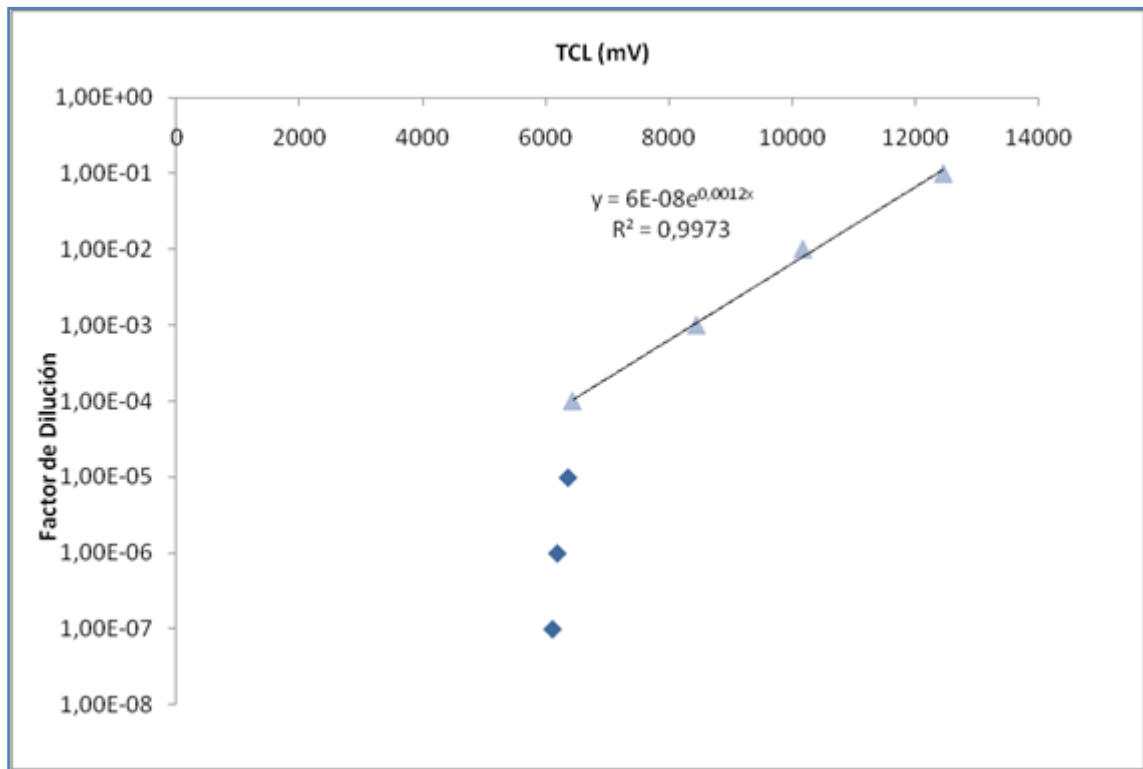


Figura 3. Correlación obtenida en la calibración.

Con todo esto, se obtiene

$$AX_{OU} = (A \cdot e^{(b \cdot AX_{TCL})}) / HT_{DF} = (6E-08 \cdot e^{(0,0012 \cdot AX_{TCL})}) / 4,64 \cdot 10^{-06}$$

Así pues, únicamente introduciendo el valor de TCL en la fórmula se obtendrán las unidades de olor para cada muestra.

Según los datos obtenidos en la calibración, el límite de detección para las muestras empleadas se sitúa en una lectura de 6000 mV y el límite superior en 13000 mV, es decir, 15 y 45500 unidades de olor respectivamente.