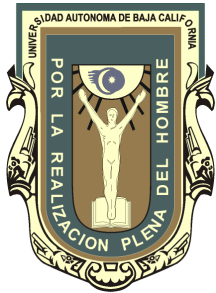


Universidad Autónoma de Baja California



Facultad de Ingeniería - Ensenada



Registrador computarizado de pH de alta precisión

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para
obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

PRESENTA

Feliciano Domínguez Preciado

Ensenada, Baja California, Diciembre del 2008.

DEDICATORIA

A DIOS POR CONCEDERME LA VOLUNTAD PARA CONTINUAR,
LA INTELIGENCIA PARA FIJARME METAS ALCANZABLES,
Y LA SALUD PARA PODER TERMINARLAS.

A MIS PADRES, QUIENES SON MIS ANGELES GUARDIANES Y SIEMPRE
ESTAN EN MI MEMORIA.

A MI PRECIOSA MARCELA, LA MEJOR ESPOSA Y MADRE QUE UN HOMBRE
PUEDA TENER.

A MIS HIJOS E HIJAS, GABRIELA, MARCELA, OSCAR ALEJANDRO, Y
FERNANDO JAVIER, MIS CUATRO TESOROS, QUE SON FUENTE DE
INSPIRACION.

A MI DIRECTOR DE TESIS, EL DR OSCAR ROBERTO LOPEZ BONILLA, QUIEN
HA SIDO EXCELENTE DIRECTOR Y MEJOR AMIGO.

A MIS HERMANOS Y HERMANAS, PERO ESPECIALMENTE A DONACIANO, A
QUIEN ADMIRO POR SU TENACIDAD Y SABIDURIA.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Baja California por el apoyo brindado.

Para Oscar R. López Bonilla, de manera muy especial, por impulsarme, y por ser un excelente maestro y amigo.

Al Dr. Martín Hernández Ayon, por su apoyo para la realización de este trabajo, gracias.

A las autoridades del Instituto de Investigaciones Oceanológicas por permitirme realizar este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos del área de física y de IIO en general.

A los miembros de mi comité por su dedicación y sus acertadas sugerencias.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos específicos	2
1.3. Secuencia de la tesis	3
2. Antecedentes Históricos	4
2.1. Historia del pH	4
2.2. Métodos de instrumentación usados en los medidores de pH viejos	5
2.2.1. Método 1.- Detector de anulación sencillo (null detector)	5
2.2.2. Método 2. Amplificador realimentado acoplado direc- tamente	6
2.2.3. Método 3. Tipo Troceador estabilizado por realimentación	8
2.2.4. Medición de pH en la actualidad	9
2.3. Fundamentos de pH	10
2.3.1. Introducción	10
2.3.2. Definición de pH	11
2.3.3. Valores de pH y Concentraciones Hidrógeno/Hidróxido	12
2.3.4. Como se mide el pH?	12
2.3.5. Porqué es necesario medir pH?	14
2.3.6. El electrodo standard de hidrógeno	14
2.3.7. El sensor de pH	15
2.3.8. El electrodo de medición	20
2.3.9. Potencial asimétrico	20
2.3.10. Error por sodio	22
2.3.11. Error por acidez	23
2.3.12. Efectos de la temperatura	24
2.3.13. El electrodo de referencia.	25

2.3.14.	La unión de referencia	27
2.3.15.	La ecuación de Nernst	27
2.4.	Limitantes en la medición de pH	28
2.4.1.	Los patrones primarios de pH	29
2.4.2.	Rastreabilidad (Trazabilidad)	29
2.4.3.	Buffers listos para usar	30
2.4.4.	Errores asociados con los buffers	30
2.4.5.	Incertidumbre y nivel de confianza	32
2.4.6.	Nivel de incertidumbre realista	32
2.4.7.	Asegurar la rastreabilidad	33
2.5.	En conclusión	33
2.5.1.	Especificaciones de medidores de pH comerciales	34
2.5.2.	Errores inherentes al sensor de pH	34
2.5.3.	El voltímetro	35
2.5.4.	Exactitud y Precisión	36
3.	Diseño del Registrador pH	37
3.1.	Introducción	37
3.2.	Unidad de control	37
3.2.1.	Principales características del PIC16F876	38
3.2.2.	Descripción del CPU	39
3.2.3.	Registros del CPU.	40
3.2.4.	Juego de Instrucciones del PIC16F876	42
3.2.5.	Organización de la memoria del microcontrolador	43
3.3.	Módulo de comunicación serie RS232	46
3.3.1.	USART en modo asíncrono	46
3.3.2.	USART en transmisión asíncrona	47
3.3.3.	USART en modo de recepción asíncrona	48
3.3.4.	Generador de Baudaje (BRG)	49
3.4.	Módulo de comunicación serie I2C	50
3.4.1.	Transferencia de un bit por la línea SDA	52
3.4.2.	Condiciones de START y STOP	52
3.4.3.	Transferencia de datos	53
3.4.4.	Formatos	54
3.5.	Convertidor de Analógico a Digital	54
3.5.1.	Descripción del ADS1110	56
3.5.2.	Referencia de voltaje	56
3.5.3.	Reloj interno	57

3.5.4.	Cálculo del código de salida	57
3.5.5.	Autocalibración	58
3.5.6.	Modos de operacion	58
3.5.7.	Interfase I2C	59
4.	Pruebas y Resultados	61
4.1.	Descripción del sistema integrado	61
4.1.1.	El sensor de pH	63
4.1.2.	Acondicionamiento de señal del sensor de pH	63
4.1.3.	Circuito completo de acondicionamiento	69
4.1.4.	Diseño de la unidad de control	70
4.1.5.	Diseño de los circuitos impresos	71
4.1.6.	Ensamble del registrador de pH	75
4.1.7.	Programa en lenguaje ensamblador	75
4.1.8.	Interfaz Gráfica de programación y captura de mues- tras	78
4.1.9.	Herramientas de desarrollo utilizadas	79
5.	Conclusiones Generales	81
5.1.	Conclusiones	81
5.2.	Aportaciones	82
5.3.	Trabajo a futuro	83
A.		86
A.1.	POTENCIALES DEL ELECTRODO DE PLATA/CLORURO DE PLATA.	86
B.		89
B.1.	pH ISOPOTENCIAL	89
C.		91
C.1.	DEFINICION DE TERMINOS	91
D.		98
D.1.	Programa en ensamblador	98
D.1.1.	Programa de control del registrador de pH	98

Índice de figuras

2.1. Potenciómetro de ion hidrógeno (Leeds y Northrup,1921). . . .	5
2.2. Esquema simple de medidor de pH por el método del detector de anulación	6
2.3. Medidor de pH con amplificador retroalimentado acoplado di- rectamente	7
2.4. Medidor de pH por el método del troceador estabilizado por retrolimentación	8
2.5. Medidor de pH Modelo G de Beckman	9
2.6. Medidor de pH modelo GS de Beckman	10
2.7. medidor de pH digital moderno para Laboratorio	10
2.8. Medidor de pH digital portatil	11
2.9. Tabla de Concentraciones relativas de $[OH^-]$ and $[H^+]$ Mol/Litro 13	
2.10. Par de electrodos	16
2.11. Circuito de medición de pH	17
2.12. Electrodo combinado	18
2.13. Electrodo combinado con temperatura	19
2.14. Potencial asimétrico	21
2.15. Migración de iones entre una solución acuosa y el electrodo de vidrio sensitivo al pH.	22
2.16. Error del sodio.	23
2.17. Formas de electrodos de medición.	25
2.18. Potenciales eléctricos de los electrodos de medición y de refer- encia.	26
2.19. Buffers de calibracion 1.	31
2.20. Buffers de calibracion 2.	31
3.1. Diagrama a bloques del Registrador de pH	38

3.2. Diagrama de patillas del PIC16F876	40
3.3. Arquitectura interna del PIC16F876	41
3.4. Ciclo de instrucción del PIC16F876	42
3.5. Registro de estado (STATUS)	42
3.6. Juego de instrucciones del PIC16F876	44
3.7. Organización de la memoria	45
3.8. Módulo USART en modo de transmisión	47
3.9. Módulo USART en modo de recepción	48
3.10. Fórmula para calcular el baudaje	50
3.11. Configuración típica del ducto I2C	50
3.12. Etapa de salida de los dispositivos I2C	51
3.13. Transferencia de un bit por el ducto I2C	52
3.14. Condiciones de START y de STOP	53
3.15. Transferencia de datos por el ducto I2C	54
3.16. Reconocimiento de un byte en el ducto I2C	55
3.17. Reconocimiento de un byte en el ducto I2C	55
3.18. Diagrama a bloques del convertidor ADS1110	57
3.19. Tabla de códigos mínimos y máximos	58
3.20. Diagrama de tiempos en I2C del convertidor A/D ADS1110	60
4.1. Celda de medición de pH	62
4.2. Circuito equivalente de la celda de pH	62
4.3. Sensor de pH	64
4.4. seguidor de voltaje para pH	66
4.5. Respuesta preliminar	66
4.6. Barrido de pH inyectando 40 μ L de HCL por escalon	67
4.7. Barrido de 255 muestras tomadas durante 4.25 minutos	69
4.8. Circuito cambiador de nivel	70
4.9. Referencia de voltaje de alta precisión	71
4.10. Circuito completo de acondicionamiento de pH	72
4.11. Diagrama esquemático de la microcomputadora	73
4.12. Circuito impreso de acondicionamiento de pH	74
4.13. Circuito impreso de la microcomputadora	74
4.14. Registrador de pH ensamblado	75
4.15. Registrador de pH muestreando	76
4.16. Diagrama de flujo del programa de control	77
4.17. Interfaz de programación y recuperación de lecturas de reg- istrador de Ph.	78

A.1. Electrodo de plata/cloruro de plata	87
B.1. Voltaje de la celda como función de pH.	90
C.1. Celda electroquímica.	93

Índice de tablas

2.1. Comparacion entre medidores de pH.	35
2.2. Comparación entre sensores de pH.	35
4.1. Comparacion entre diferentes Opamps.	65

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

Un instrumento para la medición y registro de pH en un laboratorio o en el campo, tiene utilidad en diversas áreas científicas e industriales tales como la Biología, la Ecología, la Física oceanográfica, el monitoreo de la calidad del agua, la industria alimentaria, el tratamiento de aguas residuales, la contaminación etc.

El diseño y construcción de equipo electrónico es una tarea que se ha venido realizando desde inicios de los 90s en el Laboratorio de Instrumentación Electrónica del Instituto de Investigaciones Oceanológicas U.A.B.C campus Ensenada.

En el Laboratorio del IIO, se cuenta con la experiencia y el equipo de medición de alta calidad tal como osciloscopios, multímetros, sistemas de desarrollo, calibrador de presión, calibrador de temperatura, fuentes de poder duales etc. Los trabajos de diseño que han sido realizados en el laboratorio, han sido apoyados por los diferentes proyectos de investigación que se llevan a cabo en el IIO, y gracias a ellos en el laboratorio han sido dirigidas al menos una decena de tesis de licenciatura y una tesis de maestría.

Además de esto, aunque ninguno de los diseños fue patentado, uno de ellos fue fabricado para su comercialización a nivel nacional, tal es el caso del Termógrafo Digital Submarino TDS-85, del cual se fabricaron mas de 100 unidades, mismas que se vendieron a CFE, CICESE, CIBNOR, CIQRO, etc, solo por mencionar algunos. De las tesis de licenciatura antes mencionadas, en dos de ellas se hicieron intentos de diseñar un buen registrador de pH, pero

lamentablemente aunque se utilizó un convertidor de Analógico a Digital de 18 bits (MAX132), solo se obtuvieron como máximo 10 bits de resolución, debido a deficiencias en los acondicionamientos de señal.

Lo anterior pone de manifiesto el grado de dificultad para realizar la instrumentación para la medición de pH, ya que a diferencia de la medición de presión y de temperatura, cuya medición e instrumentación, puede decirse que son algo acabado, la medición de pH sigue en constante estudio y evolución.

Tres factores afectan fuertemente la medición del pH:

- Su valor depende de la temperatura, es decir a cada lectura de pH debe asociarse una de temperatura.
- El circuito de acondicionamiento debe tener una impedancia de entrada inusualmente alta, incluso de cientos y hasta miles de Mohms.
- La calibración del sistema de medición de pH requiere de sustancias y condiciones muy especiales.

Estos tres puntos se trataran posteriormente con mas detalle.

El presente diseño nace por una necesidad de equipamiento especializado para el proyecto de investigación "bla bla bla.^a cargo del Dr: Martín Hernández Ayón un Registrador de pH, de alta resolución y precisión, con posibilidad de programación de muestreos y recuperación de lecturas en archivo ASCII en una PC, a través del puerto serie RS232, utilizando un programa de interfaz amigable en ambiente Windows, desarrollado en lenguaje Visual Basic.

El objetivo general de este trabajo es proveer al Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC con un Registrador de pH, de alta resolución y precisión, con posibilidad de programación de muestreos y recuperación de lecturas en una PC, a través del puerto serie, y contribuir a la no dependencia tecnológica, mediante el autoequipamiento.

1.2. Objetivos específicos

- 1. *Diseñar un Registrador de pH de alta calidad, para uso en laboratorio o en el campo, con capacidad de muestreos programables y transferencia de lecturas por puerto serie.*

- 2. Diseñar un programa de control en lenguaje ensamblador que se comunique con una PC por puerto serie para programar el instrumento y recuperar lecturas.
- 3. Diseñar un programa amigable de interfaz gráfica, residente en una computadora personal, que ayude en la programación y la recuperación de la información
- 4. Formar recursos de alto nivel con la capacidad de resolver problemas en la aplicación de la instrumentación electrónica.

1.3. Secuencia de la tesis

Este trabajo está dividido en los siguientes capítulos:

Capítulo 1 En éste capítulo se trata la introducción y la justificación, además se plantean los objetivos general y particulares de este trabajo.

Capítulo 2 Donde se tratan los antecedentes históricos relacionados con la medición del pH, la importancia de este parámetro, además se da una breve introducción de los aspectos y parámetros mas importantes relacionados con la medición de pH.

Capítulo 3 Aquí se trata con detalle cada una de las secciones del diagrama a bloques de que esta compuesto el presente diseño

Capítulo 4 Se describen la caracterización y pruebas realizadas, el ensamble del Registrador de pH, así como la programación desarrollada tanto en lenguaje ensamblador, (programa de control), como en lenguaje Visual Basic, (programa de interfaz de programación y recuperación de lecturas)

Capítulo 5 Finalmente, se dan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Antecedentes Históricos

2.1. Historia del pH

La medición de pH fue por primera vez usada en 1909 por el bioquímico Danés **Søren Peter L. Sørensen**, para representar la concentración de iones Hidrógeno. Este científico, definió el pH como **$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$** , lo cual denota el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Los primeros dispositivos electrónicos para medir la acidez de soluciones, estaban ya en uso en 1920. En la figura 2.1, se muestra un potenciómetro de lectura directa, para medir y registrar las reacciones tanto actuales como totales de soluciones.

El primer medidor de pH comercialmente exitoso fue inventado en 1934 por el Prof. **Arnold O. Beckman**. El trató de interesar a varias compañías para que fabricaran el dispositivo, pero su propuesta no tuvo eco. Como resultado, él inició en 1935 **The Nacional Technical Laboratories**, en Pasadena, Calif, donde se desarrollaron los primeros medidores de pH comerciales, y fue el principio de lo que es ahora **Beckman Instruments**, en Fullerton Calif.

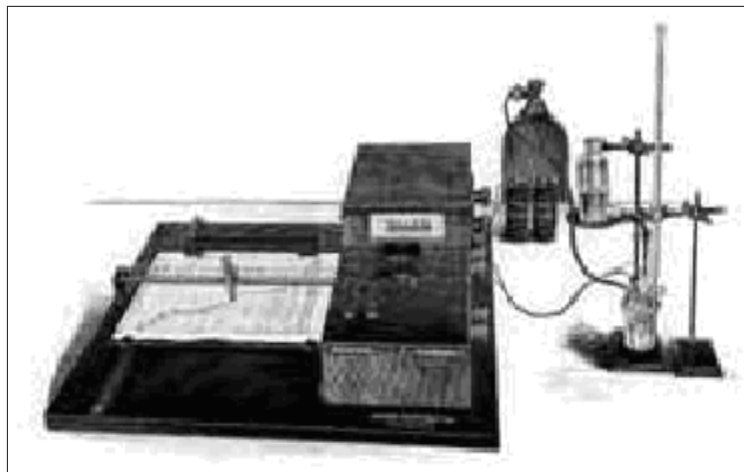


Figura 2.1: Potenciómetro de ion hidrógeno (Leeds y Northrup,1921).

2.2. Métodos de instrumentación usados en los medidores de pH viejos

2.2.1. Método 1.- Detector de anulación sencillo (null detector)

Uno de los primeros métodos utilizó uno o mas tubos electrónicos, como elementos detectores en un circuito típico de anulación ver figura 2.2, donde se produce un voltaje de balance (anulable) que es esencialmente igual al voltaje de entrada entregado por el par de electrodos. Este voltaje de balance se presenta en un circuito común al voltaje de entrada de manera que el voltaje resultante es ya sea cero volts o solo ligeramente mayor que cero. La mayor corriente que fluye en este circuito puede hacerse muy pequeña, utilizando amplificación suficiente, y si la válvula triodo de entrada es operado con el voltaje correcto de polarización de rejilla, la corriente de rejilla producida por el triodo puede también hacerse muy pequeña.

En este esquema, el voltaje de balance puede ser obtenido por varios medios, siendo el mas común, un potenciómetro ajustado manualmente. El detector mas simple, es un solo tubo electrónico, con un galvanómetro conectado al circuito de placa, para indicar el punto de anulación. Teóricamente el voltaje de los electrodos puede ser exactamente balanceado contra el voltaje de balance y el voltaje de los electrodos o valores de pH leídos en el po-

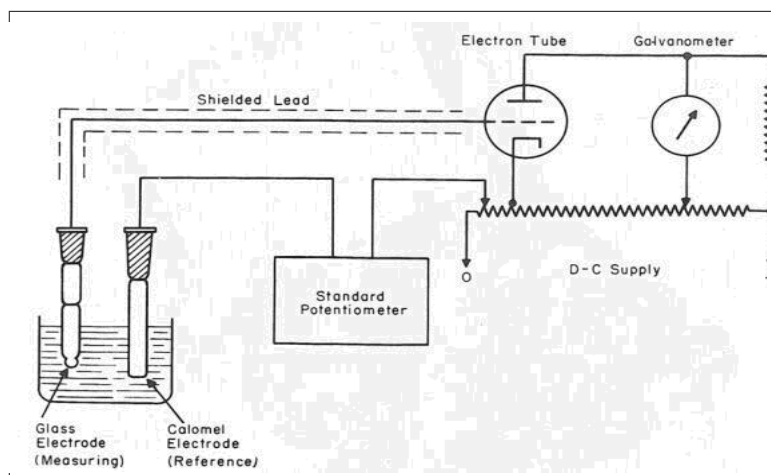


Figura 2.2: Esquema simple de medidor de pH por el método del detector de anulación

tenciómetro. Este método requiere precauciones especiales para reducir los errores por corriente de rejilla. Requiere una fuente de voltaje de CD muy estable tanto para el tubo electrónico, como para el voltaje de balance para reducir el error de deriva del cero, y es necesario ajuste manual de la fuente de voltaje de balance para obtener la medición. En todos los instrumentos que utilizan este método de medición, la válvula triodo de entrada debe tener una alta impedancia de entrada y un muy baja corriente de rejilla, y el instrumento debe ser estabilizado con un buffer (solución estándar de referencia), de pH cercano al valor de pH a medir. A menos que se observe esta precaución, se pueden obtener errores muy grandes (hasta un 10 por ciento). La estabilidad de las constantes del circuito, incluyendo el bulbo o bulbos, es imperativa. El avejantamiento de los bulbos, o el reemplazo de los mismos, requiere reajuste del circuito.

2.2.2. Método 2. Amplificador realimentado acoplado directamente

Este método utiliza un amplificador con acoplamiento de CD (directo) para desarrollar el voltaje de balance, el cual en este caso, es un voltaje de realimentación proporcional a la diferencia entre el voltaje de balance realimentado y el voltaje de entrada de los electrodos ver figura 2.3. Si se

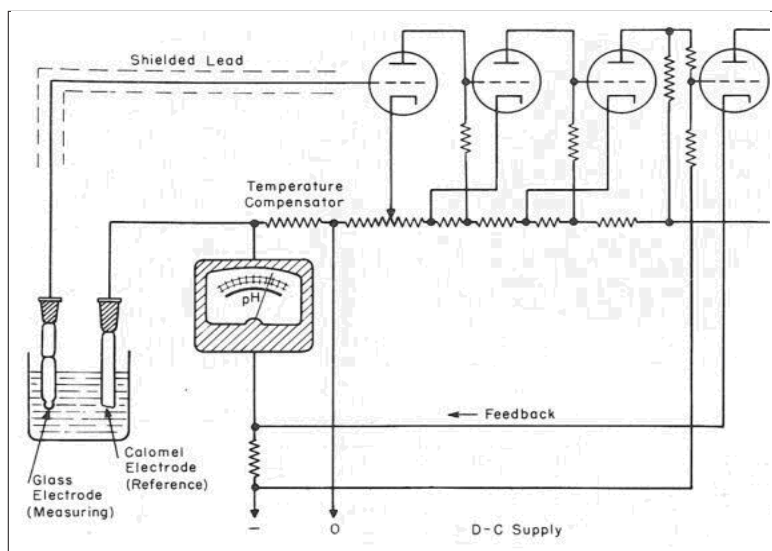


Figura 2.3: Medidor de pH con amplificador retroalimentado acoplado directamente

utiliza suficiente ganancia, la corriente drenada por el sistema de electrodos es despreciable y el voltaje de los electrodos puede ser medido por medio de la corriente de realimentación. Si la ganancia es adecuada, los cambios en la fuente de poder y cambios normales en las características de los tubos tendrán un efecto despreciable en el intervalo de medición del instrumento, pero un efecto considerable en la lectura del cero. Este circuito puede ser convenientemente compensado para temperatura, haciendo que la corriente de realimentación fluya por una resistencia sensible a la temperatura ver figura 2.3, localizada en el circuito de entrada para proporcionar el voltaje de balance. El valor del voltaje de balance y por ello la escala del instrumento, dependen del valor actual de la resistencia. Cuando el valor de esta cambia con la temperatura, lo mismo ocurre con el intervalo de medición del instrumento si este resistor es colocado dentro de la solución a medir, la compensación puede ser obtenida de manera automática.

Los instrumentos que emplean este método para medir pH, requieren precauciones especiales para reducir los errores de la corriente de rejilla. Además requieren una fuente de voltaje de CD muy estable, para el amplificador acoplado en CD, para reducir el error de deriva del cero. Su desempeño depende de que las constantes de los tubos electrónicos se mantengan, por lo

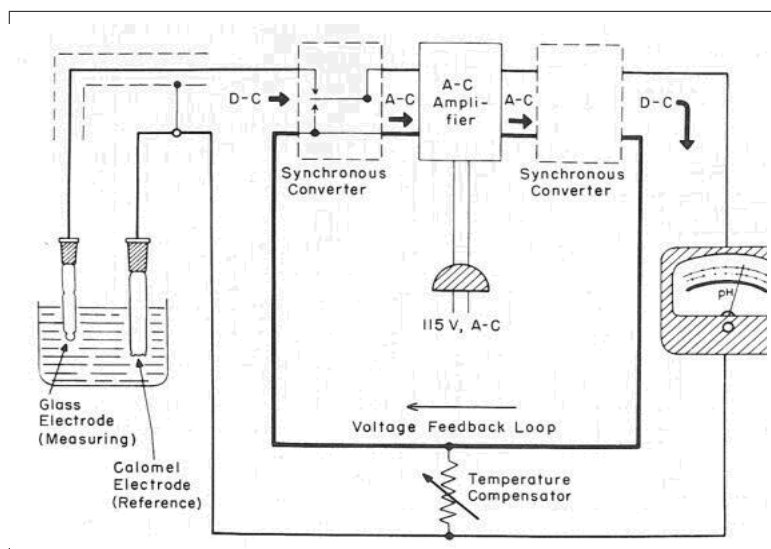


Figura 2.4: Medidor de pH por el método del troceador estabilizado por retroalimentación

que el reemplazo de tubos y el avejentamiento de los mismos hace necesario que se requieran ajustes para corregir los cambios del cero. La precisión de las mediciones depende de la precisión de la calibración del medidor indicador.

2.2.3. Método 3. Tipo Troceador estabilizado por realimentación

Para realizar este método, el voltaje diferencial directo (diferencia entre el voltaje directo del electrodo y el voltaje de realimentación) es troceado y amplificado como voltaje alterno, pero la salida es rectificadora por un circuito sensitivo a la fase, y el voltaje directo de balance, que se obtiene es alimentado de regreso hacia el circuito de entrada, en oposición al voltaje del electrodo, obteniéndose así el voltaje diferencial 2.4. El voltaje de entrada es desplegado por un galvanómetro midiendo la corriente de realimentación. Dado que no hay fuente de voltaje o corriente en el circuito de entrada, excepto el voltaje del electrodo o el voltaje de balance, el cero será estable e independiente de las variaciones de los bulbos de vacío o del las fluctuaciones del voltaje de la línea.

El primer medidor de pH diseñado por **Beckman**, el **Model G**, en



Figura 2.5: Medidor de pH Modelo G de Beckman

1934, era un instrumento basado en el método del Detector de anulaci3n simple, figura 2.5 El modelo GS, figura 2.6 fue una modificaci3n posterior del primer modelo G. Ambos modelos funcionaban (o funcionan) con baterías, y usan dos etapas de amplificaci3n con tubo electr3nico con un medidor indicador para el detector. El modelo GS, posee mayor precisi3n mediante una sensibilidad incrementada del sistema de detecci3n. Est3 dise±ado para mediciones de pH de escala expandida. El modelo GS entrega directamente lecturas en pH, como lo hace el modelo G, para mediciones normales, pero cuando el modelo GS es usado en mediciones de escala expandida, la lectura es en milivolts. Dado que para esta medici3n, la sensibilidad se incrementa en un factor de 20, se debe considerar de manera importante la deriva del cero. Ambos modelos requieren ajuste manual del voltaje de balance. El Modelo G de Beckman se produjo desde 1935 hasta 1950, mide aproximadamente 29 cm de ancho, y aunque para los est3ndares actuales es un poco grande, en el tiempo que se dise±o, se requeria toda una mesa de trabajo y una cantidad de equipo antes que el modelo G de Beckman fuera presentado en 1934.

2.2.4. Medici3n de pH en la actualidad

Con la aparici3n de los transistores y posteriormente los circuitos integrados, el tama±o de los medidores de pH como es natural se ha reducido, pero lo que no ha podido evitarse del todo es la frecuente verificaci3n de la calibraci3n, ya que esta debe realizarse siempre que el instrumento deja de usarse por periodos relativamente cortos (semanas o meses), sobre todo si los electrodos dejan de estar h3medos, ya que esto altera notoriamente su



Figura 2.6: Medidor de pH modelo GS de Beckman



Figura 2.7: medidor de pH digital moderno para Laboratorio

velocidad de respuesta. En la figura 2.7 se muestra un medidor de pH de modelo reciente. En la actualidad existe una gran variedad de medidores de pH, desde los de medición directa (no computarizados), hasta los que incluyen un microcontrolador y conversión de analógico a digital, con capacidad para desplegar lecturas en pH o en mV, o programables para que guarden lecturas en memoria. El precio de estos nuevos modelos oscila desde aproximadamente 100 dólares USA, para los más sencillos, hasta más de 2000 dólares para los más sofisticados para uso en laboratorio.

2.3. Fundamentos de pH

2.3.1. Introducción

Para diseñar y construir un instrumento cualquiera, se requiere tener un conocimiento profundo y detallado de todos los aspectos facetas y tecnicismos



Figura 2.8: Medidor de pH digital portátil

concernientes a dicho instrumento. En el caso de un registrador de pH, esta no es una tarea nada simple, ya que si verdaderamente se pretende hacer un buen diseño, este parámetro involucra una multitud de aspectos y tecnicismos los cuales deben comprenderse debidamente. Por tal motivo enseguida se da una explicación de cada uno de ellos.

2.3.2. Definición de pH

Así como el kilómetro es una medida de distancia, y la hora es una medida de tiempo, la unidad de pH es una medida del grado de acidez o basicidad de una solución. Para ser más exactos, el pH es la medida de la concentración de iones hidrógeno, $[H^+]$. Cada sustancia acuosa puede ser medida para determinar su valor de pH. Este valor está en el intervalo de pH 0 a pH 14. Valores de pH menores que 7, exhiben propiedades ácidas, mientras que valores de pH mayores que 7, exhiben propiedades básicas (también conocidas como cáusticas o alcalinas). Dado que el pH 7 es el centro de la escala de medición, no es ácido ni alcalino, por lo cual se le llama pH neutro. El pH se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Esta definición fue introducida en 1909 por el bioquímico Danes, Soren Peter Lauritz Sorensen. Y se expresa matemáticamente como:

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.1)$$

Donde: $[H^+]$ es la concentración de iones hidrógeno en mol/L. El valor del pH es una expresión de la razón de $[H^+]$ a $[OH^-]$ (concentración de iones hidróxido). Por lo que, si el $[H^+]$ es mayor que $[OH^-]$, la solución es ácida. Caso contrario, si la $[OH^-]$ es mayor que la $[H^+]$, la solución es básica. Para

pH 7, la razón de $[OH^-]$ a $[H^+]$ es igual, y por lo tanto la solución es neutra. Como se muestra en la siguiente ecuación, el pH es una función logarítmica. Un cambio de una unidad de pH representa un incremento en un factor de 10 de la concentración de iones hidrógeno. En una solución neutra, la $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Esto representa un pH de 7.

$$\begin{aligned} pH &= -\log(1 \times 10^{-7}) \\ &= -(\log 1 + \log 10^{-7}) \\ &= -(0 + (-7)) \\ &= 7.0 \end{aligned}$$

Debido a que las concentraciones de iones hidrógeno e iones hidróxido son constantes en una solución estable, cualquiera de ellas puede ser determinada si el valor de la otra es conocido. Por lo tanto, cuando determinamos el pH de una solución, (aunque estemos midiendo la concentración de iones hidrógeno), podemos calcular la concentración de iones hidróxido.

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (2.2)$$

2.3.3. Valores de pH y Concentraciones Hidrógeno/Hidróxido

En la figura 2.9, el valor de pH corresponde al número de lugares decimales bajo la columna para concentración de iones hidrógeno. El pH de la solución es igual a la forma exponencial de $[H^+]$, con el signo menos cambiado por +. Es mucho más fácil escribir o decir pH 10 que comunicar una concentración de iones hidrógeno de $0.0000000001 \text{ mol/L}$.

2.3.4. Como se mide el pH?

La medición de pH en una solución acuosa puede hacerse de diferentes maneras. La forma mas común involucra el uso de un electrodo de vidrio sensitivo al pH, un electrodo de referencia, y un medidor de pH. Algunos métodos alternativos para la determinación del pH son:

Indicadores: Los indicadores son materiales que son especialmente diseñados para cambiar de color cuando se exponen a diferentes valores de pH. El color

	[OH ⁻] concentration (mol/l)	pH	[H ⁺] concentration (mol/l)	
1×10^{-14}	0.00000000000001	0	1	1×10^0
1×10^{-13}	0.00000000000001	1	0.1	1×10^{-1}
1×10^{-12}	0.00000000000001	2	0.01	1×10^{-2}
1×10^{-11}	0.00000000000001	3	0.001	1×10^{-3}
1×10^{-10}	0.00000000000001	4	0.0001	1×10^{-4}
1×10^{-9}	0.00000000000001	5	0.00001	1×10^{-5}
1×10^{-8}	0.00000000000001	6	0.000001	1×10^{-6}
1×10^{-7}	0.0000001	7	0.0000001	1×10^{-7}
1×10^{-6}	0.000001	8	0.00000001	1×10^{-8}
1×10^{-5}	0.00001	9	0.000000001	1×10^{-9}
1×10^{-4}	0.0001	10	0.0000000001	1×10^{-10}
1×10^{-3}	0.001	11	0.00000000001	1×10^{-11}
1×10^{-2}	0.01	12	0.000000000001	1×10^{-12}
1×10^{-1}	0.1	13	0.0000000000001	1×10^{-13}
1×10^0	1	14	0.00000000000001	1×10^{-14}

Figura 2.9: Tabla de Concentraciones relativas de [OH⁻] and [H⁺] Mol/Litro

de una muestra humedecida de papel es cotejado con el color de una tabla de referencia para inferir el valor de pH. El papel para medir pH esta disponible para intervalos estrechos de medición de pH (por ejemplo, pH de 3.0 a 5.5, o pH de 4.5 a 7.5 y de pH 6.0 a 8.0), y para intervalos amplios de pH de 1.0 a 11.0.

NOTA: El papel de pH es usado típicamente para mediciones preliminares y en pequeño volumen. No puede ser usado para monitoreo de procesos continuos. Además de que el papel de pH es algo caro, puede ser atacado por el proceso de la solución, lo cual puede interferir con el cambio de color.

Colorímetro: Este dispositivo, usa un vial lleno de un volumen apropiado de la muestra, a la cual se agrega un reactivo. Conforme se agrega el reactivo, tiene lugar un cambio de color. El color de esta solución, es comparado con una rueda de espectro estandarizado, para interpolar el valor de pH. El colorímetro puede ser usado para tomar una cantidad pequeña de muestras, pero no para medición continua en línea. Es usado típicamente para determinar el pH de piscinas, spas, torres de enfriamiento, calentadores de agua, así como las aguas de lagos y ríos.

Un medidor de pH es siempre recomendado para mediciones precisas y continuas. La mayoría de los laboratorios usan un medidor de pH conectado a una graficadora de papel o algún otro dispositivo de adquisición, para poder guardar la lectura electrónicamente en un intervalo de tiempo de interés.

2.3.5. Porqué es necesario medir pH?

Casi en todos los procesos que involucran el uso de agua, se tiene la necesidad de medir el pH. La mayoría de las criaturas vivientes dependen de un nivel de pH adecuado para el sostén de la vida. Todos los seres humanos y animales, dependen de mecanismos internos para mantener los niveles de pH de su sangre. La sangre que fluye por nuestras venas, debe tener un pH entre 7.35 y 7.45. Si este nivel de pH se excede por tan solo una décima podría ser fatal. El pH de los suelos de cultivo para especies como trigo, maíz, legumbres y verduras, deben mantenerse en un nivel adecuado para el rendimiento óptimo de dichas especies. Muchos granjeros y cooperativas, recurren a las universidades en busca de apoyo para determinar el valor de pH apropiado. Diferentes cultivos requieren diferentes niveles de pH. La lluvia ácida puede ser muy dañina para los cultivos. El pH de agua de lluvia es de naturaleza ácida (menor que pH 7.0). Normalmente el valor de pH de agua de lluvia es de 5.6, pero en algunas áreas, se eleva a niveles dañinos, entre 4.0 y 5.0 pH esto ocasionado por la contaminación atmosférica. Las áreas altamente industrializadas del Este de los Estados Unidos de Norteamérica, han sido señaladas por varias agencias ambientales para que minimicen el uso de contaminantes que causan la lluvia ácida. El consumo de combustibles fósiles, tales como carbón, liberan gases a la alta atmósfera, los cuales al combinarse con agua de lluvia cambian su composición y causan que el agua de lluvia sea mas ácida. El control adecuado de pH evita que la leche se haga suero. Hace posible la mermelada de grosella, y evita que el shampoo nos irrite los ojos.

2.3.6. El electrodo standard de hidrógeno

El electrodo de medición de pH tiene sus raíces electroquímicas fundadas en el temprano uso del electrodo Standard de hidrógeno (SHE). El SHE es la referencia universal para reportar potenciales relativos de media-celda (ver apéndice C). Es un tipo de electrodo de gas y fue ampliamente usado en los primeros estudios del pH, como un electrodo de referencia, y como electrodo indicador para la determinación de los valores de pH. El SHE podría ser usado ya sea como ánodo o cátodo dependiendo de la naturaleza de la media-celda con la que se use. El SHE consiste de un electrodo de platino inmerso en una solución con una concentración de hidrógeno de 1.00M. El electrodo de platino está hecho de un pequeño cuadro de lamina de platino, el cual es-

ta platinizado con una fina capa de platino (conocida como platinum black). El Gas hidrógeno es bombeado a la presión de una atmósfera, para que se produzcan burbujas alrededor del electrodo de platino. La delgada capa de platino (platinum black), sirve como una área de superficie grande para que tenga lugar la reacción, y el flujo de hidrógeno mantiene la solución saturada en el electrodo, con respecto al gas. Es interesante notar que aunque el SHE es el Standard de referencia universal, existe solo como un electrodo teórico, el cual los científicos usan como la definición de un electrodo de referencia arbitrario, con un potencial de media-celda de 0.00 volts. (Debido a que los potenciales de media-celda no pueden ser medidos, éste es el electrodo perfecto para permitir a los científicos realizar cálculos en investigación teórica.) La razón por la que éste electrodo no puede ser manufacturado se debe al hecho de que no es posible preparar una solución que tenga actividad de iones hidrógeno de 1.00M.

2.3.7. El sensor de pH

Nos referimos a un arreglo de electrodos de pH o sensor, el cual consiste de dos partes principales.

- El electrodo de medición, también llamado electrodo de vidrio, además se menciona como un electrodo activo o de membrana.
- El electrodo de referencia es además conocido como electrodo Standard.

La medición de pH esta compuesta por dos potenciales de electrodos o dos medias-celdas. Una media-celda es el electrodo de vidrio sensible al pH, y la otra es el electrodo de referencia. Tal como se requieren los dos potenciales de ambas medias-celdas de una batería para completar el circuito, de igual forma sucede en un sensor de pH. La expresión matemática para esto es:

$$E = E_m - E_r \quad (2.3)$$

Donde:

- E_m = potencial del electrodo de medición
- E_r = potencial del electrodo de referencia

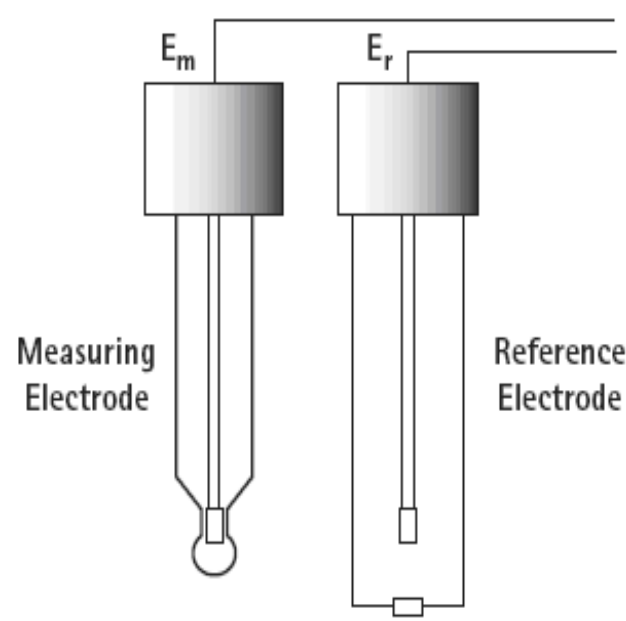


Figura 2.10: Par de electrodos

Este tipo de medición, en milivolts, es conocida como medición potenciométrica. Dado que los dispositivos para medir voltaje solo miden diferencias de potencial, no existe un método para determinar el potencial de un solo electrodo. Un circuito de medición galvánica se forma conectando el electrodo de medición (potencial de media-celda) y el electrodo de referencia (potencial de media-celda) a la señal de entrada del dispositivo de medición. En el electrodo de referencia, hay una interfase sólido/solución (sólido/líquido), donde tiene lugar una reacción química. Esto hace que fluya una corriente eléctrica por el dispositivo de medición, (medidor de pH) el cual permite que se despliegue la lectura, ver figura 2.11.

Dado que la corriente fluye a través de ambas medias-celdas, y la solución a medir es extremadamente pequeña, el medidor de pH debe tener una alta impedancia interna, para no hacer que se caiga el voltaje en milivolts producido por los electrodos. Este pequeño flujo de corriente asegura que las características químicas de la solución a medir no se alteren. Debido a el intercambio de cargas que ocurre en las vecindades de las paredes del electrodo de medición de vidrio se forma un potencial galvánico. En efecto, el arreglo del sensor de pH forma una celda galvánica (una batería), usan-

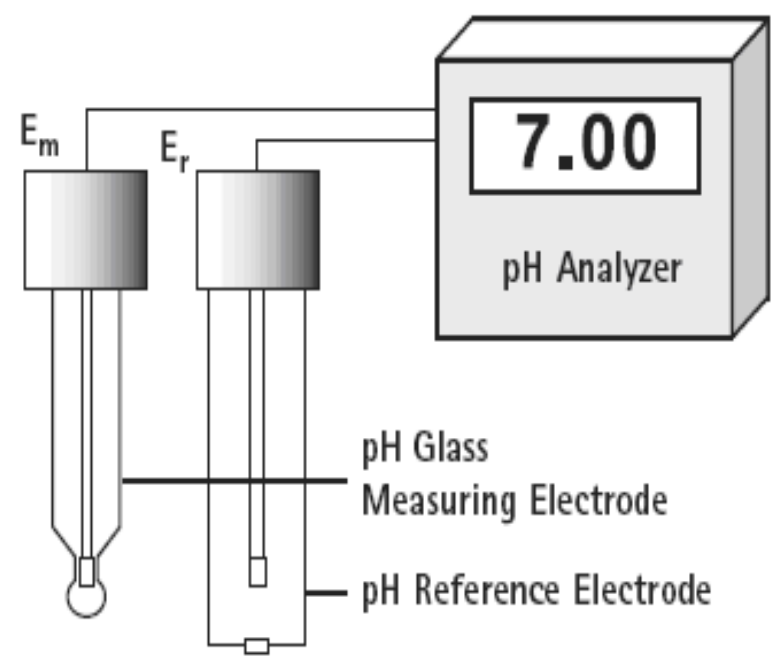


Figura 2.11: Circuito de medición de pH

do dos conductores metálicos (cables de las terminales de los electrodos de medición y de referencia) interconectados por medio de sus respectivas soluciones electrolíticas, y el medio. Debido a que las vecindades de fase (phase boundaries) no pueden ser medidas en forma individual, y que siempre hay mas de dos vecindades de fase presentes, el medidor de pH mide el potencial total. El potencial total esta compuesto por los siguientes elementos.

- Terminal metálica de salida del electrodo de medición
- Electrolito del electrodo de medición
- Potenciales de difusión en las interfases sólido/líquido
- Electrolito del electrodo de referencia
- Terminal metálica de salida del electrodo de referencia

Los electrodos de referencia y de medición pueden hallarse en dos presentaciones, dos electrodos separados físicamente, conocidos como par de

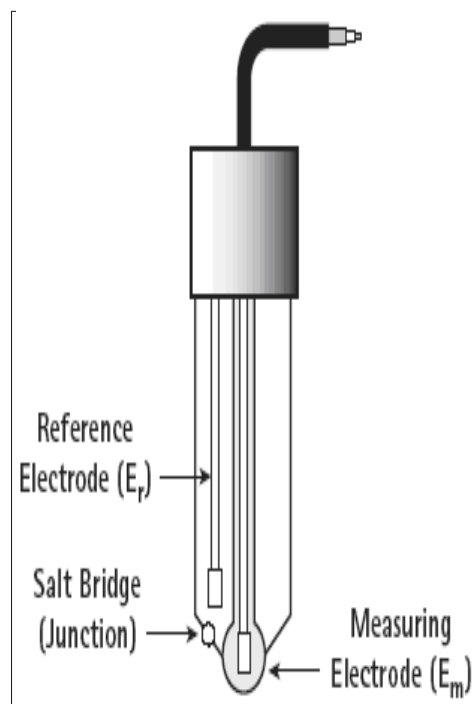


Figura 2.12: Electrodo combinado

electrodos, o los electrodos pueden encontrarse unidos en un mismo cuerpo de vidrio, conocido como electrodo combinado, ver figura 2.12.

Los variantes del par de electrodos y el electrodo combinado se originaron hace muchos años y continúan siendo ampliamente utilizados en la actualidad. En los años 70s fue específicamente desarrollado y patentado un estilo diferente de sensor de pH, para aplicación en medición continua (en línea). Este sensor de pH usa una técnica de electrodo diferencial, ver figura 2.13 el cual emplea dos electrodos de medición de vidrio. Un electrodo es usado como el electrodo activo o de medición, y el otro es usado como parte de un ensamble de referencia. El ensamble de referencia consiste de un electrodo de medición de pH de vidrio, inmerso en una solución Buffer de pH 7.0, el cual esta aislado mecánicamente de la solución a ser medida por una doble unión "puente salino" (ver la sección de **la unión de referencia** para mas detalles). Estos dos potenciales de media-celda son referenciados a un tercer electrodo de tierra. La técnica del electrodo diferencial se expresa como:

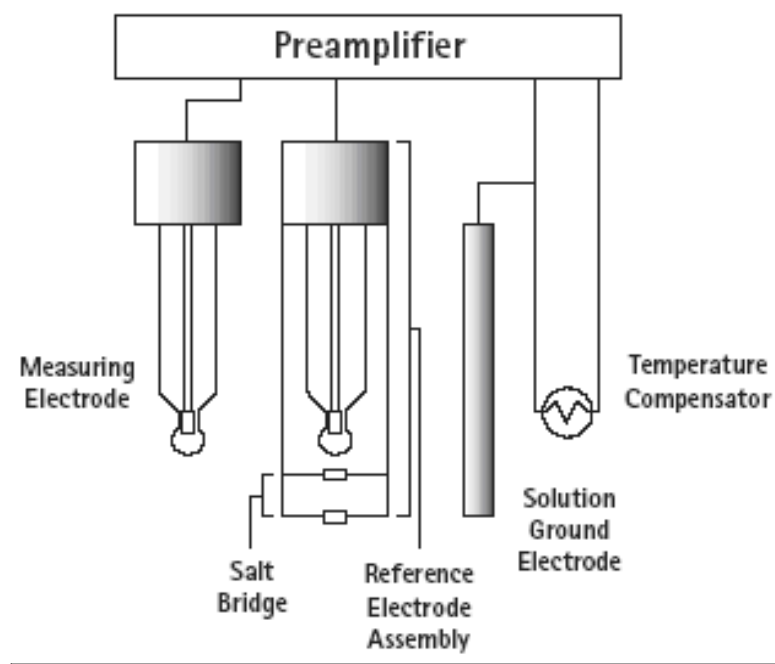


Figura 2.13: Electrodo combinado con temperatura

$$E_{out} = (E_m - E_g) - (E_r - E_g) \quad (2.4)$$

Donde: E_m = voltaje del electrodo de medición E_r = voltaje del ensamble del electrodo de referencia E_g = voltaje del electrodo de la solución a tierra
Después de cancelar el termino E_g :

$$E_{out} = (E_m - E_r) \quad (2.5)$$

Otros componentes del sensor de pH diferencial incluyen el cable del sensor, un dispositivo compensador de temperatura, soluciones electrolíticas, y uniones de referencia. Con base en los resultados de las pruebas realizadas con la técnica del electrodo diferencial, este ha probado tener marcadas ventajas sobre el par de electrodos convencional y el electrodo combinado. El puente salino de doble unión, (parte del ensamble de referencia) hace extremadamente difícil para que una cantidad apreciable de la solución a medir migre hacia la cámara interior. Dado que la cámara interior esta llena de una solución buffer, una dilución de 100 a 1 solo representaría un cambio en el pH medido de 0.05 unidades. Diluciones similares al electrodo convencional de

referencia usado en el par de electrodos, o el electrodo combinado, podrían causar un desplazamiento de hasta 2.0 unidades de pH. Otra ventaja de la técnica del electrodo diferencial es el tercer "electrodo de tierra". Ya que las corrientes de lazos de tierra, pasarían únicamente por este electrodo, y no por el electrodo de referencia, la salida total de pH no es afectada por el potencial del lazo de tierra.

2.3.8. El electrodo de medición

La salida de voltaje galvanico producido por el electrodo de medición, dependerá en la actividad iónica de las especies de iones para las cuales fue diseñado el electrodo. En el caso de electrodos de pH, es la actividad de los iones hidrógeno. Basándose en la ecuación de Nernst, a 25°C, la salida de un electrodo de medición de pH es igual a 59.16 mV por unidad de pH. A pH 7.0 el cual es el punto isopotencial para un electrodo perfecto, la salida es de 0 mV. Al aumentar el pH de la solución (menos ácida), el potencial en mV se hace más positivo. El electrodo de medición de vidrio, ha sido adoptado como el elemento de medición para la mayoría de los sensores de pH en uso en la actualidad. Cuando el electrodo de medición entra en contacto con la solución a medir, se forma una capa entre la superficie externa del electrodo y la solución acuosa, la cual se conoce como **capa hidratada de gel** (Fig. 8). El elemento de alambre interno del electrodo de medición tiene un potencial E_3 , con respecto a la solución interna de electrodo (Fig. 9). Otro potencial, E_2 , existe entre la solución interna y la superficie interna del electrodo de vidrio. Dependiendo del pH de la solución a medir, los iones hidrógeno hacia dentro o hacia fuera de la capa de gel. En una solución alcalina, los iones hidrógeno migran hacia fuera de la capa de gel, y se desarrolla una carga negativa en la capa externa de gel. Debido a que la solución interna del electrodo esta a un valor constante de pH, el potencial interno permanece constante. Por lo tanto, el potencial que es medido a través de la membrana de vidrio, es el resultado de la diferencia entre las cargas eléctricas externa e interna.

2.3.9. Potencial asimétrico

Cuando un electrodo de pH es sumergido en una solución cuyo pH es igual al pH de la solución interna del electrodo, no debe haber un potencial medible a través de la membrana de vidrio. Si tal potencial existe, es conocido

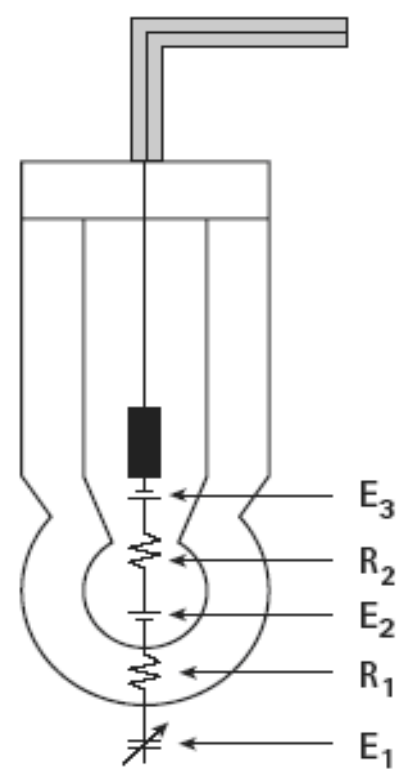


Figura 2.14: Potencial asimétrico

como potencial asimétrico, ver figura 2.14. En la práctica, este potencial es usualmente de unos pocos milivolts o menos para un electrodo nuevo, almacenado adecuadamente.

Las causas que limitan la habilidad del mecanismo de intercambio iónico, causan el potencial asimétrico. Estas incluyen un electrodo mal hidratado, o sucio. El potencial de asimetría, también se conoce como la diferencia de los potenciales entre los electrodos de medición y de referencia cuando estos se sumergen en una solución de pH cero. Este potencial cambia constantemente dependiendo del valor de pH de la solución, temperatura, edad del electrodo de medición, y el tipo de vidrio. La calibración del sensor de pH junto con el instrumento de medición compensará los potenciales de asimetría. Una limpieza adecuada del electrodo y unión de referencia antes de la calibración es esencial. Un uso prolongado del sensor entre calibraciones mostrará un cambio en pH como función del potencial asimétrico, en combinación con los

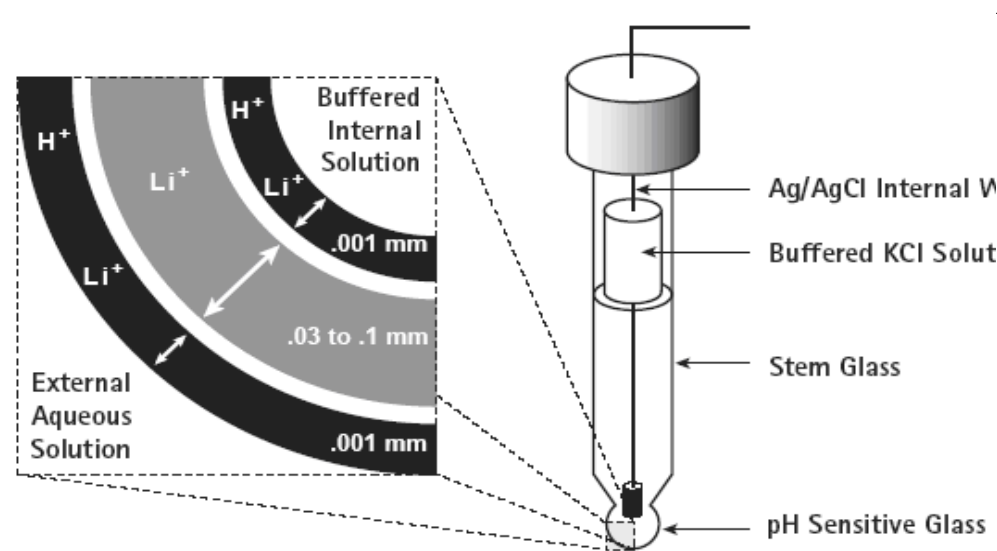


Figura 2.15: Migración de iones entre una solución acuosa y el electrodo de vidrio sensible al pH.

cambios normales de pH. Cuando el potencial asimétrico se ha incrementado mas allá de las posibilidades de compensación del instrumento mediante calibración, el sensor debe ser reemplazado.

2.3.10. Error por sodio

Aunque el electrodo de vidrio para medición de pH responde muy selectivamente a los iones hidrógeno, hay una pequeña interferencia causada por iones similares tales como los de litio, sodio, y potasio. La cantidad de esta interferencia disminuye con el tamaño de los iones. Dado que los iones de litio no se hallan normalmente en soluciones, y los iones de potasio causan una interferencia demasiado pequeña, el sodio representa la interferencia mas significativa. El error por sodio (también llamado error alcalino) es el resultado de los iones alcalinos, particularmente los iones de sodio, los cuales penetran la estructura molecular Oxígeno-silicio del electrodo de vidrio creando una diferencia de potencial entre las superficies interna y externa del electrodo. Los iones hidrógeno son reemplazados por los iones de sodio (disminuyendo la actividad iónica del hidrógeno), suprimiendo de esta forma artificialmente el valor real de pH. Esta es la razón por la que se hace referencia al pH como

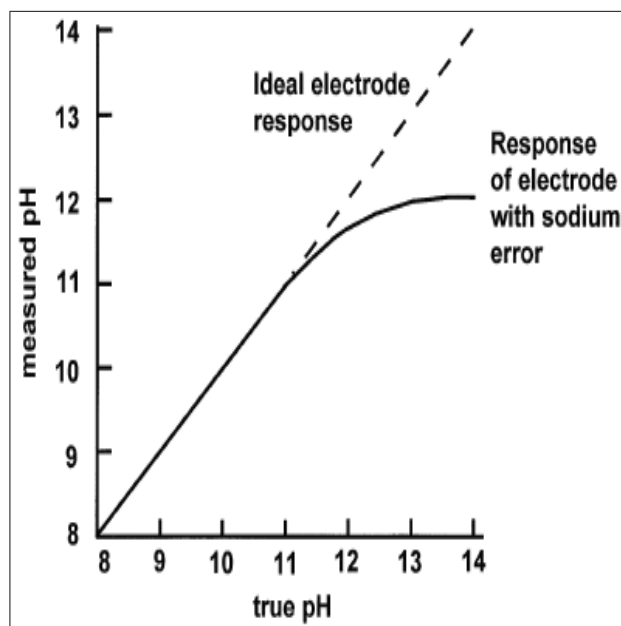


Figura 2.16: Error del sodio.

una medida de la actividad iónica del hidrógeno y no como la concentración de iones hidrógeno. La interferencia de los iones de sodio ocurre cuando la concentración de iones hidrógeno es muy baja, y cuando la concentración de iones hidrógeno es muy alta. La temperatura también afecta directamente este error. Cuando la temperatura del proceso aumenta, también aumenta el error por sodio. ver figura 2.16.

2.3.11. Error por acidez

El error por acidez afecta las mediciones de pH de la parte baja de la escala. Cuando el pH disminuye y el error por ácido comienza, la actividad del agua es reducida, debido mayores concentraciones de ácido, las cuales desplazan las moléculas de agua. El espesor de la capa hidratada de gel se reduce debido la presencia de las moléculas de ácido. Este efecto tiene una influencia negativa en la salida en mV, lo cual hace que el valor del pH medido sea mas alto que el valor esperado de pH. El error por ácido cambia muy poco con la temperatura. No obstante el error por acidez se presenta muy rara vez, ya que normalmente se encuentra en mediciones de pH menores a pH 1.00,

y la mayoría de los procesos casi siempre esta por encima de ese valor.

2.3.12. Efectos de la temperatura

La temperatura afecta a las mediciones de pH de dos maneras. La primera, es un cambio en pH debido a cambios en las constantes de disociación de los iones en la solución a medir. Esto implica que al cambiar la temperatura de la solución, el valor del pH también cambia. Los instrumentos disponibles en la actualidad no consideran este cambio, porque las constantes de disociación, varía de una a otra solución. La segunda razón de que la temperatura afecte a la medición de pH, es la resistencia del electrodo de vidrio. Dado que el electrodo de medición de vidrio es un conductor iónico, se establece la razón de que la resistencia del vidrio cambiará, al cambiar la temperatura de la solución. Al aumentar la temperatura, la resistencia en la membrana de vidrio disminuye. Este cambio en resistencia con la temperatura es constante y puede ser calculado dependiendo del tipo específico de formulación de vidrio del electrodo. Para propósitos prácticos, la resistencia del electrodo cae un factor de 10 por cada aumento de 30°C en temperatura. Por ejemplo, un electrodo con una resistencia de 100 Mohms a 25°C, su resistencia bajará a 10 Mohms a 55°C. Asumiendo que el pH teórico (esperado) de la solución es constante, la resistencia cambiante del electrodo afectará incorrectamente la lectura de pH, haciéndose necesario realizar compensación de temperatura en el circuito de medición.

Un electrodo de vidrio típico a 25°C puede tener una resistencia de 100 Mohms. Los valores típicos de resistencia pueden variar de 20 a 800 Mohms para el electrodo de medición. En tanto que para el electrodo de referencia los valores de resistencia típicos son de 100 ohms a 5000 ohms (casi nada en comparación con el de medición). El valor de resistencia del electrodo de medición es influenciado por varios factores: temperatura de la solución, formulación del vidrio, espesor, forma de la punta del electrodo, el área de la superficie de medición, y el estado físico de la capa hidratada de gel, ver figura 2.17.

Aunque la temperatura no afecta la velocidad de respuesta del electrodo, el espesor del vidrio sí. Un vidrio mas grueso será mas durable, pero tendrá mas resistencia, una señal con mas ruido, y un tiempo de respuesta mas largo. Un vidrio mas delgado, tendrá menor resistencia, una respuesta mas rápida, pero será mas frágil. Con electrodos de alta resistencia se tiene el impacto del acoplamiento capacitivo, y ruido eléctrico. El cable de conexión

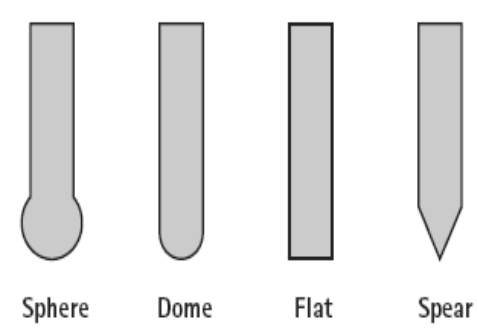


Figura 2.17: Formas de electrodos de medición.

que sale del electrodo de medición es propenso a captar señales eléctricas espurias, efecto que se conoce como **capacitancia de las manos**. Similar a extender una antena de radio para captar estaciones mas alejadas, entre mas largo es el cable del electrodo, mas propenso esta el electrodo para captar interferencia. En el caso de capacitancia de manos, con solo acercar la mano en las cercanías del cable causara que la lectura del instrumento cambie de manera errática. Este efecto ha sido corregido Blindando los electrodos y usando cable de alta calidad. El blindaje es usualmente realizado incorporando una banda metálica dentro del cuerpo del electrodo de medición. Esta banda se extiende desde la base de donde el bulbo esta acoplado al cuerpo del electrodo, hacia arriba del tubo, hasta donde el cable sale del cuerpo. Cuando el electrodo se sumerge en una solución, la banda efectivamente blindo el elemento de medición de interferencias a través de la solución. (el electrodo combinado, esta inherentemente blindado, debido a que la solución que llena el electrodo de referencia rodea por completo al elemento de medición.)

2.3.13. El electrodo de referencia.

El electrodo de medición de vidrio es importante, pero solo es parte de todo el sistema utilizado para medir pH. Su potencial de media-celda, debe ser combinado con el potencial de la otra media-celda del electrodo de referencia para completar el circuito de medición. Ambos elementos cuando se sumergen en una solución generan la medición de pH cuando se conectan a un dispositivo de medición. Para que el electrodo de medición proporcione una medición precisa, el electrodo de referencia debe tener un potencial constante y estable. Cualquier desviación en su potencial, causará que el potencial total cambie,

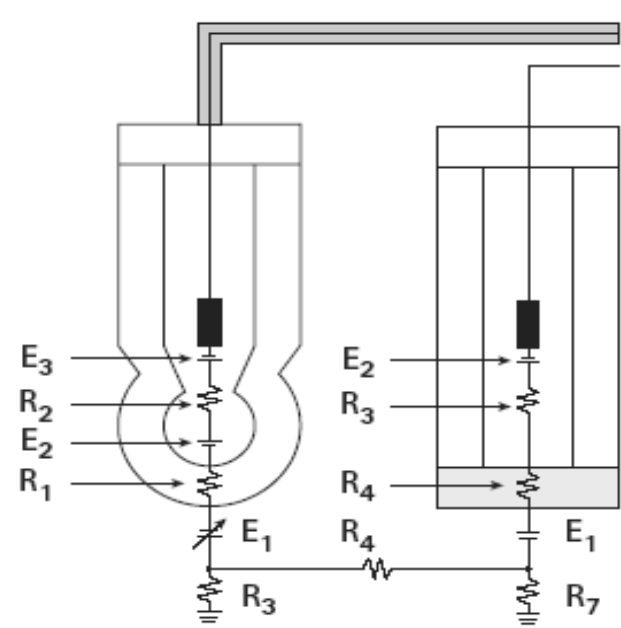


Figura 2.18: Potenciales eléctricos de los electrodos de medición y de referencia.

provocando que la lectura de pH en el dispositivo de medición también cambie. El electrodo de referencia consiste de un alambre de plata recubierto con cloruro de plata, que está inmerso en una solución electrolítica. Este alambre debe estar eléctricamente conectado con la solución a medir. Esto se realiza a través de una unión porosa, comúnmente llamada "puente salino", el cual aísla físicamente el electrolito y el alambre de la solución a medir. La solución electrolítica debe tener una alta fuerza iónica para minimizar la resistencia y no afectar a la solución a ser medida, y permanecer estable en amplias variaciones de temperatura. Las soluciones de cloruro de potasio (KCL) que son de 3.0 molar a 3.5 molar, o saturadas han sido exitosamente usadas por muchos años. Esta combinación de alambre de referencia y electrolito se conoce como el "sistema de referencia plata/cloruro de plata" (silver/silver chloride). Además se fabrican otros tipos de sistemas de referencia para necesidades específicas de medición. Estos sistemas alternos son: el de mercurio, el de calomel, y el de thalamid.

2.3.14. La unión de referencia

La unión de referencia se localiza en el extremo de medición del electrodo de referencia. A la unión de referencia también se le llama **punto salino** o unión líquida. Su propósito es servir de interfase física y eléctricamente entre el electrolito interno y la solución a medir. Esta unión de referencia, cierra el circuito de la corriente del electrodo de medición al electrodo de referencia. La unión de referencia debe ser químicamente inerte para que no interfiera con el proceso de intercambio iónico, y que a la vez permita cantidades pequeñas de electrolito fluir a través suyo, mientras mantiene un valor bajo y consistente de resistencia. La unión de referencia se construye de material poroso tal como madera, teflón, cerámica, o materiales más exóticos como las fibras de asbesto o cuarzo. El tamaño del material de la unión generalmente corresponde al tamaño del alambre de referencia, y usualmente es de forma cilíndrica. Típicamente su diámetro es de 1/16 a 1/8 de pulgada y su longitud es de 1/8 a 1/2 de pulgada.

2.3.15. La ecuación de Nernst

La descripción matemática general para modelar el comportamiento de los electrodos fue descrita en el siglo 19 por el químico alemán **Hermann Walther Nernst** (1864 - 1941). El introdujo la ecuación de Nernst en 1889, expresada como:

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{nF} \log_{10}(a_{H^+}) \quad (2.6)$$

Donde:

- E = potencial (en milivolts) entre ambos electrodos
- E₀ = potencial Standard del ion
- R = constante universal de los gases (en Joules/mol-Kelvin)
- T = temperatura absoluta (en Kelvin)
- n = carga del ion (para H⁺, n=1)
- F = Constante de Faraday (en Coulombs/mol)

El termino $2.3RT/nF$ se conoce como el factor de Nernst, o factor de pendiente. Este termino nos da el incremento del potencial total para cada incremento en un factor de 10 de la concentración de iones. Para la actividad iónica del hidrógeno, donde $n=1$, el factor de Nernst es 59.16 mV por cada incremento en un factor de 10 de la actividad iónica a 25°C. Esto significa que para cada cambio en una unidad de pH, el potencial total cambiara 59.16 mV. La siguiente ecuación general puede utilizarse para cualquier temperatura (ya que el pH se define como el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno):

$$E = E_0 + (1.98 * 10^{-4}) T_K pH \quad (2.7)$$

Sin embargo el factor de Nernst cambia al cambiar la temperatura, (T no es constante), a 25°C la pendiente del electrodo de pH es 59.16 mV/pH, a 0°C el valor de la pendiente es de aproximadamente 54 mV/pH, y a 100°C el valor de la pendiente es de aproximadamente 74 mV/pH. La salida en milivolts del electrodo de pH de vidrio cambiará con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Nernst. Al aumentar la temperatura, también aumenta la salida en milivolts. Específicamente lo que cambia es la pendiente del electrodo.

2.4. Limitantes en la medición de pH

Existe a nivel internacional un organismo regulador de la medición de pH, el cual fija los estándares (patrones) a los cuales deben sujetarse todos los laboratorios donde se realicen mediciones de pH y que tengan que reportar resultados. Este organismo es conocido como IUPAC, que significa International Union of Pure and Applied Chemistry. El laboratorio de estándares de pH de la IUPAC, define dos clases de estándares, los estándares primarios y los estándares secundarios (o derivados). Los estándares primarios únicamente los define la IUPAC, y con base en estos se preparan los estándares secundarios, por la misma IUPAC, o por los laboratorios certificados. Los estándares secundarios son las soluciones buffer que pueden adquirirse comercialmente.

2.4.1. Los patrones primarios de pH

Varios de los más importantes patrones de pH fueron descritos por Sørensen en su publicación de 1909. Actualmente hay nueve patrones definidos por IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale), NIST (National Institute of Standards and Technology -EE.UU.-) y DIN (Deutsches Institut für Normung -Alemania-). Los valores de pH de estos nueve buffers a diferentes temperaturas fueron establecidos usando el Aparato de Electrodo de Hidrógeno. Sin embargo, estos valores, como para cualquier medición, tienen un nivel de incertidumbre determinado. Para algunos patrones primarios de pH la incertidumbre expandida puede ser tan baja como 0,0016 pH (nivel de confianza de 0.95), pero estos patrones sólo pueden ser usados en el laboratorio que realizó las mediciones, y su tiempo de vida está limitado a unas pocas semanas. Las soluciones buffer comerciales tienen valores derivados de los patrones primarios y por lo tanto no están disponibles con un nivel de incertidumbre tan bajo. (Para otros patrones internacionales, por ejemplo el kilogramo, el valor de incertidumbre tiene varios ceros), para pH, lo mejor que se puede obtener, bajo condiciones controladas al extremo, es una incertidumbre de alrededor de 0,002 pH. En el uso cotidiano, es dable esperar incertidumbres de no menos de 0,005 pH, (tal es el caso de los buffers comerciales).

2.4.2. Rastreabilidad (Trazabilidad)

Las ISO 9000, las GLP y otras normas y recomendaciones establecen que los instrumentos de medición deben ser calibrados regularmente con patrones rastreables al método definitivo. Rastreabilidad en mediciones de pH es sinónimo de rastreabilidad de las soluciones buffer al Aparato de Electrodo de Hidrógeno. El NIST ofrece SRM para medición de pH en forma de sales que deben ser secadas, pesadas y disueltas en un volumen especificado de agua pura. En el caso del patrón de pH 12,45 el usuario debe calentar carbonato de calcio a 1000°C por una hora para descomponerlo en óxido de calcio, que al ser disuelto en agua forma hidróxido de calcio. Se requieren varios pasos hasta la mezcla final. La solución debe ser dejada a 25°C por una semana para alcanzar saturación estable y finalmente se la filtra antes de usar. Una razón para que el NIST suministre las sales en lugar de las soluciones es el tiempo prácticamente ilimitado que las primeras pueden ser almacenadas. El procedimiento de preparación, que debe ser seguido estricta-

mente, se describe en los certificados que acompañan a los SRM. El certificado también especifica la incertidumbre que puede ser alcanzada. Para la mayoría de los patrones la incertidumbre es de 0,005 pH a un nivel de confianza del 0.95, pero, por ejemplo para el de pH 12,45 es de 0,02 unidades de pH. Los SRM son esencialmente para controlar soluciones buffer preparadas en grandes cantidades. Sólo cuando es estrictamente requerido los laboratorios van a comprar los costosos SRM. Además hay que tener en cuenta que su preparación es muy laboriosa y debe ser realizada por personal altamente calificado con el fin de no introducir más incertidumbre a la dada.

2.4.3. Buffers listos para usar

Varias empresas han comenzado a entregar sus soluciones buffer listas para usar con un certificado. Como parte de la especificación del producto se informa un valor de más/menos un valor de pH y en general alguna referencia al NIST. Lamentablemente, un certificado no es siempre una garantía de confiabilidad. ISO ha publicado la Guía 31 para **Certificados de Materiales de Referencia** listando los elementos que debe contener un certificado para ser considerado un documento válido. Por ejemplo, debe contener un resumen del procedimiento de preparación del buffer, así como el número de lote de preparación y la fecha de certificación. El certificado también debe incluir instrucciones para un correcto uso y conservación del buffer, así como el tiempo de vida útil del producto.

2.4.4. Errores asociados con los buffers

Los buffers para calibración de pH se consiguen comercialmente y se preparan de acuerdo a las especificaciones de la IUPAC, (International Union of Pure and Applied Chemistry). Todos los buffers vienen en botellas de plástico dentro de una lata metálica sellada, (los de Radiometer analytical), y están especificados a 25°C con una tolerancia de +/- 0.010 pH.

Las tablas de abajo dan un listado de los coeficientes que describen como el pH de los buffers depende de la temperatura. Los coeficientes A,B,C y D se refieren a la formula

$$pH = \frac{A}{T} + B + C * T + D * T^2 \quad (2.8)$$

Donde la temperatura T está dada en grados Kelvin.

BUFFER				
	Phthalate	Acetate 0.1 M	Phosphate	Phosphate
pH, 25°C	4.005	4.650	6.865	7.000
A	0	0	3459.39	1722.78
B	6.6146	7.4245	-21.0574	-3.6787
$10^2 \cdot C$	-1.8509	-1.8746	7.3301	1.6436
$10^5 \cdot D$	3.2721	3.1665	-6.2266	0

Figura 2.19: Buffers de calibracion 1.

BUFFER					
	Phosphate	Tris 0.01/0.05	Borate	Carbonate	Ca(OH) ₂
pH, 25°C	7.413	7.699	9.180	10.012	12.454
A	5706.61	3879.39	5259.02	2557.10	7613.65
B	-43.9428	-12.9846	-33.1064	-4.2846	-38.5892
$10^2 \cdot C$	15.4785	3.5539	11.4826	1.9185	11.9217
$10^5 \cdot D$	-15.6745	-3.2893	-10.7860	0	-11.2918

Figura 2.20: Buffers de calibracion 2.

2.4.5. Incertidumbre y nivel de confianza

Más importante, en un certificado válido los valores certificados deben ser dados con sus límites de confianza (un simple $\pm$ es ambiguo). El usuario debe conocer el origen de los valores. Para una solución buffer el certificado debe incluir un resumen de cómo fueron realizadas las mediciones junto con la cadena de rastreabilidad al Aparato de Electrodo de Hidrógeno. El usuario también debe ser informado acerca del número de mediciones realizadas y su incertidumbre resultante. Excepto que el usuario disponga de información acerca de qué elementos de incertidumbre están incluidos y a qué nivel de confianza está dado el valor, el valor de la incertidumbre es de mérito limitado. Hay que prestar especial atención al leer los certificados. El valor $\pm$ reportado podría ser sólo una desviación estándar y podría no ser a un nivel de confianza del 0.95, que es el que se reconoce actualmente como estándar. Sólo este pequeño detalle hace que el valor de incertidumbre dado por un fabricante "parezca" ser el doble que el dado por otro. Algunos sólo especifican su desviación respecto del SRM rastreable al Aparato de Electrodo de Hidrógeno. Ese valor parece excelente, por ejemplo ± 0.005 pH, pero no incluye ni la incertidumbre del material de referencia rastreable ni la incertidumbre de las mediciones al controlar el producto final. Otro aspecto a tener en cuenta es si las especificaciones se aplican a toda la vida útil del producto o sólo al momento de embotellar la solución.

2.4.6. Nivel de incertidumbre realista

Como se mencionó antes, la mayoría de los materiales de referencia (SRM) suministrados por el NIST tienen una incertidumbre de 0,005 pH (nivel de confianza de 0.95). Usando esto como punto de partida, cualquier buffer medido contra un SRM tendrá una incertidumbre mayor. Cuando se utiliza cuidadosamente un sistema de medición de pH especialmente diseñado (termostatizado, por supuesto), se puede alcanzar una repetibilidad de 0,002 pH (nivel de confianza de 0.95). Esto por supuesto aumenta la incertidumbre total. Al usar un patrón de trabajo en lugar de un SRM NIST recién preparado se aumenta aún más la incertidumbre total. Y esto es así para cualquier paso posterior de medición a partir del estándar primario. Muchos otros factores tienen un impacto sobre la incertidumbre de un buffer comercial. Para mencionar sólo algunos, el embotellamiento, el transporte y el almacenamiento. Verifique que todo esto se tiene en cuenta antes de juzgar acerca de qué buffer

ofrece la menor incertidumbre. Tenga en cuenta que una incertidumbre de 0,010 pH (nivel de confianza de 0.95) sólo puede ser alcanzada si el buffer está bien protegido del ambiente, en una botella herméticamente cerrada, impermeable a los gases y protegida de la luz.

2.4.7. Asegurar la rastreabilidad

En principio hay dos maneras para que una solución buffer comercial sea rastreable en una cadena sin interrupciones al método definitivo de medición de pH. El fabricante debe usar SRM del NIST u otra organización similar, o debe operar un Aparato de Electrodo de Hidrógeno estando acreditado como Laboratorio de Referencia Primaria para Mediciones de pH. Desde 1983, el Laboratorio Químico de Referencia de RADIOMETER COPENHAGEN está acreditado por el organismo danés de acreditación (DANAK) para la certificación de estándares de pH. Desde 1993 el mencionado laboratorio es el Laboratorio de Referencia Primaria para Mediciones de pH de Dinamarca. En el Laboratorio Químico de Referencia de RADIOMETER COPENHAGEN se usan los estándares primarios certificados para asignar valores de pH a los estándares secundarios. Estos se usan como Materiales de Referencia Certificados (CRM) para la producción de Buffers Certificados. Para asegurar la calidad de los Buffers Certificados, las soluciones son envasadas en botellas de paredes gruesas de polietileno de alta densidad. Luego, cada botella es enlatada en un recipiente metálico que se sella a prueba de aire. Sólo de este modo es posible garantizar el valor de pH y la incertidumbre hasta por cuatro años.

2.5. En conclusión

Lo que se persigue en las últimas secciones es dejar claro que no se puede esperar tener mediciones de pH con una incertidumbre mejor que ± 0.002 pH, por ejemplo, si la incertidumbre es de ± 0.005 pH, se tiene:

$$0.005pH * \frac{59.16mV}{pH} = 0.2958mV \quad (2.9)$$

Suponiendo que el buffer tuviese una incertidumbre de ± 0.002 , el límite en mV sería,:

$$0.002pH * \frac{59.16mV}{pH} = 0.11832mV \quad (2.10)$$

Esto sería muy bueno si existiera en el mundo real, pero los mejores buffers comerciales ofrecen una incertidumbre de 0.01 pH, por lo que lo mejor que podemos tener en nuestra medición en mV es:

$$0.01pH * \frac{59.16mV}{pH} = 0.5916mV \quad (2.11)$$

El mejor medidor de pH disponible comercialmente en la actualidad ofrece 0.1 mV de resolución, pero por lo antes establecido, debemos entender que este dato se refiere a la resolución del voltímetro, y no a la resolución en la medición de pH. Además aunado a esto, la resolución del mejor electrodo de pH es de 0.01 pH, como se verá mas adelante, y considerando que la incertidumbre de la medición es el resultado del análisis de todos los errores que influyen en la misma, entonces aún para la resolución de 0.5916mV, esta queda un poco dudosa.

2.5.1. Especificaciones de medidores de pH comerciales

Para ejemplificar el error en los medidores de pH se han colectado las especificaciones de escalas y precisión de varios medidores de pH, los cuales se presentan en la tabla 2.1. Los medidores de pH, que en esencia son solo voltímetros de alta impedancia de entrada, (entrada de electrómetro), a los cuales se conecta la celda de pH, pueden tener especificaciones mucho mejores que las de sensor de pH, pero esto no significa que la medición pueda ser mejor que las características del sensor, ya que no hay que olvidar además que existen otros errores que influyen en la lectura, y son, la tolerancia de los buffers, el error en la medición de la temperatura y el error en la calibración.

2.5.2. Errores inherentes al sensor de pH

En torno al sensor (electrodo de pH), se ha desarrollado toda una tecnología, en la cual muchas empresas participan, ya sea como fabricantes o como proveedores. Sin embargo, a pesar de todo este desarrollo y promoción que se le ha dado al sensor de pH, aún hay compañías que venden sensores de pH sin proporcionar especificaciones en cuanto a la precisión, exactitud, rapidez de respuesta, etc., por tal motivo, nos dimos a la tarea de seleccionar

pHmed,Param	Escalas(pH)	Precision(pH)	Precision(mV)
PHB-215 pH Omega	0.001/0.01/0.1	+/- 0.002	+/- 0.1
390 pH	0.001/0.01/0.1	+/- 0.004	+/- 0.2
340 pH	0.01/0.1	+/- 0.01	
250 pH	0.01/0.1	+/- 0.01	+/- 0.2
ORION Model EA 940	0.001/0.01/0.1	+/- 0.002	+/- 0.1
ORION Model 720A	0.001/0.01/0.1	+/- 0.002	+/- 0.1
ORION Model 310	0.01	+/- 0.02	
ORION Model 265A and 266S	0.01	+/- 0.1	
Isco 701 pH		+/- 0.1	
Fisher Accumet Model 925	0.001/0.01	+/- 0.001	+/- 0.1

Tabla 2.1: Comparacion entre medidores de pH.

algunos de los sensores de pH de diferentes fabricantes/proveedores, y con los datos obtenidos hemos llenado la siguiente tabla.

Sensor	Precisión	Tmax	Rapidez de Resp	Intervalo pH
Cole-Palmer	No espec	178°F	No espec	0 a 14
TermoScientific(Ross)	0.1 a .01 pHvarios mod	100 °C	No espec	0 a 14
Sensorex	0.04 pH	70 °C	90 x 100 /1seg	0 a 14 No espec
Sensorex pHASE	No espec	100 °C	.01 pH/30s	0 a 14
Omega PHE-910	No espec	100 °C	95 x 100/15s	0 a 14

Tabla 2.2: Comparación entre sensores de pH.

En esta tabla podemos ver que la precisión mas alta para un sensor de pH es de 0.01 pH, lo cual equivale a 0.5916 mV. (a temperatura de 25°C), siendo la mas baja de, 0.1 pH , y aun podemos encontrar algunos en los cuales no se especifica este dato. En algunos sensores se especifica la deriva de pH por cada 24 horas, esta normalmente es de .003 pH. +/- .001 pH.

2.5.3. El voltmetro

Por lo anterior podemos ver que en la medición de pH no se debe escatimar esfuerzo alguno si se desea obtener mediciones de la mayor exactitud y precisión. Pero no obstante los esfuerzos que se hagan, debemos tener presente que la calidad de nuestra medición va a depender de cuatro factores:

- Como numero 1 y el mas importante, la calidad del sensor de pH utilizado.
- A un buen sensor de pH debe asignársele un medidor de pH que exceda las características del sensor si se desea obtener mediciones de calidad.
- La calibración del sistema debe hacerse a temperatura constante de 25°C,(estable hasta 0.1 °C o mejor.)
- Los buffers utilizados en la calibración deben ser nuevos y de la mas alta calidad y su incertidumbre debe ser considerada.

Para obtener la incertidumbre de nuestra calibración (y de nuestras mediciones), debe realizarse el análisis de error que incluya los cuatro errores antes mencionados. La incertidumbre obtenida debe especificarse junto con las mediciones y la calibración, para que estas tengan sentido.

Lo anterior deja claro, que en el mejor caso nuestro dígito menos significativo va a ser el cuarto digito después del punto decimal, o sea, nuestra lectura en Volts va a ser, Lectura(V) $\pm$ 0.0001 V.

2.5.4. Exactitud y Precisión

Es necesario comprender que la exactitud tiene como limite la calibración del instrumento, así como la estabilidad de dicha calibración. Por este motivo consideramos que la exactitud es una medida de la repetibilidad, es decir que el valor de pH medido (para un valor constante de pH a una misma temperatura), caiga siempre dentro de una vecindad cercana al valor esperado. En tanto que la precisión (accuracy en ingles), está dada por la incertidumbre obtenida mediante el análisis de los diferentes errores arrastrados en la medición.

Capítulo 3

Diseño del Registrador pH

3.1. Introducción

Para describir adecuadamente el Registrador de pH, tomaremos como punto de partida el diagrama a bloques, ver figura 3.1. El sistema ha sido integrado por los siguientes bloques funcionales:

- -Unidad de control
- -Convertidor de Analógico a Digital
- -Acondicionamientos de señal
- -Interfaz de comunicación RS232
- -Fuente de poder

Cada una de las partes mencionadas se describe en forma detallada a continuación.

3.2. Unidad de control

La unidad de control es el microcontrolador PIC16F876, el cual es un microcontrolador tipo Flash de 8 bits, y se ha elegido principalmente por su bajo consumo y porque además cuenta con los periféricos y memoria interna necesarios para el desarrollo del presente diseño. Algunas de las principales características del microcontrolador se enlistan a continuación:

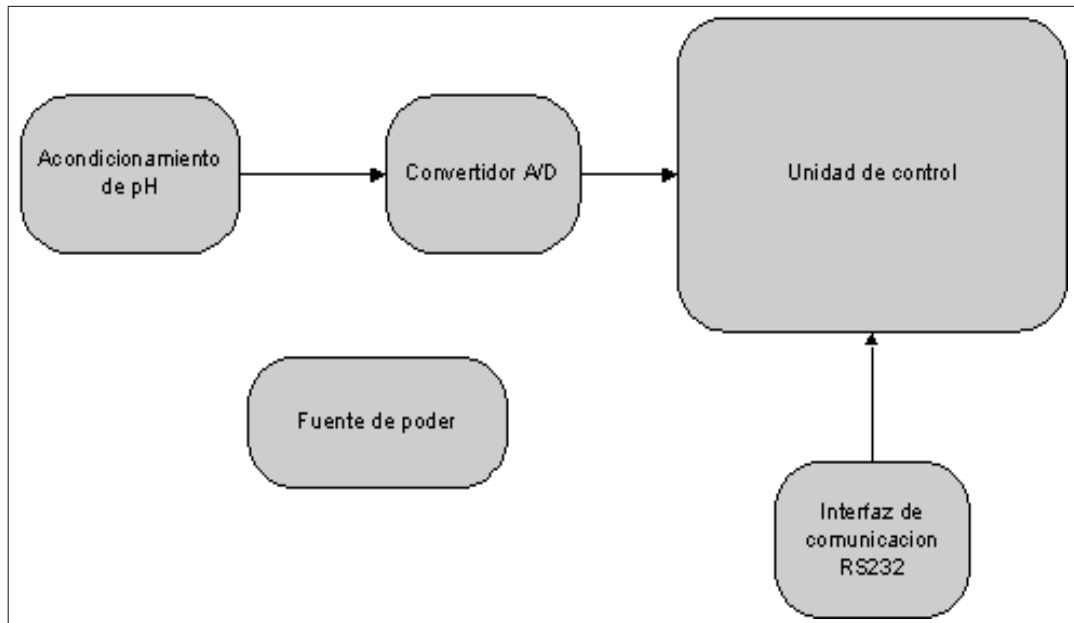


Figura 3.1: Diagrama a bloques del Registrador de pH

3.2.1. Principales características del PIC16F876

- - CPU tipo RISC de alto rendimiento
- - Un juego de solo 35 instrucciones
- - Todas las instrucciones se ejecutan en un ciclo de reloj, excepto las de salto que requieren dos.
- - Frecuencia de operación de 0 a 20 MHz (Ciclo de instrucción DC hasta 200 ns)
- - Opciones de selección del oscilador
- - 8k x 14 bits de memoria Flash de programa
- - 368 bytes de memoria de datos (RAM)
- - Hasta 256 bytes de memoria de datos EEPROM
- - Lectura/escritura del CPU a la memoria flash de programa

- - Protección programable de código
- - Pila por hardware de 8 niveles
- - Hasta 14 fuentes de interrupción
- - Reset de encendido (POR)
- - Timer de encendido (PWRT)
- - Timer de arranque del oscilador (OST)
- - Sistema de vigilancia Watchdog timer
- - Modo SLEEP de bajo consumo de energía
- - Programación y depuración serie "In-Circuit" (ICSP) a través de dos patillas
- - Intervalo de voltaje de operación de 2.0 a 5.5 volts
- - Especificaciones de temperatura: Comercial, Industrial y Extendido
- - Bajo consumo de corriente

3.2.2. Descripción del CPU

El CPU es el responsable de la interpretación y ejecución de la información (instrucciones) guardada en la memoria de programa. Muchas de éstas instrucciones operan sobre la memoria de datos. Para operar sobre la memoria de datos además, si se van a realizar operaciones lógicas o aritméticas, requieren usar la Unidad de Lógica y Aritmética (ALU). La ALU controla los bits de estado (Registro STATUS), los bits de este registro se alteran dependiendo del resultado de algunas instrucciones.

Ciclo de instrucción:

El registro Contador de programa (PC) es gobernado por el ciclo de instrucción como se muestra en la figura 3.4. Cada ciclo de instrucción el CPU lee la instrucción guardada en la memoria de programa apuntada por el PC y al mismo tiempo ejecuta la instrucción anterior, esto debido a una cola de instrucciones que le permite ejecutar una instrucción mientras lee la próxima.

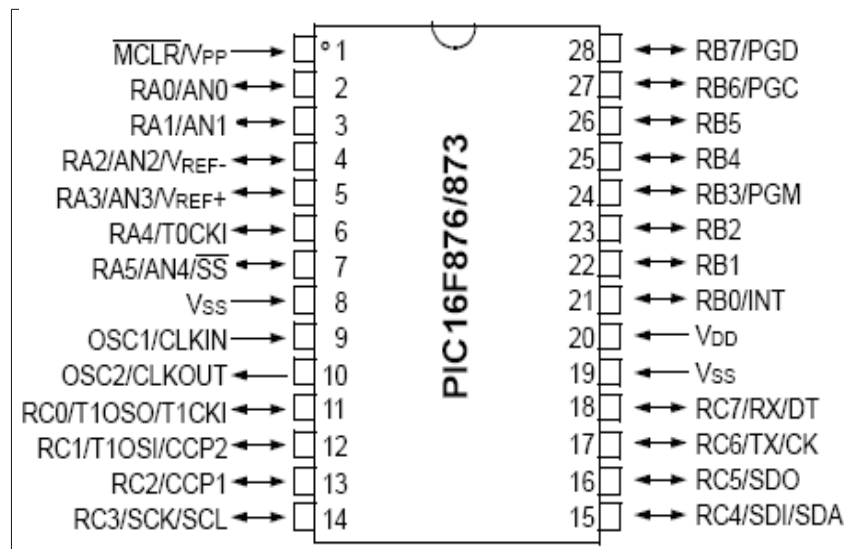


Figura 3.2: Diagrama de patillas del PIC16F876.

Como puede verse, cada ciclo de instrucción ($T_{cy} = 4T_{osc}$) se compone a su vez de cuatro ciclos del oscilador ($T_{osc} = 1/F_{osc}$). Cada ciclo Q provee la sincronización para los siguientes eventos:

- Q1: Decodificación de la instrucción
- Q2: Lectura del dato (si lo hay)
- Q3: Procesa el dato
- Q4: Escribe el dato

Debido a esto cada ciclo de instrucción consume 4 ciclos de reloj, de manera que si la frecuencia de oscilación es F_{osc} , T_{cy} será igual a $4/F_{osc}$.

3.2.3. Registros del CPU.

- Registro PC Registro de 13 bits que siempre apunta a la siguiente instrucción a ejecutarse. En la siguiente sección se dan mayores detalles en el manejo de este registro.
- Registro de Instrucción de 14 bits. Todas las instrucciones se colocan en él para ser decodificadas por el CPU antes de ejecutarlas.

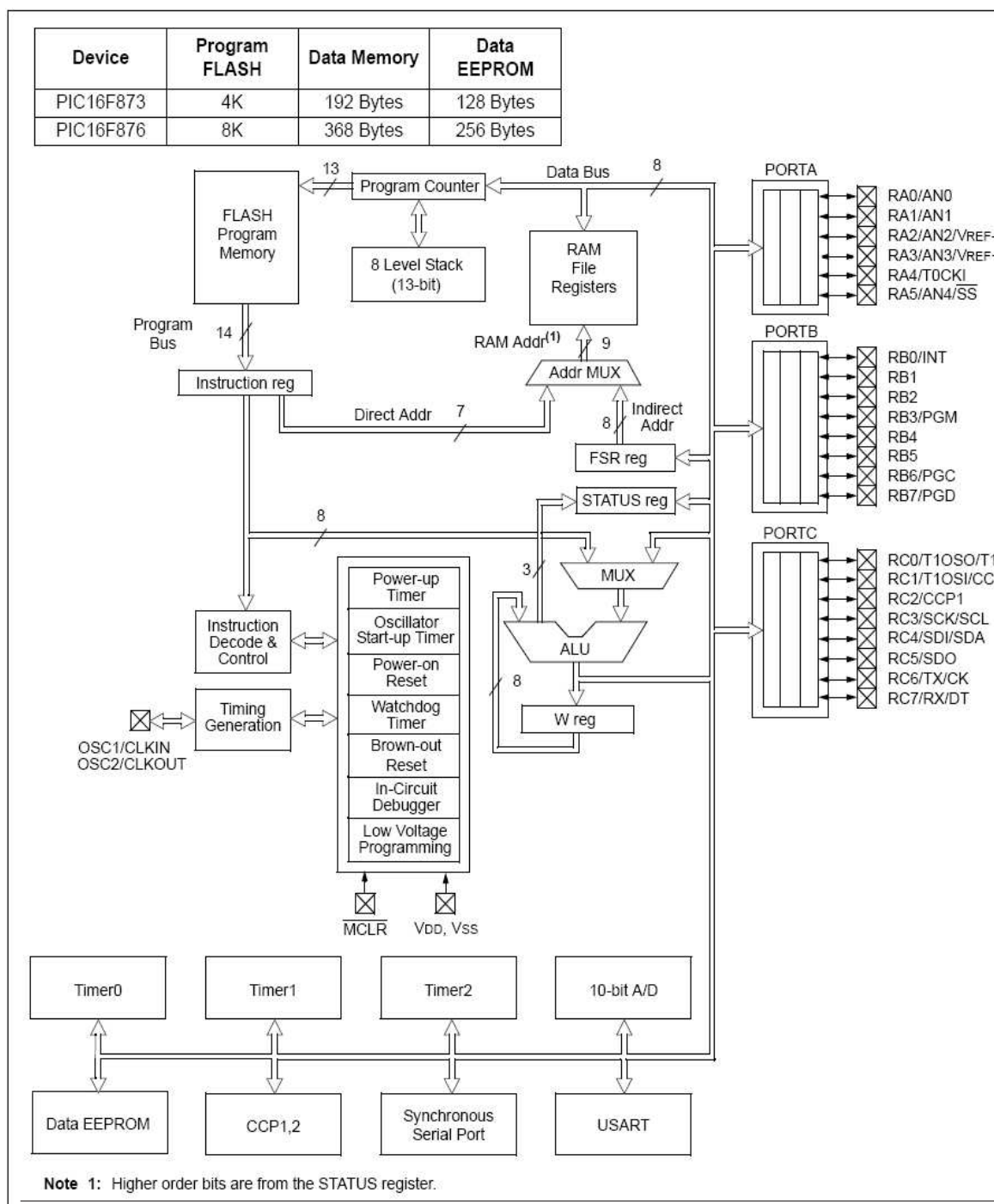


Figura 3.3: Arquitectura interna del PIC16F876

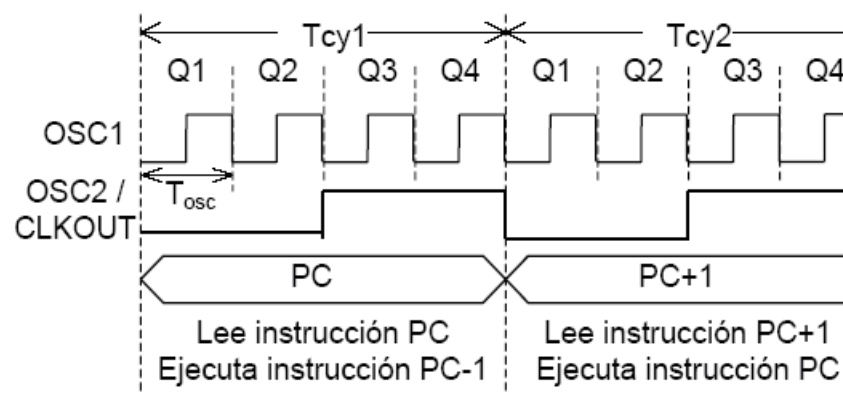


Figura 3.4: Ciclo de instrucción del PIC16F876

R/W-0	R/W-0	R/W-0	R-1	R-1	R/W-x	R/W-x	R/W-
IRP	RP1	RP0	$\overline{TO}$	$\overline{PD}$	Z	DC	C
Bit 7	6	5	4	3	2	1	Bit 0

Figura 3.5: Registro de estado (STATUS)

- Registro W Registro de 8 bits que guarda resultados temporales de las operaciones realizadas por la ALU.
- Registro STATUS Registro de 8 bits, cada uno de sus bits (denominados Banderas) es un indicador de estado de la CPU o del resultado de la última operación como se indica en la figura 3.5
- (Z) Este bit se pone (=1) para indicar que el resultado de la última operación fue cero, de lo contrario se limpia (=0)
- (C) Bit de acarreo/préstamo' de la última operación aritmética (en el caso de préstamo (resta), el bit se invierte antes de guardarse)
- DC Acarreo/préstamo proveniente del cuarto bit menos significativo. Funciona igual que el bit C, pero para operaciones de 4 bits.

3.2.4. Juego de Instrucciones del PIC16F876

En la siguiente tabla se resumen las 35 instrucciones que reconoce el CPU del PIC16F876, incluyendo su mnemónico, tiempo de ejecución, código

de máquina y banderas afectadas:

Descripción de algunas instrucciones. Para obtener la descripción detallada de cada instrucción de la tabla anterior se deberá consultar la sección 29 del manual del fabricante (PICmicro Mid-Range MCU Reference Manual). A continuación sólo se ejemplificarán algunas instrucciones con el propósito de clarificar la operación que realizan.

Ejemplo 1:

Para realizar la suma y la resta $4Fh+25h$ y $4Fh-25h$ se pueden usar las siguientes instrucciones:

- MOVLW 0x4F ;carga el primer sumando en W
- ADDLW 0x25 ;suma $W+25h$ y guarda el resultado en W ... Resta
- MOVLW 0x25 ;carga el sustraendo en W
- SUBLW 0x4F ;Resta $4Fh-W$ y guarda el resultado en W

3.2.5. Organización de la memoria del microcontrolador

Los PIC tienen dos tipos de memoria: Memoria de Datos y Memoria de programa, cada bloque con su propio ducto: Ducto de datos y Ducto de instrucciones; por lo cual cada bloque puede ser accedido durante un mismo ciclo de reloj. La Memoria de datos a su vez se divide en:

- - Archivo de Registros (Special Function Registers (SFR))
- - Registros de propósito general(GPR)

La Memoria de Programa

Los PIC de rango medio poseen un registro Contador de Programa (PC) de 13 bits, capaz de direccionar un espacio de $8K \times 14$; como todas las instrucciones son de 14 bits, esto significa un bloque de 8k instrucciones. El bloque total de $8K \times 14$ de memoria de programa está subdividido en 4 páginas de $2K \times 14$. En la figura 3.7 se muestra esta organización.

Mnemónico	Descripción	Ciclos	Código de Máquina	Banderas afectadas
Operaciones con el archivo de registros orientadas a bytes				
ADDWF f,d	Suma f + W	1	00 0111 dfff ffff	C,DC,Z
ANDWF f,d	W AND f	1	00 0101 dfff ffff	Z
CLRF f	Limpia f	1	00 0001 1fff ffff	Z
CLRW	Limpia W	1	00 0001 0xxx xxxx	Z
COMF f,d	Complementa los bits de f	1	00 1001 dfff ffff	Z
DECF f,d	Decrementa f en 1	1	00 0011 dfff ffff	Z
DECFSZ f,d	Decrementa f, escapa si 0	1(2)	00 1011 dfff ffff	
INCF f,d	Incrementa f en 1	1	00 1010 dfff ffff	Z
INCFSZ f,d	Incrementa f, escapa si 0	1(2)	00 1111 dfff ffff	
IORWF f,d	W OR f	1	00 0100 dfff ffff	Z
MOVF f,d	Copia el contenido de f	1	00 1000 dfff ffff	Z
MOVWF f	Copia contenido de W en f	1	00 0000 1fff ffff	
NOP	No operación	1	00 0000 0xx0 0000	
RLF f,d	Rota f a la izquierda	1	00 1101 dfff ffff	C
RRF f,d	Rota f a la derecha	1	00 1100 dfff ffff	C
SUBWF f,d	Resta f – W	1	00 0010 dfff ffff	C,DC,Z
SWAPF f,d	Intercambia nibbles de f	1	00 1110 dfff ffff	
XORWF f,d	W EXOR f	1	00 0110 dfff ffff	Z
Operaciones con el archivo de registros orientadas a bits				
BCF f,b	Limpia bit b en f	1	01 00bb bfff ffff	
BSF f,b	Pone bit b en f	1	01 01bb bfff ffff	
BTFSC f,b	Prueba bit b en f, escapa si 0	1(2)	01 10bb bfff ffff	
BTFSS f,b	Prueba bit b en f, escapa si 1	1(2)	01 11bb bfff ffff	
Operaciones con literales y de control del programa				
ADDLW k	Suma literal k + W → W	1	11 111x kkkk kkkk	C,DC,Z
ANDLW k	k AND W → W	1	11 1001 kkkk kkkk	Z
CALL k	Llamado a subrutina	2	10 0kkk kkkk kkkk	
CLRWDI	Limpia timer del watchdog	1	00 0000 0110 0100	TO, PD
GOTO k	Salto a la dirección k	2	10 1kkk kkkk kkkk	
IORLW k	k OR W → W	1	11 0000 kkkk kkkk	Z
MOVLW k	Copia literal a W	1	11 00xx kkkk kkkk	
RETFIE	Retorna de interrupción	2	00 0000 0000 1001	
RETLW k	Retorna con literal k en W	2	11 01xx kkkk kkkk	
RETURN	Retorna de subrutina	2	00 0000 0000 1000	
SLEEP	Activa Modo standby	1	00 0000 0110 0011	TO, PD
SUBLW k	Resta k – W → W	1	11 110x kkkk kkkk	C,CD,Z
XORLW k	k EXOR W → W	1	11 1010 kkkk kkkk	Z
Notación: d= destino del resultado $\begin{cases} d=0 & \text{destino W} \\ d=1 & \text{destino registro} \end{cases}$ f =dirección del registro (memoria RAM), b = número de bit (0 a 7), k = dato de 8 bits				

Figura 3.6: Juego de instrucciones del PIC16F876

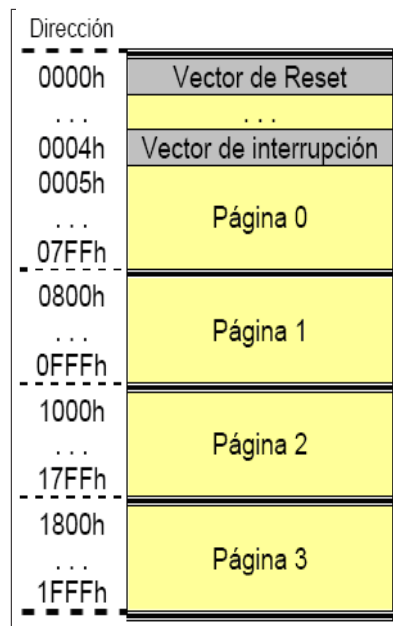


Figura 3.7: Organización de la memoria

- **Vector de Reset** Cuando ocurre un reset el contenido del PC es forzado a cero, ésta es la dirección donde la ejecución del programa continuará después del reset, por ello se le llama "dirección del vector de reset"
- **Vector de interrupción** - Cuando el CPU acepta una solicitud de interrupción ejecuta un salto a la dirección 0004h, por lo cual a ésta se le conoce como "dirección del vector de interrupción". El programador deberá colocar en esta dirección la Rutina de Atención a la Interrupción (Interrupt Service Routine (ISR)), o bien un salto al inicio de ella. El registro PCLATH no es modificado en esta circunstancia, por lo cual habrá que tener cuidado al manipular el registro PC (saltos y llamadas a subrutina) dentro de la Rutina de Atención a la Interrupción

3.3. Módulo de comunicación serie RS232

El módulo de comunicación serie o USART (Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter) es otro de los puertos serie de los que dispone este microcontrolador. Los módulos USART también se conocen como Serial Communications Interface o SCI. Este modulo puede configurarse en los siguientes tres modos de operación:

- - Asíncrono(Full duplex)
- - Síncrono-Master (half duplex)
- - Síncrono-Slave (half duplex)

Poniendo a "1" el bit SPEN (RCSTA,7), y los bits TRISC,6 y 7 ,RC7 se configura como entrada y RC6 como salida, y las patillas del micro RC6/TX/CK y RC7 /RX/DT se configuran como puerto serie. En modo síncrono se utilizan formatos estándar: un bit de inicio y ocho bits o nueve bits de datos y un bit de parada, siendo el más común el de ocho bits de datos.

3.3.1. USART en modo asíncrono

Como ya se ha dicho, en este modo de comunicaciones se emplea una configuración estándar de un bit de inicio, ocho o nueve bits de datos, y bit de Stop. Este modo de trabajo se detiene durante la función Sleep. Aunque el USART tiene funciones independientes para la transmisión y recepción, los formatos de datos y de velocidad de transmisión es igual para los dos casos. El generador de baudios produce siempre las señales de reloj x16 ó x64 dependiendo de BRGH (TXSTA,2) para el desplazamiento de los bits. El bit de paridad no está soportado por el hardware, pero se puede implementar por software empleando para ello el noveno bit de datos. La selección del modo asíncrono se realiza poniendo a cero el bit SYNC (TXSTA,4). El modulo asíncrono del USART se consigue con la combinación de importantes elementos:

- - El generador de baudios
- - El circuito de muestreo
- - Transmisor asíncrono
- - Receptor asíncrono

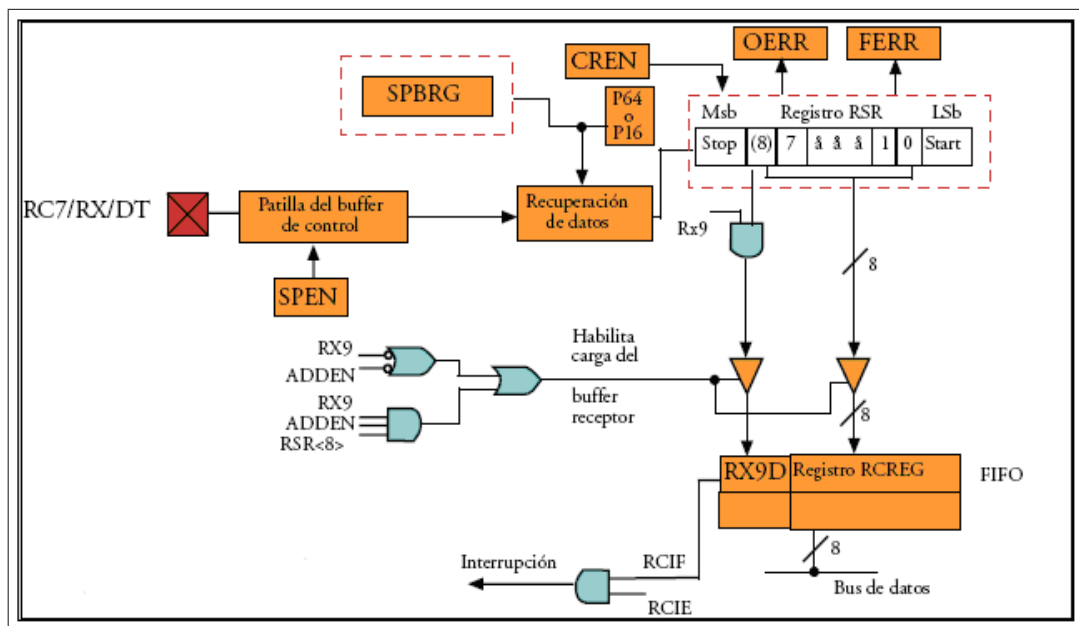


Figura 3.9: Módulo USART en modo de recepción

- - Si se han seleccionado 9 bits se deben poner el noveno en el bit TX9D.
- - Cargar el dato en el registro TXREG (comenzar la transmisión).

3.3.3. USART en modo de recepción asíncrona

En el modo de recepción, los datos son recibidos por la patilla RC7/RX/DT y se introducen en serie en el registro RSR; después de recibir el bit de Stop los datos acumulados en este registro se cargan en el de datos RCREG (si está vacío), ver figura 3.9.

Cuando la transferencia se ha completado, el bit RCIF (PIR1,5) pone a uno. La interrupción puede habilitarse o deshabilitarse colocando a uno o a cero, respectivamente, el bit RCIE (PIE1,5). El bit RCIF se borra cuando el registro RCREG se ha leído (se "vacía" el registro). Para configurar el puerto como receptor hay que seguir los siguientes pasos:

- - Inicializar el registro SPBRG con el valor apropiado según los cálculos realizados. Si se desea el margen alto se pondrá a uno el bit BRGH.

- - Habilitar el puerto asíncrono borrando el bit SYN y poniendo a uno el SPEN.
- - Habilitar la interrupción (si se desea) poniendo a uno el bit RCIE.
- - Poner a uno el bit RX9 para habilitar 9 bits de recepción.
- - Habilitar la recepción poniendo a uno el bit CREN.
- - El flag RCIF subirá a uno cuando se complete la recepción.
- - Se ocasionará una interrupción si está habilitado el bit RCIE.
- - Leer el registro RCSTA, cargar el noveno bit (si está habilitado) y comprobar si ha ocurrido un error durante la recepción.
- - Leer el octavo bit recibido y dar lectura al registro RCREG para conocer si el dispositivo se ha direccionado.
- - Si ha ocurrido un error borrarlo poniendo a cero el bit CREN.
- - Si el dispositivo ha sido direccionado, borrar el bit ADDEN para permitir que los datos puedan leerse del buffer receptor

3.3.4. Generador de Baudaje (BRG)

En el modo asíncrono RS-232 la velocidad de transmisión en baudios se debe efectuar a un valor normalizado: 330, 600, 1200, 2400, 4800, 9600, 19200, 38400, etc. Para generar esta frecuencia, el módulo USART dispone de un generador de frecuencia en Baudios, (BRG), cuyo valor se actualiza cargando el registro SPBRG. Además del valor X cargado en el registro SPBRG, la frecuencia en baudios del generador depende del bit BRGH (TXSTA,1), si BRGH=0 se trabaja a baja velocidad y si BRGH=1 se trabaja a alta velocidad. Dependiendo del estado de este bit se obtendrá el valor de una constante K necesaria para determinar la frecuencia de funcionamiento. Este generador sirve tanto para el modo síncrono como el asíncrono y consiste de un contador/divisor de frecuencia de 8 bits controlado por el registro SPBRG (99H). De tal manera que la frecuencia de transmisión se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula, ver figura 3.10

Debido a que el divisor es de 8 bits, no se puede tener cualquier velocidad de transmisión deseada, ya que X se deberá redondear al entero más cercano.

SYNC	BRGH=0(baja velocidad)	BRGH=1 (Alta Velocidad)
0 (Modo asíncrono)	Baud rate = $FOSC/(64(X+1))$	Baud rate = $FOSC/16(X+1)$
1 (Modo Síncrono)	Baud rate = $FOSC/(4(X+1))$	--
X = Valor en SPBRG (0 a 255)		

Figura 3.10: Formula para calcular el baudaje

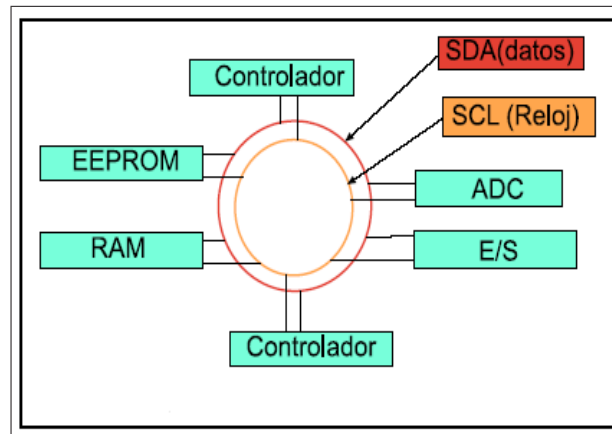


Figura 3.11: Configuración típica del ducto I2C

3.4. Módulo de comunicación serie I2C

El ducto I2C es un ducto serie, formado por dos hilos (SDA y SCL) mas la línea de tierra, en el que pueden conectarse varios dispositivos mediante una topología sencilla como la que se muestra en la figura 3.11.

La línea SDA (Serial Data) es la línea para la transferencia de datos serie, mientras que la línea SCL (Serial Clock) es la línea de reloj que se utiliza para la sincronización de datos. Estas líneas son de drenador o de colector abierto y deben conectarse a VCC a través de una resistencia externa de pull-up, formando una estructura de AND cableada, como puede verse en la figura 3.12 de tal manera que dependiendo del estado del transistor de salida de cada dispositivo pueden ocurrir alguno de los siguientes casos:

- - Que el transistor esté saturado, lo que provocará un nivel bajo en la línea correspondiente, independientemente del estado de los otros

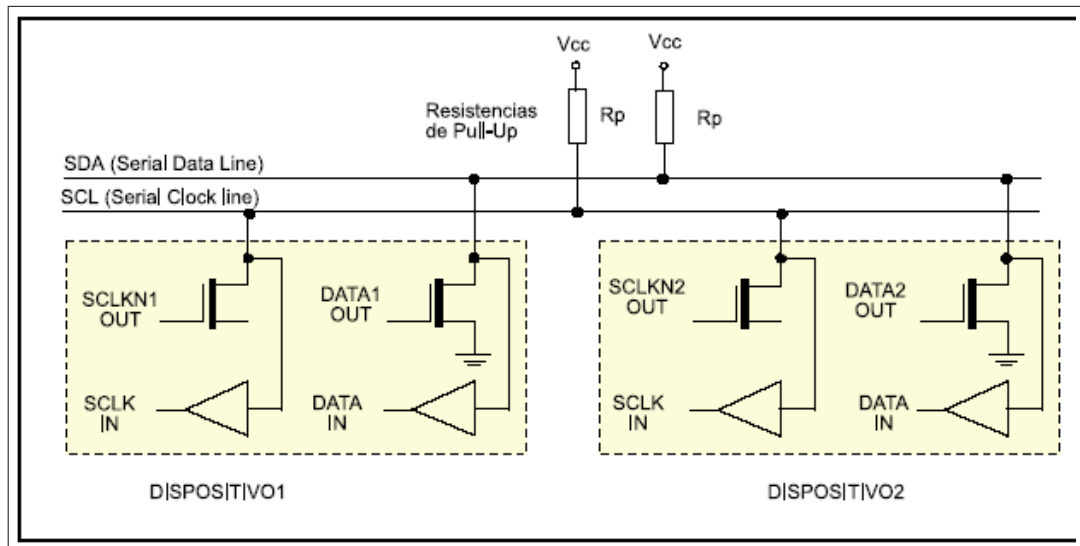


Figura 3.12: Etapa de salida de los dispositivos I2C

transistores. Indicando en este caso que el ducto está ocupado.

- - Que el transistor esté en corte, por lo tanto está en estado de alta impedancia, es decir, el estado de la línea depende de los otros transistores. En estas condiciones la línea correspondiente estará a nivel alto a través de la resistencia de pull-up.

Se pueden transferir datos por el ducto a una velocidad máxima de 100 Kbits/seg en el modo estándar (Standard Mode), 400 Kbits en el modo rápido (Fast Mode) y a 3,4Mb/s en el caso de alta velocidad (High-Speed Mode). El número de dispositivos conectados al ducto viene limitado por la capacitancia máxima admitida en el ducto, que es de 400 pF. El valor de R_p depende de la tensión de alimentación y de la capacitancia del ducto y del número de periféricos conectados, los valores típicos están entre 4.7K y 2.2K. Los dispositivos conectados al ducto I2C pueden ser tanto Maestros como Esclavos. El maestro (Master) es siempre el que determina la temporización y la dirección de la transferencia de datos, el maestro es el único que aplica los pulsos de reloj a la línea SCL. Cuando se conectan varios dispositivos maestros a un único ducto I2C la configuración realizada se denomina multimaestro. Un maestro es siempre el dispositivo que inicia la transferencia, genera la señal de reloj y finaliza la transferencia. Mientras que un Esclavo (

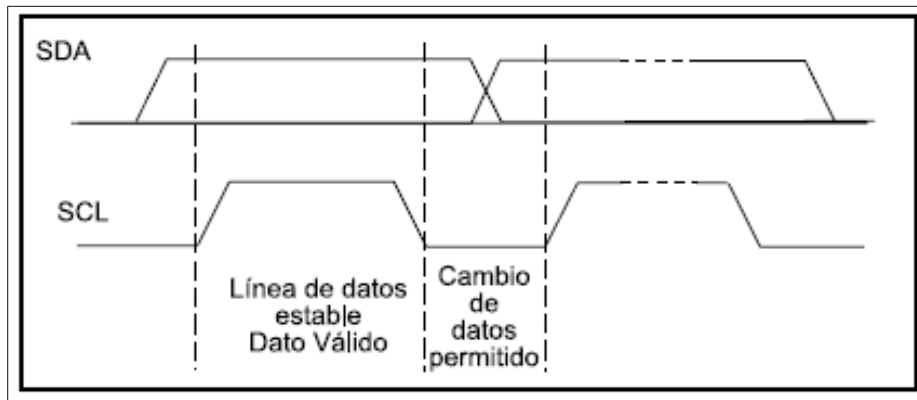


Figura 3.13: Transferencia de un bit por el ducto I2C

Slave) es cualquier circuito integrado conectado al ducto I2C que no es capaz de generar pulsos de reloj. Los circuitos integrados esclavos reciben mandos o datos y transmiten datos bajo las órdenes del maestro, el cual tiene el control de la señal de reloj, por lo que los dispositivos esclavos programables deben ser configurados por el maestro antes de entablar comunicación con ellos.

3.4.1. Transferencia de un bit por la línea SDA

Los datos en la línea SDA deben ser estables durante el periodo ALTO de reloj. La línea de datos SDA sólo puede cambiar cuando la señal de reloj en la línea SCL se encuentre en estado bajo tal y como se muestra en la figura 3.13.

3.4.2. Condiciones de START y STOP

La condición de START es una transición de un nivel alto a un nivel bajo de la línea SDA mientras la línea SCL esta en a nivel alto. Una transición de un nivel bajo a un nivel alto de la línea SDA mientras la línea SCL está a nivel alto, define una condición de STOP. Las condiciones de START y STOP siempre las genera el maestro. El ducto se considera ocupado después de la condición de START y se considera que esta libre de nuevo un tiempo después de una condición de STOP, ver figura 3.14.

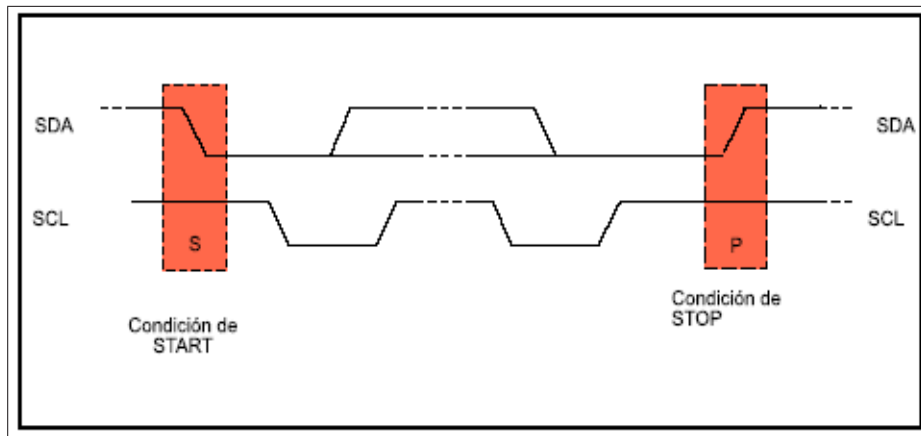


Figura 3.14: Condiciones de START y de STOP

3.4.3. Transferencia de datos

Cada dato que se transmite por la línea SDA debe tener 8 bits y la transmisión comienza por el bit más significativo (MSB). El número de bytes implicados en cada transferencia es indefinido. Cada byte es seguido por un bit de reconocimiento ACK (acknowledgement) en el noveno pulso de reloj. El receptor ejecuta éste reconocimiento poniendo la señal SDA a nivel bajo, tal y como se muestra en la figura 3.15.

Si un dispositivo receptor no puede recibir otro byte por encontrarse realizando alguna otra función, como, por ejemplo, sirviendo a una interrupción, puede mantener a nivel bajo la línea de reloj SCL para hacer que el transmisor pase a un estado de espera. La transferencia de datos continuará cuando el receptor esté preparado para recibir otro byte y deje libre la línea de reloj SCL. Cuando un esclavo receptor no reconoce su propia dirección de esclavo, la línea de datos queda a nivel alto. Entonces el maestro genera una condición de STOP para cortar la transferencia. Si un esclavo receptor reconoce como suya la dirección del esclavo, pero cierto tiempo después no puede recibir mas bytes de datos, el esclavo no genera el bit de ACK del ultimo byte, quedando la línea SDA a nivel alto, entonces el maestro genera una condición de STOP para cortar la transferencia. En el caso de un maestro implicado en una transferencia, éste debe señalar el final de los datos al esclavo transmisor, no generando el bit de ACK del último byte que ha recibido del esclavo. El esclavo transmisor debe dejar libre la línea de datos para permitir que el maestro genere la condición de STOP, tal y como puede verse en la figura

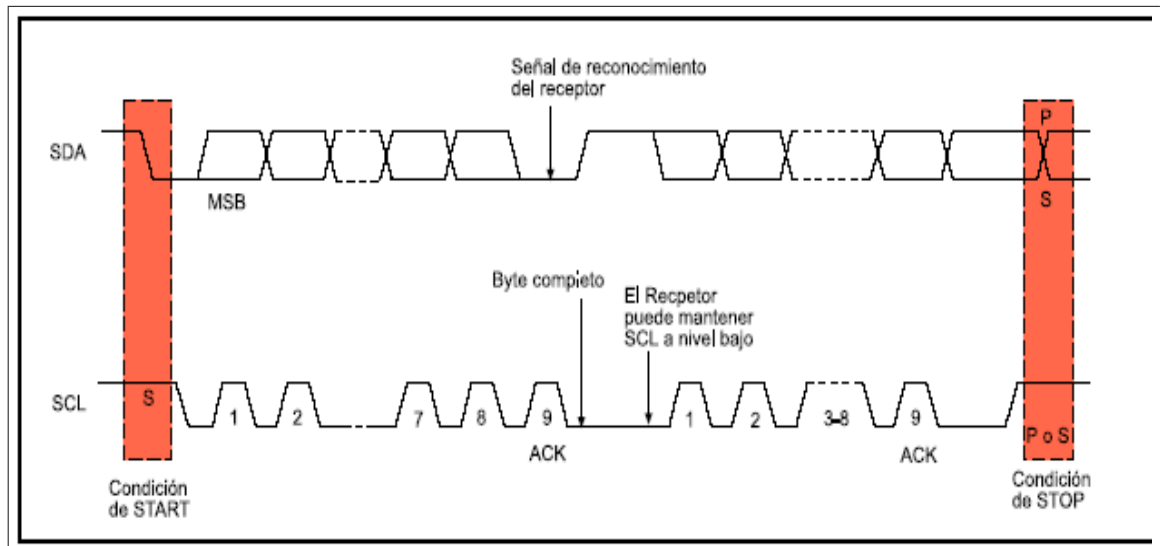


Figura 3.15: Transferencia de datos por el ducto I2C

3.16.

3.4.4. Formatos

Las transferencias de datos siguen el formato mostrado en la figura 3.17, después de la condición de START, se envía la dirección de un esclavo. La dirección tiene 7 bits, el octavo bit es un bit de dirección de datos (R/W), un "0" indica una transmisión (escritura), un "1" indica petición de datos (lectura). La transferencia de datos siempre termina con una condición de STOP generada por el maestro. No obstante, si un maestro aún requiere comunicarse con algún periférico, puede generar otra condición de START y direccionar a otro esclavo sin generar primero una condición de STOP.

3.5. Convertidor de Analógico a Digital

El convertidor AD seleccionado para este diseño es el ADS1110, se describe a continuación:

- -Encapsulado SOT23-6 muy pequeño
- -Amplificador de ganancia programable

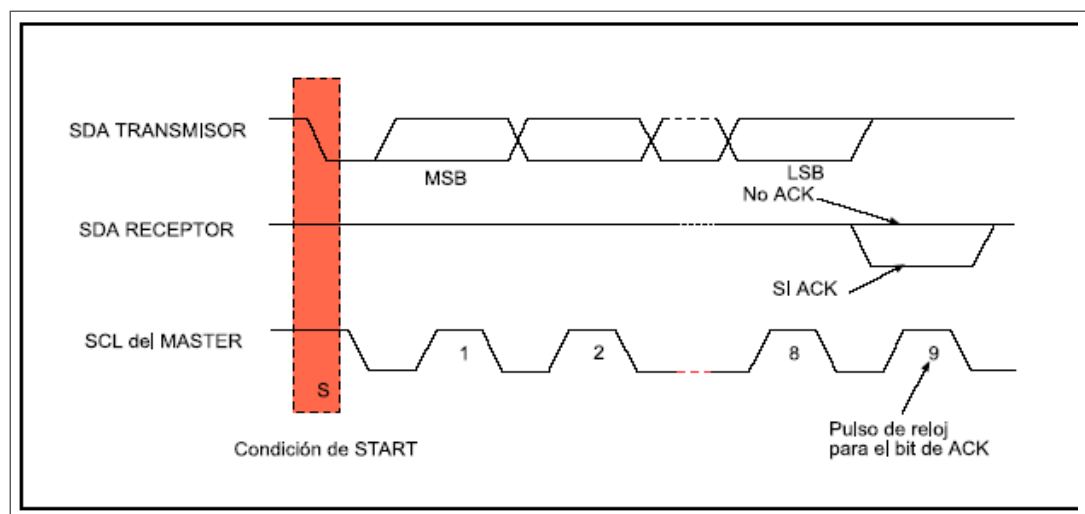


Figura 3.16: Reconocimiento de un byte en el ducto I2C

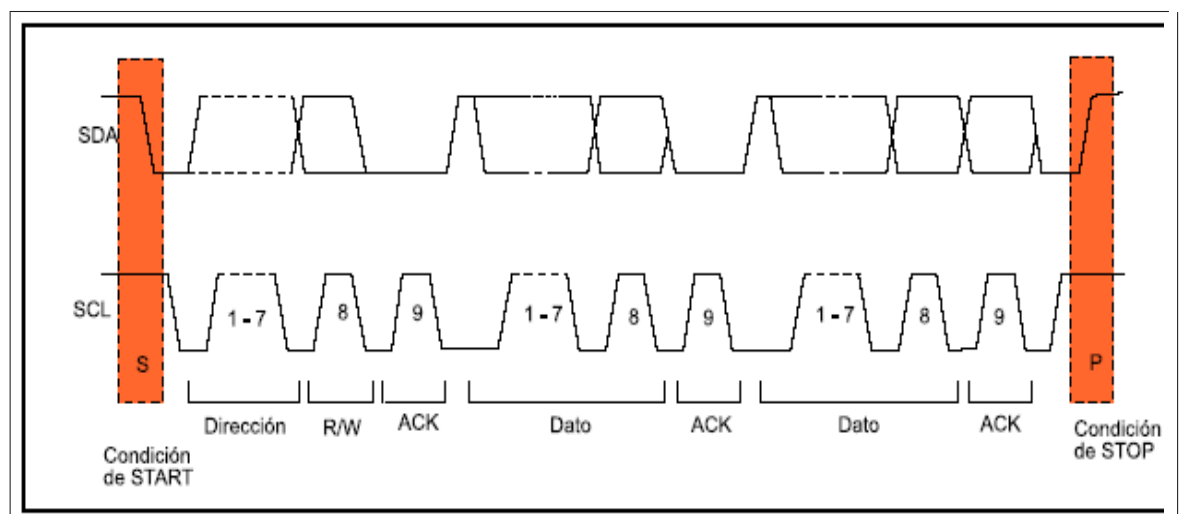


Figura 3.17: Reconocimiento de un byte en el ducto I2C

- -Oscilador interno
- - Resolución de 16 bits sin pérdida de códigos
- -No linealidad Integral máxima de 0.01
- -Auto calibración continua
- -Conversión en un solo ciclo
- -Razón de muestreo programable de 15 a 240 muestras /seg.
- -Interfase I2C con 8 direcciones disponibles
- -Alimentación de 2.7V a 5.5V
- -Bajo consumo de corriente, menor que 250uA

3.5.1. Descripción del ADS1110

El ADS1110 consiste de un núcleo de convertidor A/D delta-sigma, con ganancia ajustable, una referencia de voltaje de 2.048V, Un reloj interno, y una interfase I2C. La figura 3.18 muestra el diagrama a bloques del convertidor, el cual se describe a detalle en los párrafos siguientes.

Funcionalmente el convertidor consiste de un modulador diferencial delta-sigma, a capacitor conmutado, seguido por un filtro digital. El modulador mide la diferencia de voltaje entre las entradas positiva y negativa y lo compara con el voltaje de referencia de 2.048V. El filtro digital recibe un tren de bits de alta velocidad del modulador y saca un código que es un número proporcional al voltaje de entrada.

3.5.2. Referencia de voltaje

La referencia interna de voltaje de 2.048V es la única que puede usarse, ya que no se puede conectar al convertidor una referencia externa. El voltaje de la referencia interna no puede ser medido directamente o usado por circuitos externos. Las especificaciones de la referencia interna, son parte integral de las especificaciones de ganancia y deriva del ADS1110. Las especificaciones de errores de ganancia y deriva del convertidor, reflejan el desempeño de la referencia interna así como el núcleo del convertidor A/D. No hay especificaciones para la referencia de voltaje por separado.

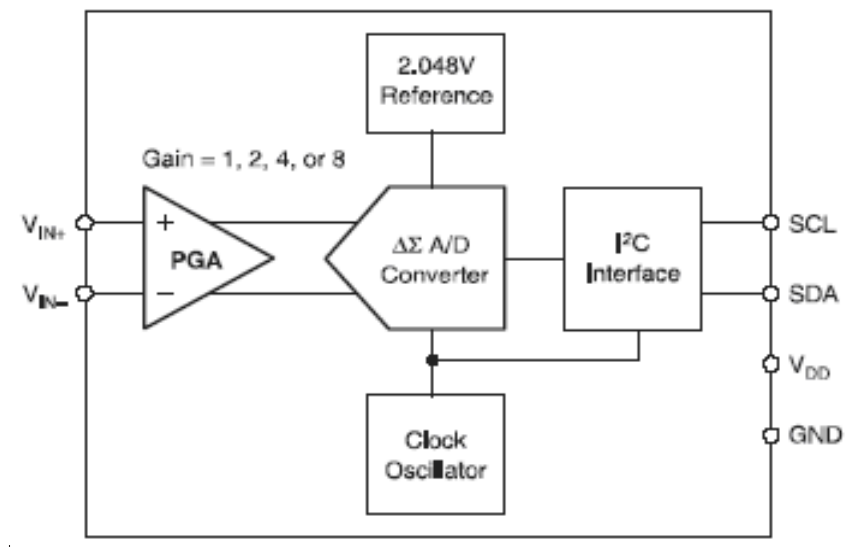


Figura 3.18: Diagrama a bloques del convertidor ADS1110

3.5.3. Reloj interno

El reloj interno del convertidor controla el funcionamiento del modulador y del filtro digital. Para el funcionamiento de estos módulos, no es posible utilizar un reloj externo.

3.5.4. Cálculo del código de salida

El código de salida es un valor escalar, proporcional a la diferencia de voltaje entre las dos entradas analógicas. El código cae dentro de un intervalo finito de valores; éste intervalo depende del número de bits necesarios para representar el código. En el ADS1110, este número de bits depende del número de muestras por segundo, ver figura 3.19.

Para un código mínimo de salida, el ajuste de ganancia del amplificador de ganancia programable (AGP), y los voltajes de las entradas positiva V_{in+} y negativa V_{in-} , el código de salida esta dado por la expresión:

$$\text{Output Code} = -1 * \text{Min Code} * AGP * \frac{(V_{in+}) - (V_{in-})}{2.048V} \quad (3.1)$$

En esta expresión, es importante notar que se utiliza el código mínimo negado. El ADS1110 entrega códigos binarios en formato de complemento a

DATA RATE	NUMBER OF BITS	MINIMUM CODE	MAXIMUM CODE
150PS	18	32768	32767
300PS	16	-16384	16383
600PS	14	-8192	8191
2400PS	12	-2048	2047

Figura 3.19: Tabla de códigos mínimos y máximos

dos, de modo que los valores absolutos del máximo y mínimo no son iguales; El código máximo de n bits es:

$$2^{n-1} - 1 \quad (3.2)$$

mientras que el código mínimo para n bits

$$-1 * 2^{n-1} \quad (3.3)$$

Por ejemplo, la expresión ideal para códigos de salida con una razón de muestreo de 16 muestras por seg, y $AGP = 2$ es:

$$\text{Output Code} = 16384 * 2 * \frac{(V_{in+}) - (V_{in-})}{2.048V} \quad (3.4)$$

3.5.5. Autocalibración

Las expresiones previas para el código de salida del ADS1110 no consideran los errores de ganancia y de desbalance en el modulador. Para compensar estos, el AD1110 incorpora la circuitería de auto calibración. El sistema de auto calibración opera continuamente y no requiere de la intervención del usuario. No hay ajustes que hacer al sistema de autocalibración, ni se requiere alguno. El sistema de autocalibración no puede ser desactivado. Los errores de ganancia y de desbalance considerados en las características eléctricas incluyen los efectos de la calibration.

3.5.6. Modos de operacion

El ADS1110 tiene dos modos de operación, el modo continuo y el modo de conversión sencilla. En el modo continuo, el ADS1110, realiza conversiones

continuamente. Cuando se ha completado una conversión, el resultado es colocado en el registro de salida e inmediatamente comienza una nueva conversión. En el modo de conversión sencilla, el ADS1110 espera hasta que el bit ST/DRDY en el registro de conversión es puesto a 1. Cuando esto sucede, el ADS1110 se energiza y realiza una sola conversión. Cuando se completa la conversión, el ADS1110, pone el resultado en el registro de salida, limpia el bit ST/DRDY y se apaga. Escribir algo al bit ST/DRDY mientras que se está realizando una conversión no tiene efecto. Cuando el convertidor es conmutado de conversión continua a conversión sencilla, este, completa la conversión en curso, restablece el bit ST/DRDY a cero y se apaga.

3.5.7. Interfase I2C

El convertidor ADS1110 se comunica mediante la interfaz I2C (Integrated Circuit). El I2C es una interfaz de drenador abierto que consiste de solo dos líneas (alambres), el cual tiene capacidad para conexión de varios dispositivos esclavos y maestros en un solo ducto. Los dispositivos en el ducto I2C, solo pueden poner las líneas del ducto en nivel bajo conectándolas a tierra; estos no pueden poner las líneas en nivel alto directamente. En vez de eso, las líneas del ducto, están conectadas a VCC por medio de resistencias de pull-up. ADS1110 se distribuye comercialmente con una de 8 direcciones, (E00, a E07), y dado que es un dispositivo esclavo, no puede contender por el ducto I2C, sino que se comunica solo cuando el microcontrolador maestro saca por el ducto la dirección que el convertidor tiene asignada. Solo dos dispositivos pueden comunicarse simultáneamente en el ducto I2C, un maestro y un esclavo, donde el esclavo solo atiende al llamado del maestro, y el maestro en todo momento tiene control de la señal de reloj.

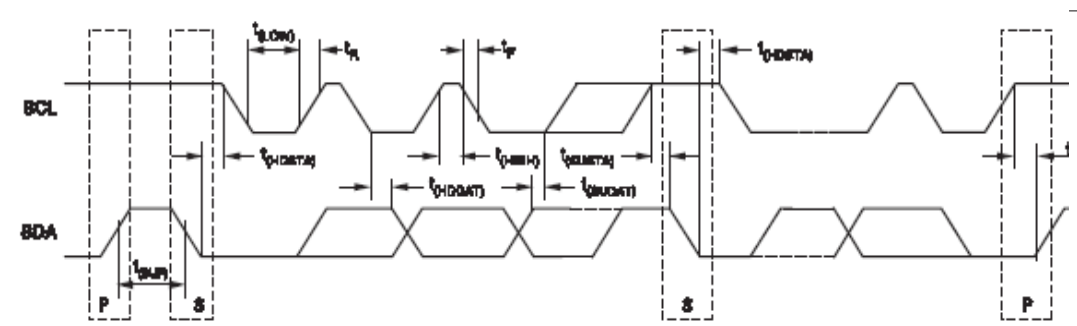


Figura 3.20: Diagrama de tiempos en I2C del convertidor A/D ADS1110

Capítulo 4

Pruebas y Resultados

En este capítulo se presentan las pruebas realizadas y resultados obtenidos en la caracterización tanto del sensor de pH como del acondicionamiento de señal. También se indica el funcionamiento del sistema completo, además se presenta y se explica el funcionamiento del programa de control así como la interfaz grafica de programación y captura de lecturas desarrollada en lenguaje Visual Basic.

Se incluyen también los resultados tabulados de la caracterización del sensor de pH junto con el circuito de acondicionamiento de señal. Las limitaciones en el diseño de un medidor de pH se mencionan en la sección 2.5 del capítulo 2, donde se establece la imposibilidad de medir pH (por el método tradicional), con una precisión mejor que 0.1 mV, por las razones expuestas en el mismo capítulo.

4.1. Descripción del sistema integrado

El equipo de medición de pH puede verse como dos partes separadas, la celda de pH y la unidad de lectura (voltímetro de muy alta impedancia de entrada). La celda de medición de pH se forma cuando los electrodos se introducen en la solución a medir, como lo muestra la figura 4.1.

La celda como su nombre lo indica es en esencia una pila eléctrica, la cual para propósitos prácticos puede representarse como el circuito equivalente de la figura 4.2,

donde el electrodo de medición es la resistencia de 100M ohms, y el de referencia es la resistencia de 3k ohms. Un voltímetro analógico o digital

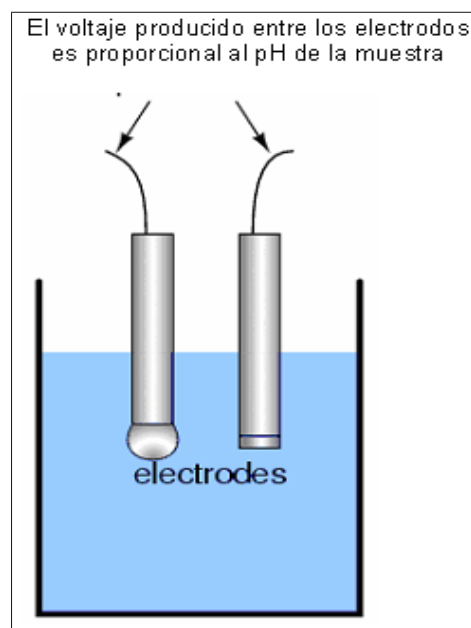


Figura 4.1: Celda de medicion de pH

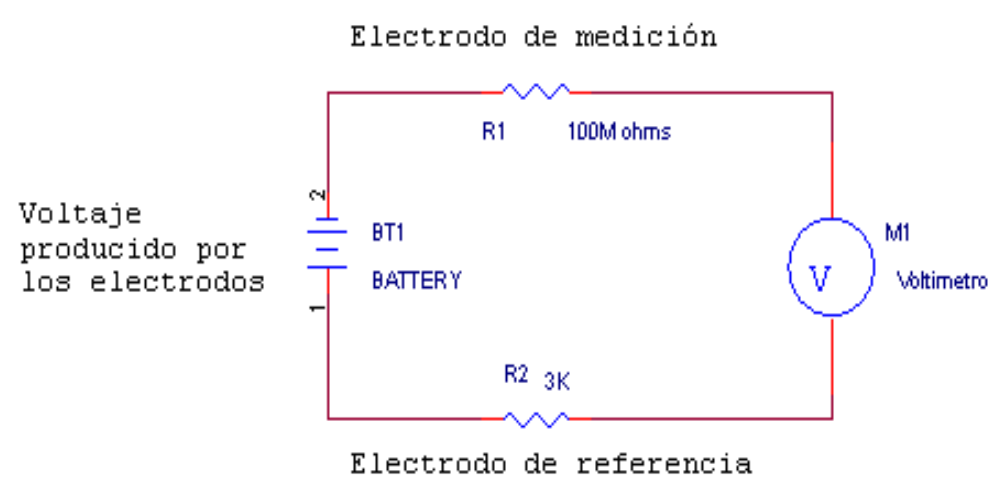


Figura 4.2: Circuito equivalente de la celda de pH

ordinario, tiene una impedancia de entrada demasiado baja para medir el voltaje en un circuito de tan alta resistencia, ya que aún una corriente del orden de 1 pA, produce en el electrodo de medición una caída de voltaje de 0.4 mV, lo cual deteriora seriamente la medición en el voltímetro.

Lo que hace que se dificulte aún más medir el pH, es el hecho de que el voltaje generado por la celda es muy pequeño, en el orden de milivolts, (idealmente 59.16 mV por unidad de pH a temperatura de 25°C). El voltímetro usado para esta tarea, debe tener muy alta sensibilidad, y tener una extremadamente alta impedancia de entrada (al menos unas 100 veces mayor que la del electrodo de medición).

4.1.1. El sensor de pH

El sensor de pH que se eligió para nuestro diseño es mostrado en la figura 4.3

Este sensor es del tipo sensor compuesto (que aloja ambos electrodos en el mismo encapsulado). Como puede verificarse, de los datos del sensor, la precisión es de 0.01 unidades de pH, lo cual traducido a milivolts es $.01\text{pH} \times 59.16\text{mV/pH} = 0.5916\text{ mV}$, que como se verá mas adelante, es una tolerancia mucho más grande que la obtenida en nuestros experimentos preliminares, en un orden aproximado de 10 veces más grande.

4.1.2. Acondicionamiento de señal del sensor de pH

Debido a la extremadamente alta impedancia del sensor de pH (mayor que 100 Mohms), fue necesario hacer una búsqueda entre diferentes tipos de Amplificadores Operacionales, para determinar cual es el que reúne las mejores características, tanto eléctricas como de costo. El resultado de esta búsqueda se muestra en la siguiente tabla.

Uno de los parámetros que a nuestro juicio es de la mayor importancia, es la corriente de bias (I_b), ya que entre menor sea esta, menos se afectará la medición de pH; es decir que en teoría la corriente entre las terminales del sensor de pH debería ser cero (la menor posible), por ejemplo si se fuerza una corriente de 100 pA por una resistencia de 100 Mohms, se tiene un voltaje de 10 mV, el cual es un voltaje no deseado (de error) en la medición de pH. Este error en mV representa el 16.9 por ciento de una unidad de pH, siendo este un error excesivamente grande, ya que los medidores de pH comerciales manejan errores de hasta 0.01 unidades de pH como máximo, lo cual es el 1



Figura 4.3: Sensor de pH

OpAmp	I _b	I _{io}	V _{io}	aV _{io}	I _s	V _s	Pr
AD549L	60fA	20fA	0.3mV	10uV/C	0.7 mA	D	27.36
AD549j	250fA	50fA	1mV	20uV/C	0.7 mA	D	15.86
INA116	3fA		2mV		1.4 mA	D	8.40
AD795	1pA		500uV	3uV/C	1.5 mA	D	3.52
LF356	30pA	3pA					1.15
TLO82BC	200pA	200pA	3mV	18uV/C	1.4 mA	D	0.49
LMC6041	4pA	2pA	3mV	1.3uV/C	43 uA	S	2.08
LMC6081	4pA	2pA	350uV	1uV/C	750 uA	S	2.73
OPA297	100pA	20pA	50uV	.1uV/C	625 uA	D	5.28
OPA129	30fA	30fA	2mV	10uV/C	1.2 mA	D	7.87
OP90	15nA	3nA	150uV		20uA	D	3.67
OPA2111	4pA	3pA	750uV		7mA	D	12.83
CA3130	50pA	30pA	15mV	10uV/C	3mA	D	0.81
OPA734	200pA	300pA	5uV	.05uV/C	750uA	D	2.80

Tabla 4.1: Comparacion entre diferentes Opamps.

por ciento de una unidad de pH, esto considerando el instrumento calibrado a 25°C con una pendiente de 59.16 mv/pH. Es por eso que debe elegirse una corriente de bias, lo mas pequeña posible, para que el error ocasionado por esta corriente sea lo mas pequeño posible. Otros parámetros importantes son la corriente de desbalance (I_{io}) de entrada, el voltaje de desbalance (V_{io}) y la deriva de dicho voltaje con la temperatura (aV_{io}). Dado que el consumo de corriente es un factor de suma importancia, debemos elegir además un opamp que tenga muy bajo consumo (I_s) y que pueda alimentarse con + 3.3 V, lo cual nos ha llevado a elegir el LMC6041, que además es de muy bajo costo. Se ha optado por la configuración "seguidor de voltaje" para el circuito de entrada, ya que esta configuración es la que presenta mayor impedancia de entrada, ver figura 4.4

Caracterización del sensor de pH

Para continuar con el diseño de una forma segura se hicieron pruebas al circuito seguidor de voltaje junto con el electrodo de pH para obtener una respuesta preliminar, ver figura 4.5

Para la obtención de los datos de la figura 4.5 se utilizó el sistema de desarrollo ICD de microchip, y el ambiente integrado de desarrollo MPLAB, el cual cuenta con el microcontrolador PIC16F877, mismo que se programó para

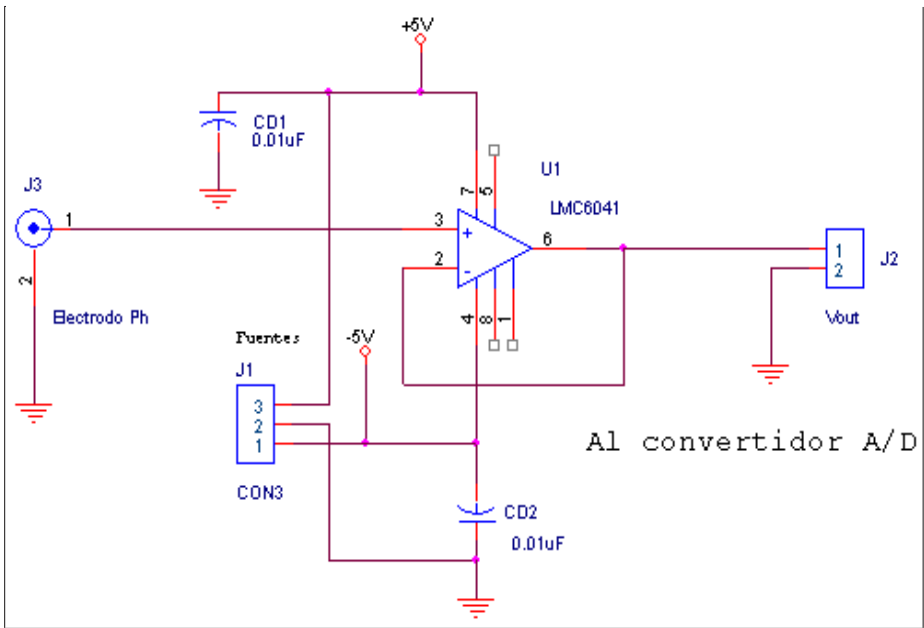


Figura 4.4: seguidor de voltaje para pH

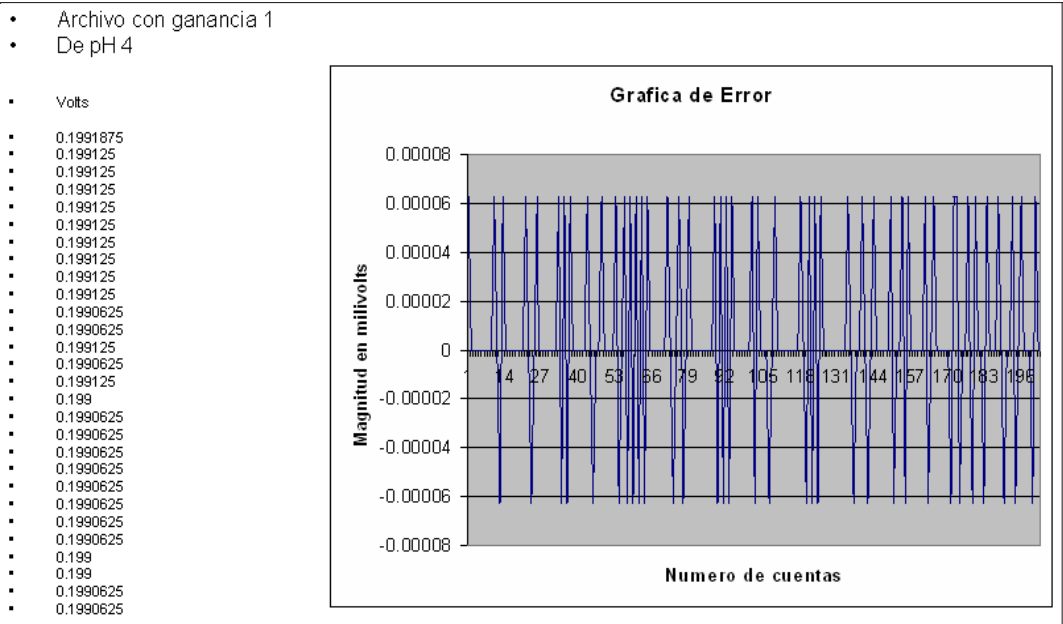


Figura 4.5: Respuesta preliminar

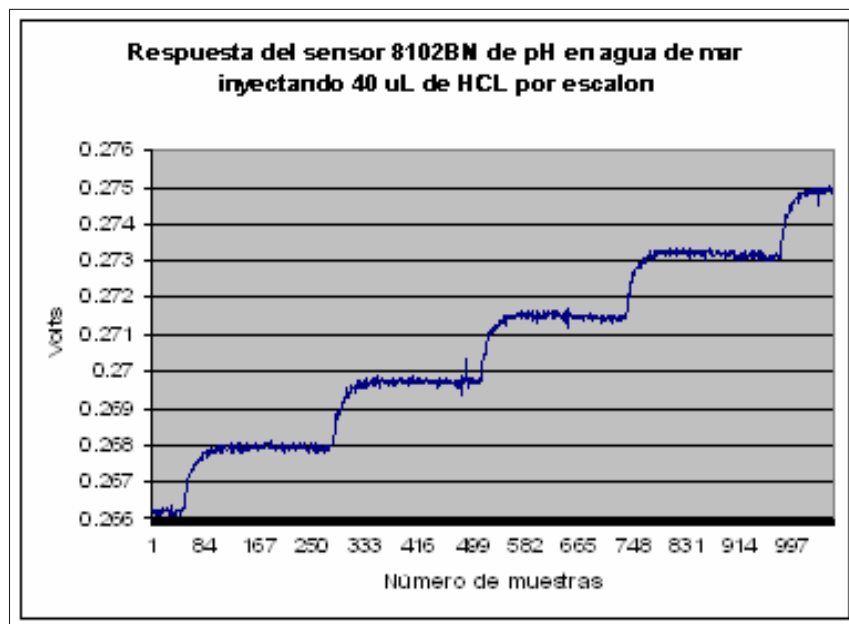


Figura 4.6: Barrido de pH inyectando 40 uL de HCL por escalon

la utilización del puerto serie (USART) para la recuperación de las lecturas, así como el puerto I2C para programar y controlar las lecturas del convertidor de analógico a digital ADS1110. Los resultados se obtuvieron utilizando una muestra buffer de pH 4.0 y el valor del voltaje obtenido está muy cerca del valor esperado, que para un medidor de pH calibrado a 25°C sería de $59.16 \text{ mV} \times 3 = 177.48 \text{ mV}$, considerando que nuestro medidor de pH no ha sido calibrado. No obstante podemos notar aquí algo muy importante, que es la estabilidad de la lectura, donde el error máximo obtenido es de solo $\pm 62.5 \text{ microVolts}$, lo cual equivale a 15 bits de resolución con una referencia de 2.048 V.

Para la caracterización del sensor y conocer su rapidez de respuesta, se empleó una muestra de 100 ml de agua de mar, a la cual se le adicionó ácido clorhídrico (HCl) en cantidades de 40 ul por cada barrido de 255 muestras, ver figura 4.6. La inyección de ácido clorhídrico se realizó utilizando una jeringa electrónica de precisión, la cual se controla por el puerto serie de un microcontrolador esclavo. Para la realización de esta gráfica fue necesario utilizar dos computadoras tipo PC, dos programas en lenguaje ensamblador, (uno para el microcontrolador esclavo y el otro para el microcontrolador maestro),

además de un programa de interfaz gráfica para recuperar las lecturas a un archivo en la PC. El programa esclavo se ejecuta desde el ambiente MPLAB, el cual controla un sistema de desarrollo para el microcontrolador PIC16F877. Al ejecutar este programa, se inicializa y espera recibir un mando por I2C, lo cual es detectado mediante una interrupción, si el dato recibido es la dirección del esclavo, el programa no hace nada y sigue en espera de un mando, si recibe un segundo byte después de la dirección, atiende la interrupción y salta a un menú donde identifica el mando, si es alguno de los mandos del menú salta a la rutina correspondiente. Si el mando no es identificado no hace nada y se regresa a la rutina de espera. Los mandos que acepta dentro del menú son:

- **(H)** salta a la rutina JerHome, para regresar la jeringa a la posición de home.
- **(Y)** salta a la rutina llenaJer, para llenar la jeringa
- **(I)** salta a la rutina Inyecta40, para inyectar 40 ul
- **(i)** salta a la rutina Inyecta5, para inyectar 5 ul

Cada una de estas rutinas contiene una secuencia de mandos que se le transmiten a la jeringa por el puerto serie del microcontrolador esclavo. Una vez ejecutada la secuencia de mandos de la jeringa, el programa se regresa a la rutina de espera, hasta que nuevamente el microcontrolador maestro transmite un nuevo mando por I2C. En otra PC se corre otra copia del ambiente integrado MPLAB para controlar el sistema de desarrollo para el microcontrolador maestro. Este microcontrolador es el que lleva el control de toda la secuencia de eventos, se utiliza el puerto I2C para darle ordenes al microcontrolador esclavo, el puerto serie para transmitir las lecturas de pH hacia la PC para ser guardadas en un archivo, mediante la interfaz gráfica en Visual Basic, y se utiliza un retardo de un segundo, para que una vez que se ha inyectado la muestra de agua salada, se tome una lectura cada segundo hasta completar 255 lecturas (un barrido), ver figura 4.7 y entonces transmite nuevamente el mando de inyectar. Esta secuencia sigue hasta que el experimento es interrumpido por el operador. Las lecturas son tomadas por el microcontrolador maestro, al cual está conectado un convertidor A/D de 16 bits ADS1110, por I2C, que a su vez recibe la señal del sensor de pH a través del circuito de acondicionamiento de señal.

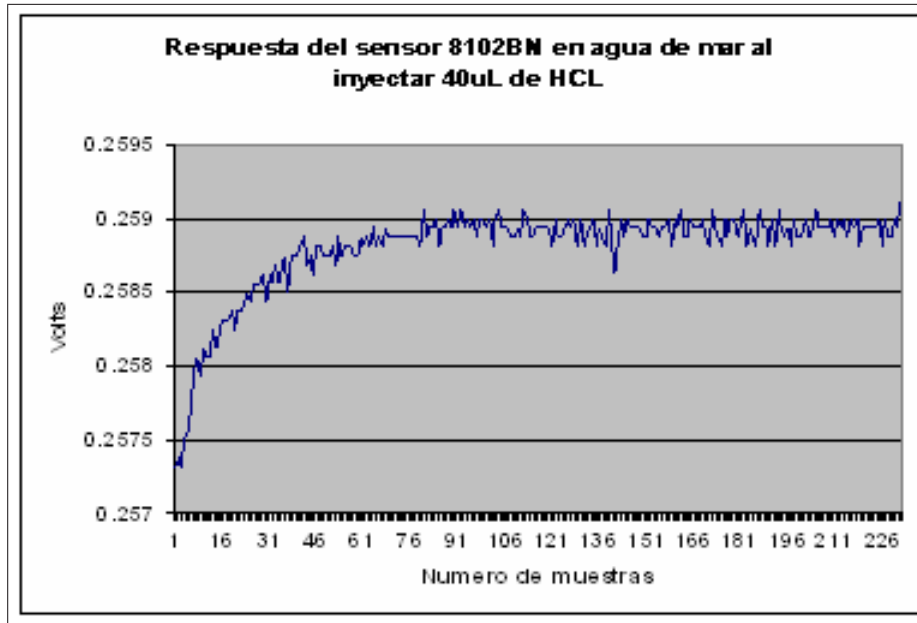


Figura 4.7: Barrido de 255 muestras tomadas durante 4.25 minutos

4.1.3. Circuito completo de acondicionamiento

Debido a que el convertidor de analógico a digital no acepta señales negativas (con respecto a tierra) en ninguna de sus entradas, fue necesario diseñar un circuito cambiador de nivel, el cual consiste de un circuito sumador no inversor de ganancia unitaria (U2), que tiene dos señales de entrada, las cuales son, la señal de pH, y un voltaje de referencia de 1.000 V, que se suman para que a la salida de U2, la señal aparezca como el voltaje de pH montado sobre un nivel de CD de 1.000 V, ver figura 4.8.

El funcionamiento de este circuito sumador no inversor de ganancia unitaria está determinado por las siguientes ecuaciones.

$$V_o = \left(\frac{V_{pH} + V_{ref}}{2} \right) * \left(1 + \frac{R_f}{R_i} \right) \quad (4.1)$$

Donde podemos ver que si:

$$R_f = R_i \quad (4.2)$$

Entonces, la ecuación 4.1 se reduce a:

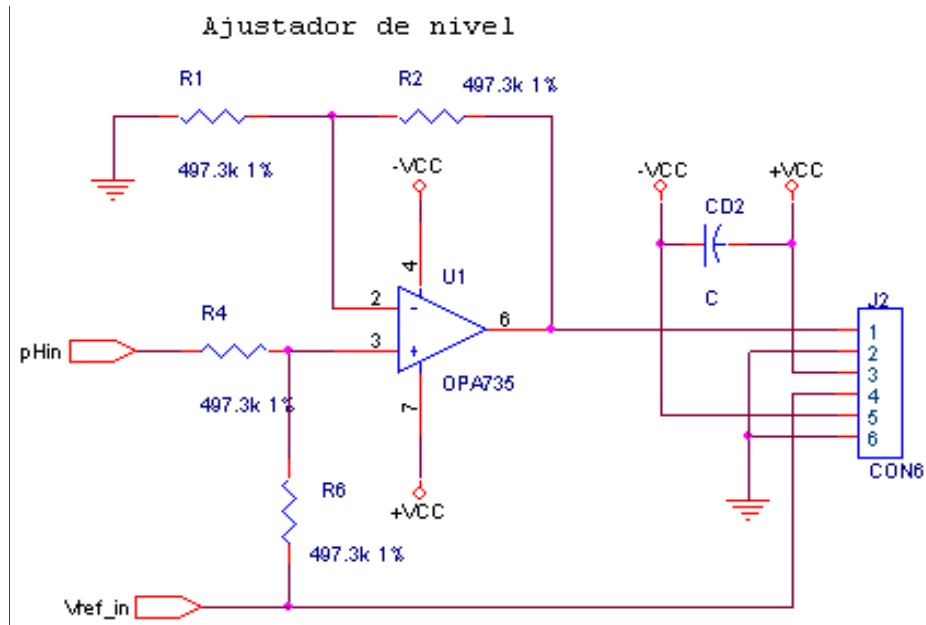


Figura 4.8: Circuito cambiador de nivel

$$V_o = V_{pH} + V_{ref} \quad (4.3)$$

El cual es el comportamiento deseado, ya que la salida de este circuito debe ser solo la suma de los voltajes de entrada.

El circuito U3, figura 4.9 es una referencia de voltaje de 2.048 V, el cual se eligió por su estabilidad que es de 3ppm/°C, ya que la dependencia de la temperatura es casi nula en el voltaje de referencia. El pot R8 sirve para ajustar el voltaje de referencia a 1.000 V y el capacitor C5, para filtrar el ruido y hacer mas estable el voltaje de referencia. El voltaje de referencia se aplica también a la entrada negativa del convertidor A/D.

El diagrama esquemático completo del acondicionamiento de señal de pH se muestra en la figura 4.10

4.1.4. Diseño de la unidad de control

El circuito esquemático de la unidad de control (microcomputadora), se muestra en la figura 4.11.

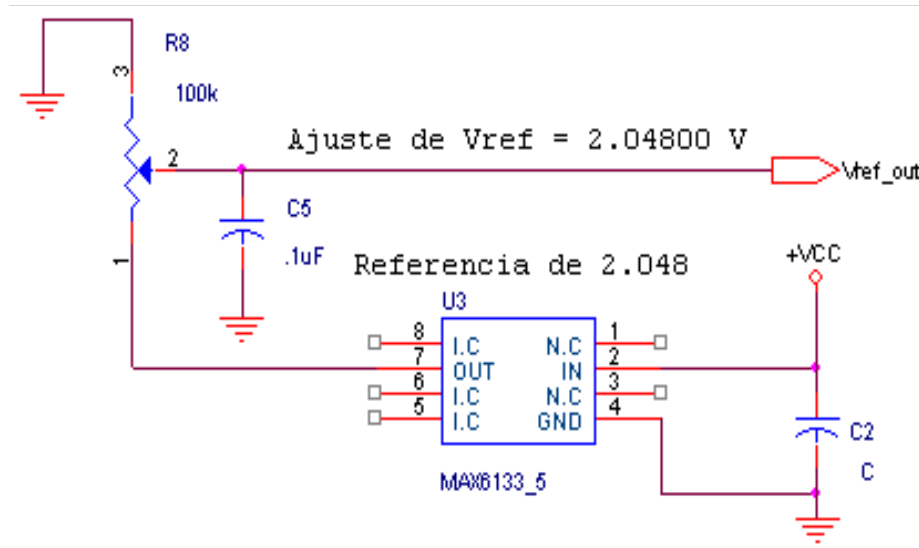


Figura 4.9: Referencia de voltaje de alta precisión

Las secciones principales que componen esta figura son las siguientes:

- -El microcontrolador PIC16F876
- -Convertidor de Analógico a Digital ADS1110
- -El circuito de comunicación serie RS232, el max3221
- -Fuente de poder, compuesta por un regulador de voltaje ajustable ICL7663, que ajusta el voltaje VCC a + 3.3 V y de un inversor de voltaje el cual recibe + 3.3 V y entrega a su salida - 3.3 V.

4.1.5. Diseño de los circuitos impresos

El diseño del esquemático se hizo en dos partes, el acondicionamiento de la señal de pH, ver figura 4.10 y la microcomputadora, ver figura 4.11. Para el diseño de los esquemáticos se ha utilizado el Orcad Capture 9.0.

Para el diseño de las placas de circuito impreso se utilizó el Orcad Layout 9.0.



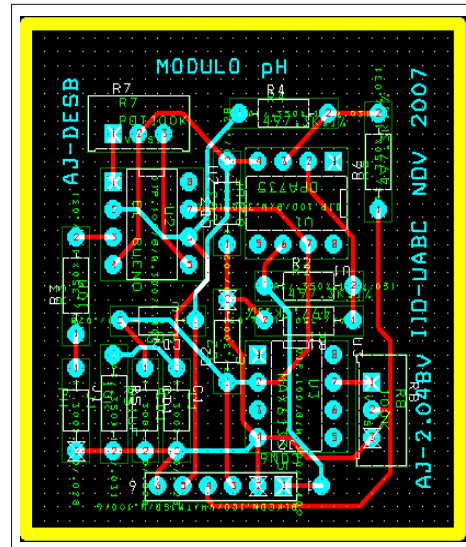


Figura 4.12: Circuito impreso de acondicionamiento de pH

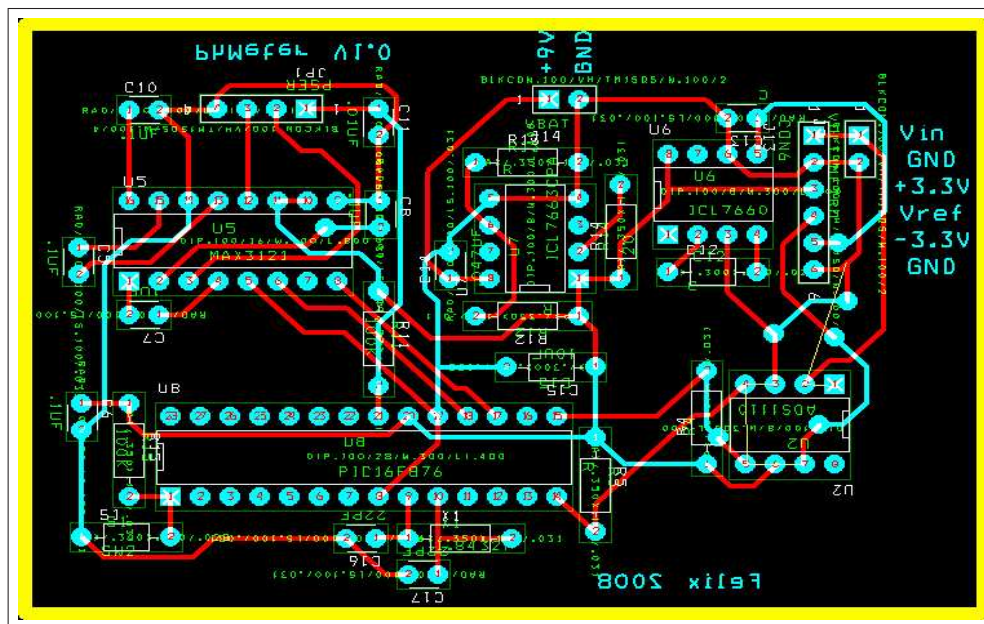


Figura 4.13: Circuito impreso de la microcomputadora

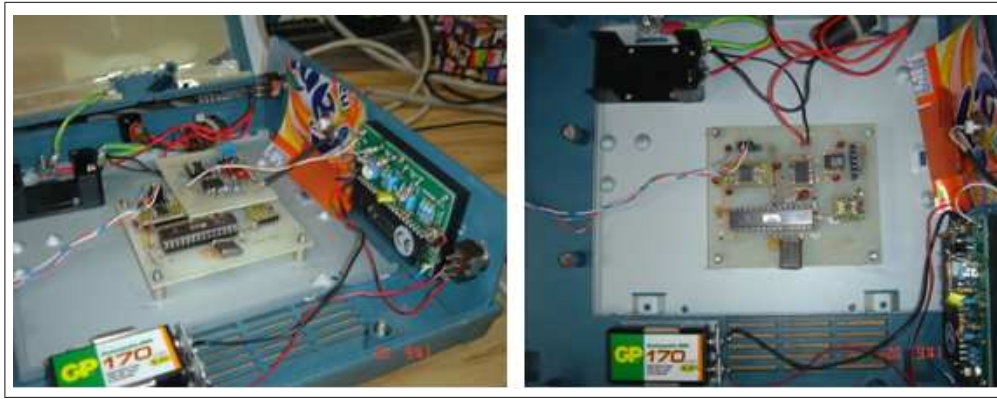


Figura 4.14: Registrador de pH ensamblado

4.1.6. Ensamble del registrador de pH

Para el ensamble del registrador de pH se utilizó un gabinete de un multímetro obsoleto, quedando como se muestra en la figura 4.14. La electrónica ha sido diseñada para que pueda funcionar con una batería de 9 volts, además de poder alimentarse con una fuente externa. A la salida de pH (en milivolts), se le ha conectado un voltímetro de alta impedancia de entrada de 41/2 dígitos, ajustado para medir en una escala de 0 a 2 volts, de forma que pueda leer perfectamente la escala de pH que va desde - 414.12 mV hasta + 414.12 mV.

La figura 4.15, muestra el registrador de pH tomando muestras y desplegándolas en el programa de interfaz de programación y recuperación de lecturas. Para esta operación, el registrador de pH debe conectarse al puerto serie de una PC, y el programa de interfaz debe estar ejecutándose. El programa de interfaz se explicará en la sección correspondiente.

4.1.7. Programa en lenguaje ensamblador

El listado del programa en lenguaje ensamblador puede consultarse en el apéndice D. En esta sección solo se explica su funcionamiento mediante un diagrama de flujo, ver figura 4.16

Cuando se energiza el Registrador de pH, el programa se ejecuta, y realiza las siguientes funciones:

- - Inicializa variables, interrupciones, puertos y periféricos

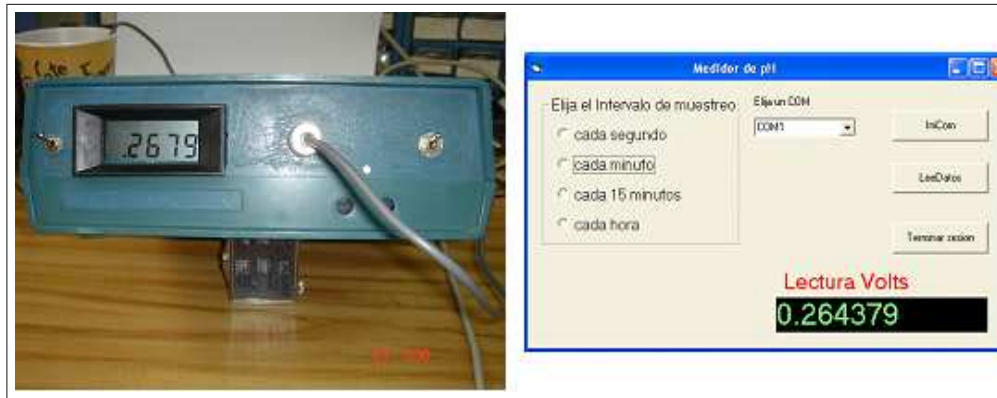


Figura 4.15: Registrador de pH muestreando

- - Carga los registros del Timer1 para que rebose cada segundo (opción por defecto).
- - Entra a la rutina principal, donde primero verifica la variable ByteRecibido, por si se ha recibido algo por el puerto serie. Si se ha recibido un byte salta a la rutina **menuCom**, donde se identifica el mando y si este es reconocido, se actualizan los registros del Timer1 con los nuevos valores y limpia el bit ByteRecibido.
- - Entra a lazo de espera hasta que rebose el Timer1 para realizar la siguiente lectura.
- - Cuando reboza el Timer1, salta a la rutina **Lee**, donde se toma una lectura de pH por medio del convertidor A/D, el cual se comunica por el ducto I2C.
- - Los dos bytes de la lectura se transmiten por el puerto serie, y cuando se termina de transmitir, se regresa a tomar una nueva lectura.

En el programa se utiliza la interrupción de la USART, (PIE1,5), de manera que cuando ocurre una interrupción, se pone la bandera PIR1,5, la cual debe ser limpiada por software cuando se atiende la interrupción. Las interrupciones son habilitadas en la rutina **HabilitaInt**, y son deshabilitadas en la rutina **DeshabilitaInt**. La interrupción solo ocurre cuando el Registrador de pH recibe un byte, claro que para esto el cable de comunicación debe estar conectado, pero el cable puede quitarse y ponerse en cualquier

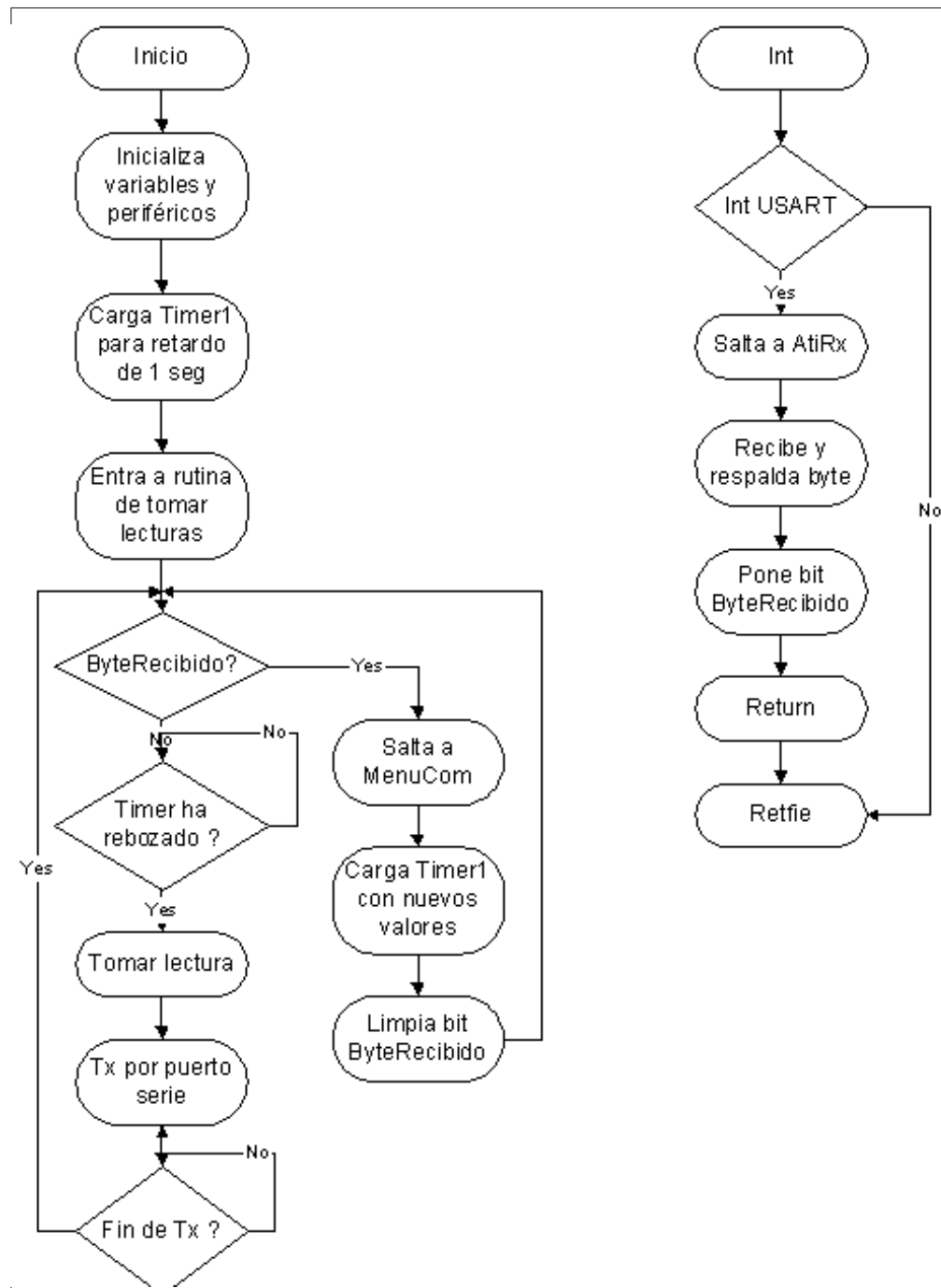


Figura 4.16: Diagrama de flujo del programa de control

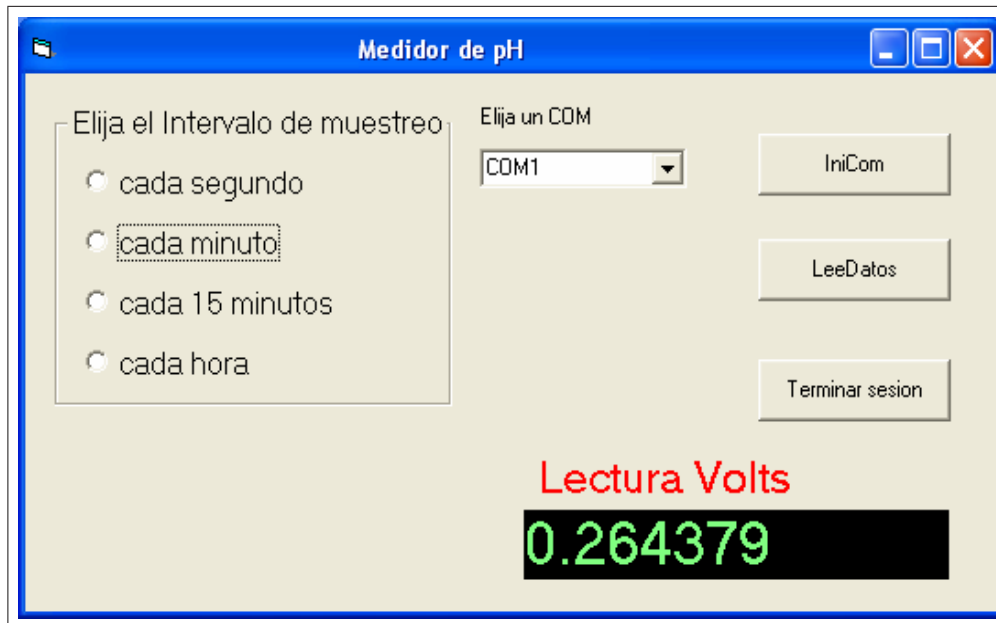


Figura 4.17: Interfaz de programación y recuperación de lecturas de registrador de Ph.

momento sin que esto afecte el funcionamiento del Registrador.

Cuando se recibe la interrupción, ésta es atendida y se pone el bit ByteRecibido, el cual se verifica en el lazo principal, donde permanece el programa tomando muestras.

Dentro del lazo principal cuando se prueba si $\text{ByteRecibido} = 1$, el programa salta a la rutina `menuCom`, donde se verifica el byte recibido, y si este es un mando valido, se actualiza el `Timer1` con los nuevos valores, caso contrario se regresa a la rutina principal a seguir tomando lecturas.

El bit `ByteRecibido`, es puesto dentro de la rutina de atención a la interrupción, y es limpiado dentro de la rutina `menuCom` antes de salir de la misma, una vez que el mando ha sido ejecutado.

4.1.8. Interfaz Gráfica de programación y captura de muestras

El programa de interfaz gráfica fué desarrollado en lenguaje Visual Basic, y a continuación se explica cada uno de sus mandos, ver figura 4.17

- - Primero debe elegirse un puerto serie, si el puerto no es elegido y abierto, los demás mandos no funcionan.
- - Se elige el intervalo de muestreo (la opción por defecto es cada segundo).

Cuando se oprime el botón **LeeDatos** ocurre la siguiente secuencia:

- - Se abre una ventana donde se le pide al usuario crear un archivo nuevo donde respaldar muestras.
- - El programa de interfaz mantiene comunicación continua con el Registrador de pH para recuperar las lecturas y guardarlas en el archivo recién abierto.
- - Cuando una lectura es recuperada, esta es desplegada en la ventana Lectura Volts, y es actualizada según el intervalo de muestreo.
- - Cuando se desea terminar la sesión, se oprime el botón "Terminar Sesión", o puede hacerse clic con el ratón en la esquina superior derecha, con lo cual el programa finaliza todos los eventos y cierra todos los archivos sobre los que tiene control.

El intervalo de muestreo puede ser cambiado cuando se desee, pero debe tenerse en cuenta que el cambio no tendrá efecto hasta que se tome la siguiente lectura, en el tiempo del intervalo anterior, es decir que si estamos muestreando cada 15 minutos, y deseamos cambiar el intervalo a cada minuto, debemos esperar lo que tarde en tomar la siguiente lectura de cada 15 minutos, y una vez tomada dicha lectura, continuará tomando lecturas en el nuevo intervalo de muestreo.

4.1.9. Herramientas de desarrollo utilizadas

- - Ambiente grafico de programación de microcontroladores MPLAB IDE.
- - Sistema de desarrollo para microcontroladores PIC16F87X
- - Ambiente integrado de desarrollo para programación en lenguaje Visual Basic 6.0

- - Programa para diseño de esquemáticos electrónicos Orcad Capture 9.0
- - Programa para diseño de circuitos impreso Orcad Layout 9.0

Capítulo 5

Conclusiones Generales

5.1. Conclusiones

En este trabajo, se ha diseñado y construido un registrador de pH con calidad para ser usado en mediciones de laboratorio. El presente diseño iguala en precisión a los mejores medidores de pH que existen en el mercado en la actualidad, tomando en cuenta las consideraciones que limitan la posibilidad de obtener una mejor calidad en la medición, que son la precisión del sensor y la incertidumbre de los buffers de calibración.

El diseño de la electrónica, en general permite obtener mediciones de precisión de hasta $\pm 62.5 \mu\text{V}$, que es la que se obtiene con un convertidor A/D de 16 bits con voltaje de referencia de 2.028 V, por lo que la electrónica del voltímetro, excede en precisión a la que puede tenerse en la medición de pH.

Donde se ha tenido especial cuidado es en el acondicionamiento de señal del sensor de pH, ya que debido a la extremadamente alta resistencia interna del electrodo de medición, este es muy susceptible al ruido de las líneas de AC, lo cual se debe a que el voltaje producido por la celda de pH es muy bajo (en el orden de mV), y el ruido comparado con la señal es demasiado grande, es decir la SNR (relación señal a ruido) es muy baja.

Se ha procurado utilizar componentes electrónicos del mas bajo consumo de corriente, así como los de reciente aparición en el mercado, tales como el convertidor A/D ADS1110, que es de solo 6 patillas en encapsulado SOT23-6 de 3mm x 2.75mm, y soporta el protocolo I2C, el MAX6133, que es una referencia de voltaje externa de y alta estabilidad (3ppm/°C), solo por mencionar

algunos.

El microcontrolador utilizado se eligió principalmente por tres razones, bajo consumo de corriente, bajo costo, facilidad de programación (solo 35 instrucciones), aunado a estas, la de encontrarlo en diferentes encapsulados, incluyendo montaje de superficie (SMD).

Para verificar el desempeño total del sistema se construyó un prototipo, el cual requirió el diseño de 2 placas de circuito impreso (PCB) , una de las cuales contiene el circuito de acondicionamiento de señal, mientras que la otra contiene las fuentes de voltaje, convertidor A/D, interfaz de comunicación serie RS-232, y el microcontrolador. El programa de control del microcontrolador se explica en el capítulo 4 y se incluye en el apéndice 4 para su consulta.

Para la programación y recuperación de muestras del registrador de pH se diseño un programa de interfaz gráfica en lenguaje Visual Basic, el cual permite seleccionar y abrir un puerto de comunicación serie, programar uno de cuatro intervalos de muestreo diferentes, abrir un archivo para guardar las muestras y terminar el experimento salvando el archivo.

5.2. Aportaciones

Entre las principales aportaciones de éste trabajo se pueden mencionar:

- Documentación de la metodología y consideraciones para el diseño de equipo de medición de pH
- Construcción del prototipo de un Registrador de pH.
- Aplicación de un método para la caracterización de los electrodos de pH mediante la ayuda de instrumentos controlados por medio de una computadora personal.
- Desarrollo de una interfaz gráfica para la programación del registrador de pH y la recuperación de muestras.
- Poner de manifiesto que existe la capacidad para desarrollar tecnología propia y contribuir a la no dependencia tecnológica al aplicar la ingeniería electrónica en el diseño de instrumentación versátil.

5.3. Trabajo a futuro

La medición y monitoreo de pH se da en infinidad de aplicaciones, entre las más importantes se encuentran la industria alimentaria, el tratamiento de aguas residuales, el monitoreo ambiental, la calidad del agua, etc. Sin embargo por la investigación realizada hemos observado que se reportan resultados en las mediciones de pH, cuya precisión excede con mucho la precisión que reportan los fabricantes para los sensores y electrodos de pH, (máxima de 0.01 pH) y aún para los buffers de calibración, (.005 pH), lo cual da una indicación de que las mediciones no se realizan con el cuidado necesario y que no se toma en cuenta el análisis de las fuentes de error, por lo cual ésta es una línea que nos parece importante continuar investigando.

Recientemente han comenzado a desarrollarse sensores de pH de estado sólido, mismos que se conocen como IsFet, los cuales han estado dando resultados prometedores. Algunas de las ventajas que se espera explotar son principalmente su baja dependencia con la temperatura, y su inmunidad al ruido, y aunque esta tecnología está en etapa de desarrollo, se espera que en un corto tiempo supere al sensor tradicional de pH. Nuestra intención es la de continuar mejorando el diseño actual, y de ser posible mejorarlo con el electrodo de estado sólido, y continuar con el desarrollo de instrumentación electrónica.

[1].[2].[3].[4].[5]. [6].[7].[8].[9].[10].

Bibliografía

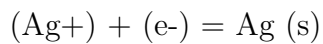
- [1] Walt Kester. *System Applications Guide*. Analog Devices, Inc, 1993.
- [2] Daniel H. Sheinhold. *Nonlinear Circuits Handbook*. Analog Devices, Inc, 1976.
- [3] Weiheim. *pH Measurement, Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. 1991.
- [4] Jacob Fraden. *Aip Handbook of Modern Sensors, Physics, Design and Applications*. Modern Instrumentation and Measurement in Physics and Engineering. American Institute of Physics, 335 East 45th Street, New York, NY 10017-3483, 1993.
- [5] Walt Kester. *Practical Design Techniques for Sensor Signal Conditioning*. Analog Devices, Inc, 1999.
- [6] Microchip Technology Inc. *Picmicro™ MidRange MCU Family Reference Manual*. 2002. DS33023A.
- [7] Microchip Technology Inc. *28/40-pin 8-bit CMOS FLASH Microcontrollers*. 2001. DS30292C.
- [8] Texas Instruments Incorporated. *16-Bit ANALOG-TO-DIGITAL CONVERTER with Onboard Reference*. Nov 2003.
- [9] Galster y Helmuth. *pH Measurement, Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. VCH, Suite 909,220 East 23rd Street, New York. NY 10010-4606 USA, 1991.

- [10] Martin Hernandez Ayon. Desarrollo de un sistema automatico, sencillo y preciso de medicion de co2 total, alcalinidad y ph. Master's thesis, Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autonoma de Baja California, Km 103, Carretera Tij, Ensenada, Agosto 1995.

Apéndice A

A.1. POTENCIALES DEL ELECTRODO DE PLATA/CLORURO DE PLATA.

Considerar un trozo de alambre de plata en contacto con una solución de iones de plata, en contacto con iones procedentes de una sal de plata soluble, como el nitrato de plata. La media reacción es:



El potencial del electrodo E esta dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 - \frac{2.03RT}{nF} \log_{10} \frac{1}{[Ag^+]} \quad (A.1)$$

Donde:

- E = potencial (en milivolts) entre ambos electrodos
- E₀ = potencial Standard del ion
- R = constante universal de los gases (en Joules/mol-Kelvin)
- T = temperatura absoluta (en Kelvin)
- n = carga del ion
- F = Constante de Faraday (en Coulombs/mol)

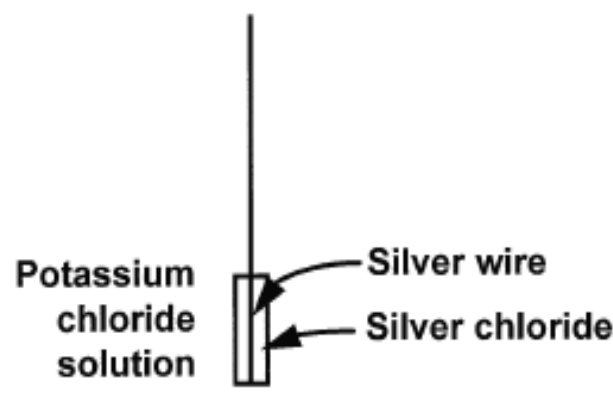


Figura A.1: Electrodo de plata/cloruro de plata

■

Técnicamente, la ecuación de Nernst debería ser escrita en términos de la actividad iónica, pero por simplicidad se usará la concentración. Usar la concentración en vez de la actividad no afecta en modo alguno las conclusiones. La ecuación A.1 muestra claramente que el potencial del electrodo de plata depende de la concentración de los iones de plata. Ahora considere el sistema mostrado en la figura A.1. El alambre de plata está en contacto con una cantidad de cloruro de plata sólido, y el alambre y el cloruro de plata están en contacto con una solución concentrada de cloruro de potasio. La concentración de cloruro es $[Cl^-]$.

Como antes, el potencial del electrodo depende de $[Ag^+]$, aunque $[Ag^+]$ no puede tener un valor arbitrario. Mientras que esté presente un trozo sólido de cloruro de plata, la concentración de cloruro controla la concentración de iones de plata. En una solución acuosa de cloruro de potasio, el cloruro de plata se disuelve para producir una mezcla de iones libres de plata (Ag^+), cloruro de plata molecular ($AgCl$), y ion complejo de cloruro de plata ($AgCl_2^-$). La concentración de cada especie depende de la constante de equilibrio para su formación y de la concentración de cloruro. La concentración de Ag^+ es controlada por el producto de solubilidad iónica para cloruro de plata, K_{sp} :

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad (A.2)$$

Resolviendo la ecuación A.2 para $[Ag^+]$ y substituyendo en la ecuación A.1 da:

$$E = E_0 - \frac{2.03RT}{nF} \log_{10} \frac{[Cl^-]}{K_{sp}} \quad (A.3)$$

La ecuación A.3 muestra que si el cloruro de plata y el cloruro de potasio están presentes, la concentración de cloruro controla el potencial del electrodo. Por lo tanto si la concentración de cloruro es fija, como es dentro del electrodo de vidrio, y como es (mas o menos) dentro del electrodo de referencia, el potencial del electrodo de plata/cloruro de plata será constante. Debido a que la temperatura aparece en el coeficiente del termino logarítmico en la ecuación 3 y porque afecta la magnitud de K_{sp} , la temperatura también afectara al potencial del electrodo.

Apéndice B

B.1. pH ISOPOTENCIAL

El voltaje de una celda de medición de pH es una función de la temperatura y del pH dado por la ecuación B.1:

$$E(T) = E^{\circ}(T) - 0.1984T_{pH} \quad (\text{B.1})$$

$E^{\circ}(T)$ es función de la temperatura. En metodología de pH moderna, la forma en la cual $E^{\circ}(T)$ cambia con la temperatura se expresa usualmente en términos de un pH isopotencial. El pH isopotencial es el pH al cual el voltaje de la celda es independiente de la temperatura. Asumiendo que $E^{\circ}(T)$ puede ser expresado como una función polinomial de la temperatura, entonces:

$$E^{\circ}(T) = a + bT + cT_2 + \dots \quad (\text{B.2})$$

Ignorando el termino cuadrático y los de mayor grado, y escribiendo $E^{\circ}(T)$ como una función lineal de la temperatura:

$$E^{\circ}(T) = a + bT \quad (\text{B.3})$$

Sustituyendo la ecuación B.3 en la ecuación B.1 de:

$$E(T) = a + bT - 0.1984T_{pH} \quad (\text{B.4})$$

Sea pHiso el pH isopotencial. Por definición, cuando el pH es pHiso, el voltaje de la celda, $E(T)$, es independiente de la temperatura.

Si el pH es pHiso, entonces la ecuación B.4 se convierte en:

$$0 = b - 0.1984pH_{iso} \quad (\text{B.5})$$

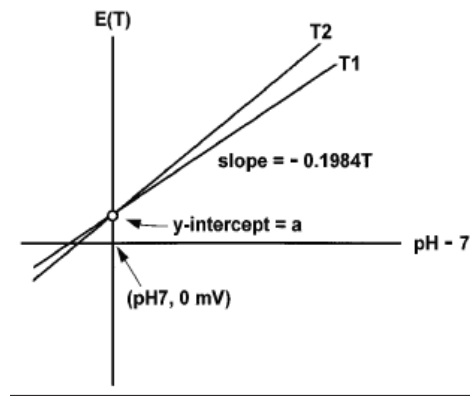


Figura B.1: Voltaje de la celda como función de pH.

Resolviendo la ecuación B.5 y substituyendo en ecuación B.4, y reacomodando da:

$$E(T) = a - 0.1984T(pH - pH_{iso}) \quad (B.6)$$

Las celdas de medición de pH se diseñan usualmente para tener un pH isopotencial de B.5, de manera que la ecuación B.6 puede escribirse como:

$$E(T) = a - 0.1984T(pH - 7) \quad (B.7)$$

Como se muestra en la figura B.1, la grafica de $E(T)$ contra $(pH-7)$ es una línea recta con una ordenada al origen de a y una pendiente de $-0.1984T$. En una celda ideal la pendiente es $-0.1894T$, donde $0.1984T$ es una colección de constantes. En una celda real, la pendiente puede ser ligeramente diferente, así que para el caso mas general, la ecuación B.7 puede escribirse como:

$$E(T) = a - BT(pH - 7) \quad (B.8)$$

La característica importante de la ecuación B.8 es que fue derivada asumiendo que $E^\circ(T)$ era una función lineal de temperatura. Si $E^\circ(T)$ no es lineal respecto al la temperatura, las rectas isotérmicas no pasaran por un solo punto. En vez de eso, se intersecaran en una área general. Las celdas reales de pH, no tienen un punto isopotencial verdadero. La falta de un punto isopotencial verdadero conduce a errores cuando la celda de medición es calibrada a una temperatura y las mediciones son realizadas a una temperatura diferente.

Apéndice C

C.1. DEFINICION DE TERMINOS

Ácido

Cuando se disuelven en agua, los ácidos incrementan la concentración de iones hidrógeno. El agua pura a 25°C contiene 1×10^{-7} moles por litro de iones hidrógeno (H^+) y una igual concentración de iones hidróxido (OH^-). Un ácido incrementa la concentración de iones hidrógeno por encima del valor encontrado en el agua pura, y disminuye la concentración de iones hidróxido. Sin embargo, el producto de las concentraciones de iones hidrógeno e hidróxido permanece constante.

Actividad

Las mediciones físicas y químicas hechas en soluciones reales, son usualmente diferentes de los valores predeterminados del comportamiento en una solución ideal. La actividad es una forma de tomar en cuenta la discrepancia. Para iones en solución, el comportamiento ideal ocurre a dilución infinita, dilución infinita significa que la solución contiene tan pocos iones, que estos se comportan independientes uno de otro. Al aumentar la concentración de iones, estos comienzan a interactuar y las propiedades de la solución comienzan a desviarse de las ideales. La razón del valor verdadero al valor ideal a una concentración es el coeficiente de actividad. El producto del coeficiente de actividad y la concentración es la actividad.

Base

Cuando se disuelven en agua, las bases disminuyen la concentración de iones hidrógeno. El agua pura a 25°C contiene 1×10^{-7} moles por litro de iones hidrógeno (H^+) e igual concentración de iones hidróxido (OH^-). Una base

hace que disminuya la concentración de iones hidrógeno por debajo del valor encontrado en agua pura e incrementa la concentración de iones hidróxido.

Buffer de calibración

Un Buffer de calibración es una solución que tiene un pH preciso conocido. Los buffers de calibración tienen un pH nominal el cual se especifica a 25°C. Si cambia la temperatura, cambia el pH del buffer. Los buffers definen la escala de pH y son usados para calibrar la respuesta de las celdas de medición de pH.

Buffer

El termino buffer generalmente se refiere a una solución que resiste cambios en pH después de diluir o de adicionar pequeñas cantidades de un ácido fuerte o una base.

Concentración molar

La concentración molar es un número de moles de una sustancia disueltos en un litro de solución. Un mol es una medida de la cantidad de iones, moléculas, o átomos en una sustancia.

Calibración

Los sensores químicos son transductores. Estos producen una señal relacionada con la concentración o con alguna propiedad física. La calibración es el proceso de asignar concentraciones conocidas o valores físicos conocidos a la señal del sensor. Debido a que la relación entre la salida del sensor y la propiedad química o física es con frecuencia lineal, solo se requieren uno o dos puntos de calibración.

Compensación de temperatura

Una gráfica de voltaje contra pH es una línea recta llamada isotérmica. La pendiente de la isotérmica, es una función de la temperatura, de manera que un voltaje medido de la celda corresponde a un diferente pH, dependiendo de la temperatura. Compensación de temperatura es el proceso de seleccionar la correcta compensación isotérmica.

Celda electroquímica

Una celda electroquímica consiste de dos medias reacciones en contenedores separados Conectados eléctricamente por un puente salino. Dado que los electrones deben pasar por un circuito externo, es posible hacer que realicen

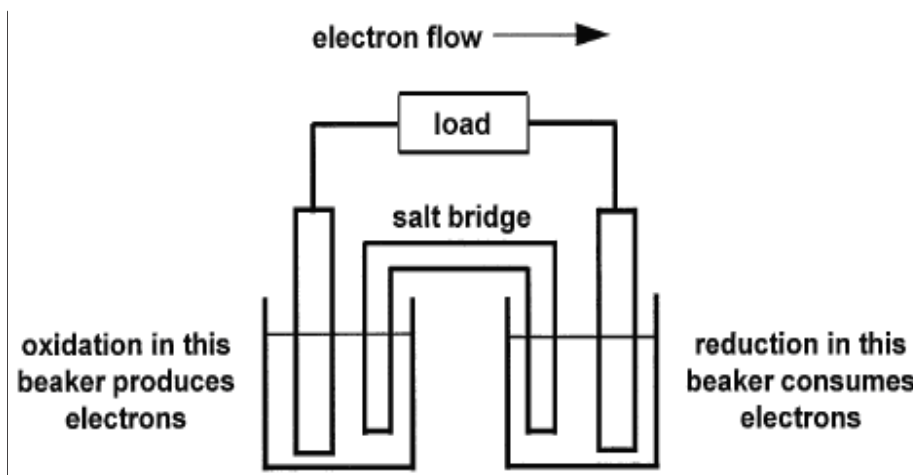


Figura C.1: Celda electroquímica.

un trabajo útil. La figura C.1 muestra una celda electroquímica simple. El voltaje de la celda (medido sin demandar corriente de la celda), es la suma algebraica de los potenciales de los dos electrodos.

Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de un electrodo a la concentración o actividad de las sustancias químicas que aparecen en la media reacción que ocurre en un electrodo.

Electrodo

La electroquímica es el estudio de la transferencia de carga a través de vecindades (interfases). La carga que es transferida, pueden ser iones o electrones. Un electrodo es un sistema de dos fases (caras separadas por una pared delgada), donde la transferencia de carga a través de la interfase involucra electrones. Un electrodo físico real puede tener varias interfases.

Electrolito

Un electrolito es una sustancia que cuando se disuelve en agua produce una concentración apreciable de iones. La mayoría de las sales, ácidos minerales (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, y ácido nítrico), y la mayoría de las bases son electrolitos.

Electrodo combinado

En un electrodo combinado, el electrodo de medición y el electrodo de referencia, están combinados en un solo cuerpo. Algunas veces se incluye el sensor de temperatura.

Electrodo de medición

Un electrodo de medición es uno en el cual el potencial es proporcional a la concentración o actividad de la sustancia de interés.

Electrodo de platino

Un electrodo de platino es un electrodo de metal noble comúnmente usado para medir POR. El potencial desarrollado en el electrodo es directamente proporcional a la razón de las concentraciones de las sustancias reducidas y oxidadas presentes en la muestra. El pH influye en el POR.

Electrodo de referencia

Un electrodo de referencia mantiene un potencial estable e independiente del pH o POR de la muestra. El electrodo de referencia, además contiene la unión de referencia la cual conecta eléctricamente el electrodo con la muestra. El electrodo de referencia de plata/cloruro de plata es el más común en aplicaciones industriales y de laboratorio. El electrodo consiste de un trozo de alambre de plata cubierto con cloruro de plata en contacto con una solución de cloruro de potasio concentrado.

Electrodo de vidrio

Los electrodos para medir pH son comúnmente llamados electrodos de vidrio. El electrodo es un trozo de tubo de vidrio que tiene una membrana sensible al pH en el extremo. El tubo está lleno con una solución buffer de cloruro de potasio. Un alambre de cobre cubierto con cloruro de plata está en contacto con la solución de llenado, y el alambre de plata está conectado al alambre de la Terminal del electrodo.

Equitransferente

Una solución es equitransferente si los iones tienen las mismas movilidades. El cloruro de potasio es casi equitransferente. La movilidad del potasio y del cloro, solo difieren en 2 por ciento.

Impedancia de referencia

La impedancia de referencia, es la resistencia total del electrodo de referencia al flujo de corriente a través de él. Generalmente, cuando la unión de referencia se obstruye por suciedad, la impedancia de referencia aumenta.

Impedancia del vidrio

Es la resistencia total de la membrana de vidrio al flujo de corriente. La impedancia del vidrio depende fuertemente de la temperatura. La impedancia aumenta cuando la temperatura disminuye. Impedancias anormalmente bajas implican una membrana estrellada o rota. Muy altas impedancias pueden indicar que el electrodo está llegando al final de su vida útil.

Lazo de tierra

Se tiene un lazo de tierra cuando un circuito está conectado a tierra en dos puntos o más. El potencial de la tierra varía de un punto a otro, de forma que en las diferentes conexiones a tierra fluye corriente. Si las corrientes fluyen por un alambre que lleva una señal, el resultado es una señal ruidosa o con desbalance. En la medición típica de un proceso, el sensor de pH se conecta a través del líquido en proceso a tierra. Si el circuito en el medidor de pH se conecta a una segunda tierra (diferente), la corriente fluirá por el electrodo de referencia. Debido a que el voltaje está en serie con los otros potenciales en la celda, la corriente del lazo de tierra causa que la lectura de pH sea sustancialmente diferente del valor esperado. Las lecturas de pH afectadas por lazos de tierra pueden ser algo ruidosas.

Líneas Isotérmicas

Una gráfica del voltaje de la celda contra el pH es una línea recta. La línea recta se llama isotérmica. Cuando la temperatura cambia, la pendiente de la isotérmica también cambia. Por lo tanto, el pH al cual corresponde un voltaje de celda dado depende de la temperatura.

Membrana de vidrio

La membrana de vidrio es la parte del tubo de vidrio sensible al pH.

Media reacción

Una media reacción muestra la ganancia o la pérdida de electrones por una especie química. La media reacción para un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, es $\text{AgCl (s)} + \text{e}^- = \text{Ag (s)} + \text{Cl}^-$. En la media reacción, un

ion de plata en el cristal de cloruro de plata gana un electrón y se convierte en un átomo de plata. El electrón consumido por el ion de plata viene de una segunda media reacción que ha ocurrido en alguna otra parte del sistema.

Metal alcalino

Los metales alcalinos son el litio, sodio, potasio y cesio. Estos forman iones con carga positiva unitaria. Las reacciones de intercambio iónico las cuales involucran iones de metales alcalinos, causan que ciertos tipos de vidrio desarrollen potenciales eléctricos en presencia de iones hidrógeno.

Oxidación

La oxidación es la pérdida de electrones. Por ejemplo. Cuando un ion de hierro(II), se convierte en un ion de hierro(III), pierde un electrón:



pH Isopotencial

El pH isopotencial es el pH al cual el voltaje es independiente de la temperatura.

Potencial de electrodo

Se ha establecido que los potenciales de electrodo son relativos al electrodo de referencia, el cual por convención, es el electrodo normal de hidrógeno. Al electrodo normal de hidrógeno se le asigna un potencial de cero volts.

Potencial de unión líquida

Un potencial de unión líquida existe cuando dos soluciones electrolíticas diferentes entran en contacto pero no se les permite mezclarse. El potencial resulta de las diferentes movilidades de los iones en las soluciones en contacto. Generalmente la solución de mayor concentración tiene la mayor influencia en el valor del potencial de la unión líquida. Aunque los potenciales de unión líquida no pueden ser eliminados, pueden hacerse muy pequeños y relativamente constantes si la solución concentrada contiene iones de igual o casi igual movilidad.

POR

El POR es el potencial de reducción-oxidación. Es la tendencia de una especie química a ganar o perder electrones a un electrodo de metal noble. El POR

usualmente se mide en milivolts. Se debe de especificar el tipo de electrodo y la temperatura cuando se establezca el POR de una muestra.

pH

Aunque el pH con frecuencia se define como el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno, el pH se define mejor describiendo como se mide. La medición requiere tres pasos. El ensamble de una celda electroquímica consistente de un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y la solución a medir. Calibrar la celda midiendo el voltaje de dos soluciones buffer Standard. Finalmente, medir el voltaje de la celda con la muestra presente. Debido a que el voltaje es directamente proporcional al pH, el pH de la muestra puede calcularse de la información de calibración. La definición operacional coloca el pH de la muestra sobre la escala de pH definida por los buffers.

Puente salino

Un Puente salino provee una conexión eléctrica entre dos soluciones electrolíticas sin permitir que estas se mezclen. El puente salino clásico, es un tubo en forma de U lleno de gel de cloruro de potasio con tapones de material poroso en sus extremos. Cuando los extremos son sumergidos en vasos separados llenos de alguna solución se establece una conexión eléctrica entre las soluciones. Ver también celda electroquímica.

Reducción

La reducción es la obtención (ganancia) de electrones. Por ejemplo, cuando un ion de hierro(III) se convierte en un ion de hierro(II), gana electrones:



Solución de llenado

La solución electrolítica dentro del electrodo se llama solución de llenado. Dicha solución buffer dentro del electrodo de vidrio es usualmente llamada la solución interna de llenado. La solución dentro del electrodo de referencia, es usualmente llamada la solución externa de llenado. En muchos electrodos de referencia industriales, la solución de llenado no es un liquido, sino un gel semi-solido.

Apéndice D

D.1. Programa en ensamblador

D.1.1. Programa de control del registrador de pH

```

;*****
;Este programa sirve para tomar lecturas de un convertidor ADS1110      *
;el cual se comunica por I2C. El dato leído es de 16 bits y se manda      *
;por RS232 a la PC para ser procesado.                                    *
;este programa ha sido probado y funciona perfectamente.                 *
;*****
;                                                                           *
; Filename:      RegispH.asm                                             *
; Date:                                                  *
; File Version:  1                                                       *
;                                                                           *
; Author: Ing. Feliciano Dominguez Preciado                       *
; Company:      IIO-UABC                                                *
;                                                                           *
;                                                                           *
;*****
;                                                                           *
; Files required: p16f876.inc                                           *
;                                                                           *
;                                                                           *
;                                                                           *
;*****

```

```

list    p=16F876      ; list directive to define processor
#include <p16f876.inc>  ; processor specific variable definitions

```

```

    __CONFIG _CP_OFF & _WDT_OFF & _BODEN_OFF & _PWRTE_ON & _XT_OSC
& _WRT_ENABLE_ON & _LVP_OFF & _DEBUG_ON & _CPD_OFF

```

```

; '___CONFIG' directive is used to embed configuration data within .asm file.
; The lables following the directive are located in the respective .inc file.
; See respective data sheet for additional information on configuration word.

```

```

ORG    .32

```

```

;***** VARIABLE DEFINITIONS

```

```

w_temp      RES      1
status_temp RES      1
tmp1         RES      1
tmp2         RES      1
cnt1         RES      1
cnt2         RES      1
cnt3         RES      1
ctaTimerL    RES      1
ctaTimerH    RES      1
rspTimerL    RES      1
rspTimerH    RES      1

```

```

adcBajo      RES    1
adcAlto      RES    1
adcControl   RES    1
ProgStatus   RES    1
RxTEMP       RES    1

```

```

LRxTEMP      EQU    RxTEMP
Ltmp1        EQU    tmp1
Ltmp2        EQU    tmp2
Lcnt1        EQU    cnt1
Lcnt2        EQU    cnt2
Lcnt3        EQU    cnt3
LctaTimerL   EQU    ctaTimerL
LctaTimerH   EQU    ctaTimerH
LrspTimerL   EQU    rspTimerL
LrspTimerH   EQU    rspTimerH
LadcBajo     EQU    adcBajo
LadcAlto     EQU    adcAlto
LadcControl  EQU    adcControl
LProgStatus  EQU    ProgStatus           ;bits de prueba

```

```

#define Banco      STATUS,RP0
#define ByteRecibido ProgStatus,0

```

```

;*****

```

```

ORG          0x000      ; processor reset vector
clrf         PCLATH     ; ensure page bits are cleared
goto         main       ; go to beginning of program

```

```

ORG          0x004      ; interrupt vector location
movwf        w_temp     ; save off current W register contents
movf         STATUS,w   ; move status register into W register
movwf        status_temp ; save off contents of STATUS register

```

```

; isr code can go here or be located as a call subroutine elsewhere

```

```

btfsc        PIR1,5
CALL         ateIntRx

```

```

movf         status_temp,w ; retrieve copy of STATUS register
movwf        STATUS       ; restore pre-isr STATUS register contents
swapf        w_temp,f
swapf        w_temp,w     ; restore pre-isr W register contents
retfie                          ; return from interrupt

```

```

;*****
;  Aqui entra si se recibe algun caracter por el puerto serie, el caracter      *
;es respaldado en la variable RxTEMP para uso en la rutina MENU.              *
;*****

```

ateIntRx:

```

        bcf      Banco
        bsf      Banco
        bcf      TXSTA,TXEN      ;deshabilita Tx PPS
        bcf      Banco
        MOVFW    RCREG           ;el dato recibido lo pone en el registro
W
        MOVWF    RxTEMP         ;lo respalda para uso posterior
        BCF      RCSTA,2
        SUBLW    0
        BZ       $+3
        BCF      PIR1,5
        bsf      ByteRecibido
        bsf      Banco
        bsf      TXSTA,TXEN      ;habilita Tx PPS
        bcf      Banco
        return

```

```

;*****
;Dentro de esta rutina vamos a tomar lecturas con el ADS1110 (ADC) cada que *
;rebose el registro cnt2. el numero de muestras que se toman depende de cnt3 *
;*****

```

Lee:

```

        BCF      Banco
        bsf      SSPCON,SSPEN    ;habilitamos I2C
        call     TomaLec
        bcf      SSPCON,SSPEN    ;deshabilitamos el I2C

        return

```

HabilitaInt:

```

        bcf      Banco
        ;bcf      PIR1,5      ;limpiamos bandera de Rx serie
        CLRF     PIR1
        BSF      Banco
        clrf     PIE1
        clrf     PIE2
        BSF      PIE1,5      ;habilitamos int de USART
        movlw    0xC0
        movwf    INTCON      ;se habilitan int glo y per
        bcf      Banco
        return

```

DeshabilitaInt:

```

        bcf      Banco
        CLRF     PIR1
        clrf     PIR2

```

```

;bcf      PIR1,5      ;limpiamos bandera de Rx serie
BSF       Banco
clrf      PIE1
CLRF      PIE2
;bcf      PIE1,5      ;deshabilitamos int de USART
clrf      INTCON      ;se deshabilitan int glo y per
bcf       Banco
return

```

```

;*****
;
;esta rutina es para Tomar una lectura del ADS1110 por I2C
;
;*****
TomaLec:

```

 ;el Aknowledge va a ser nivel bajo

```

BANKSEL   SSPCON2
bcf        SSPCON2,ACKDT
bcf        Banco
bcf        PIR1,SSPIF

```

```

BCF        SSPCON,WCOL
BCF        SSPCON,SSPOV

```

```

BANKSEL   SSPCON2
bsf        SSPCON2,0    ;para generar el start

```

```

bcf        Banco
btfss      PIR1,3
goto       $-1

```

```

MOVLW      0x91          ;se manda la direccion para leer
MOVWF      SSPBUF        ;para ED0 = B'10010001'

```

```

;MOVLW      0x93          ;se manda la direccion para leer
;MOVWF      SSPBUF        ;para ED1 = B'10010011'

```

```

bcf        PIR1,3

```

```

;call       pruSSPIF

```

```

;MOVLW      0x91          ;se manda la direccion para leer
;MOVWF      SSPBUF        ;para ED0 = B'10010001'

```

```

CALL       pruSSPIF      ;espera fin de Tx

```

recibeP:

```

;se configura el maestro para que reciba
BANKSEL   SSPCON2
bsf        SSPCON2,3    ;(RCEN=1)

```


bcf Banco

;Recibe el primer byte *****

;call pruSSPIF ;SSPIF se puso si se recibe un byte

bcf Banco
btfss PIR1,3
goto \$-1

;inicia secuencia de acknowledge

BANKSEL SSPCON2
bsf SSPCON2,4
bcf Banco

bcf PIR1,3

;call pruSSPIF

bcf Banco
btfss PIR1,3
goto \$-1

movfw SSPBUF ;se lee el Byte

;movwf adcAlto

call TxDato ;se Tx por Puerto serie
bcf Banco

;se configura el maestro para que reciba

BANKSEL SSPCON2
bsf SSPCON2,3 ;(RCEN=1)
bcf Banco

bcf PIR1,3

;Recibe el segundo byte *****

;call pruSSPIF ;SSPIF se puso si se recibe un byte

bcf Banco
btfss PIR1,3
goto \$-1

;inicia secuencia de acknowledge

BANKSEL SSPCON2
bsf SSPCON2,4
bcf Banco

bcf PIR1,3

;call pruSSPIF

```

bcf          Banco
btfss       PIR1,3
goto        $-1

movfw       SSPBUF          ;se lee el Byte
;movwf adcBajo
call        TxDato          ;se Tx por Puerto serie
bcf         Banco

;se configura el maestro para que reciba
BANKSEL     SSPCON2
bsf         SSPCON2,3      ;(RCEN=1)
bcf         Banco

bcf         PIR1,3

```

;Recibe el tercer byte *****

```

;call       pruSSPIF        ;SSPIF se puso si se recibe un byte

bcf         Banco
btfss       PIR1,3
goto        $-1

;inicia secuencia de acknowledge
;el Acknowledge va a ser nivel alto (NAK)

BANKSEL     SSPCON2
bsf         SSPCON2,ACKDT
bsf         SSPCON2,4
bcf         Banco

bcf         PIR1,3

;call       pruSSPIF

bcf         Banco
btfss       PIR1,3
goto        $-1

movfw       SSPBUF          ;se lee el Byte
;movwf adcControl
;call       TxDato          ;se Tx por Puerto serie
bcf         Banco

bcf         PIR1,3

; se manda STOP para fin de conexión

BANKSEL     SSPCON2

```

bsf	SSPCON2,2	
bcf	Banco	
CALL	pruSSPIF	;espera fin de Tx

;aqui se manda de nuevo un start para llamada general

BANKSEL	SSPCON2	
bsf	SSPCON2,0	;para generar el start
bcf	Banco	
btfss	PIR1,3	
goto	\$-1	
MOVLW	0x00	;se manda 00 para llamada general
MOVWF	SSPBUF	
bcf	PIR1,3	
btfss	PIR1,3	
goto	\$-1	
movlw	0x06	
movwf	SSPBUF	
bcf	PIR1,3	
CALL	pruSSPIF	;espera fin de Tx
; se manda STOP para fin de conexion		
BANKSEL	SSPCON2	
bsf	SSPCON2,2	
bcf	Banco	
CALL	pruSSPIF	;espera fin de Tx

;aqui se saca al mando para configurar el ADC

BANKSEL	SSPCON2	
bsf	SSPCON2,0	;para generar el start
bcf	Banco	
btfss	PIR1,3	
goto	\$-1	
MOVLW	0x90	;se manda la direccion para escritura
MOVWF	SSPBUF	;para ED0 = B'10010000'
;MOVLW	0x92	;se manda la direccion para escritura
;MOVWF	SSPBUF	;para ED1 = B'10010010'
bcf	PIR1,3	

```

        btfss      PIR1,3
        goto      $-1

        movlw     0x9C          ;16 SPS, Ganancia=1,single conversion
        movwf     SSPBUF
        bcf       PIR1,3

        CALL      pruSSPIF      ;espera fin de Tx

        ; se manda STOP para fin de conexion
        BANKSEL   SSPCON2
        bsf       SSPCON2,2
        bcf       Banco
        return

;*****
;
; rutina de recepcion
;*****
RxDato:
        BCF       Banco          ;banco 0
        BTFSS     PIR1,5
        GOTO      RxDato
        MOVFW     RCREG          ;el dato recibido lo pone en el registro W
        MOVWF     RxTEMP
        RETURN

;transmite el dato por el puerto serie
TxDato:
        bcf       Banco
        btfss     PIR1,TXIF
        goto      TxDato
        movwf     TXREG
        btfss     PIR1,TXIF      ;espera a que termine de Tx el Byte
        GOTO      $-1
        ;MOVFW     RCREG
        RETURN

;*****
;
; aqui se verifica si se ha puesto la bandera SSPIF, lo cual
; nos indica que se ha producido un evento en el modulo I2C
;*****
pruSSPIF:
        bcf       STATUS,RP0
        btfss     PIR1,3
        goto      pruSSPIF
        bcf       PIR1,3
        return

;*****
;

```

```
;      Se inicializa la comunicacion I^2C
;*****
;
ConfI2C:
```

```
      bsf      Banco
      bsf      TRISC,3      ;se configuran estos pins
      bsf      TRISC,4      ;como entradas
      bcf      SSPSTAT,6
      bcf      SSPSTAT,7    ;modo de 400 Khz
      ;movlw 1              ; configurado para trabajar a
      ;movwf SSPADD         ; 230.4 KHz
      bcf      Banco
      movlw    B'00001000'
      movwf    SSPCON      ;I^2C modo maestro dir 7 bits
      movfw    SSPBUF      ;se lee para poner BF en cero
      bcf      SSPCON,6    ;limpiamos SSPOV
      clrf     PIR1        ;limpiamos banderas
      ;bsf     SSPCON,SSPEN ;habilita I^C
```

```
;Initializing PORTC
;clrf     PORTC
;BSF      STATUS,RP0
;BCF      TRISC,5
;BCF      TRISC,3
;CLRF     STATUS
;BSF      PORTA,0
return
```

ConfSPI:

```
;SPI Master Mode Initialization
```

```
      BSF      STATUS, RP0 ; Bank 1
      CLRF     SSPSTAT      ; SMP = 0, CKE = 0, and clear status
bits
      BSF      SSPSTAT, CKE ; CKE = 1
      BCF      STATUS, RP0 ; Bank 0
      MOVLW    0x30         ; Set up SPI port, Master mode, CLK/4,
      MOVWF    SSPCON       ; Data xmit on rising edge (CKE=1 &
CKP=0)
                                ; Data sampled in middle (SMP=0 & Master mode)
```

```
;INICIALIZACION DE PUERTOS
```

```
;Initializing PORTA
```

```
CLRF PORTA ; Initialize PORTA
```

```
BSF    STATUS, RP0      ; Select Bank1
MOVLW   0x06            ;puerto de salida
MOVWF   ADCON1
CLRF    TRISA           ;solo salidas
```

```
;Initializing PORTC
clrf    PORTC
BSF     STATUS,RP0
BCF     TRISC,5
BCF     TRISC,3
CLRF    STATUS
BSF     PORTA,0
return
```

```
,*****
; a este menu entra el programa si se recibe algo por el puerto serie,      *
;si el caracter recibido es identificado salta a la rutina correspon-      *
;-diente, caso contrario se sale del menu.                                  *
,*****
```

menuCOM:

```
;call   RxDato

BCF     Banco

MOVFW   RxTEMP

SUBLW   0x09            ;si recibe el ^I salta a BLO_INI
BTFSC   STATUS, Z       ;donde transmite el numero de bytes
call    CadaSegundo     ;y de bloques almacenados.

;btfs   TimerListo
;goto   salir

MOVFW   RxTEMP
SUBLW   0x0F            ;si recibe el ^O salta a CadaMinuto
BTFSC   STATUS, 2
call    CadaMinuto

;btfs   TimerListo
;goto   salir

MOVFW   RxTEMP
SUBLW   .16             ;si recibe el ^P salta a Cada15Min

BTFSC   STATUS, Z
call    Cada15Min

;btfs   TimerListo
;goto   salir
```

```

MOVFW    RxTEMP
SUBLW    .17          ;si recibe el ^Q salta a CadaHora

BTFSC STATUS, Z
call     CadaHora
bcf      ByteRecibido ;se limpia para que reciba de nuevo
return

CadaSegundo:
bcf      Banco
clrf     rspTimerH
movlw    .248          ;para que cuente hasta 7
;movlw   .220          ;para 5 segundos
movwf    rspTimerL
bcf      ByteRecibido ;se limpia para que reciba de nuevo
return

CadaMinuto:
bcf      Banco
movlw    .88
movwf    rspTimerL
movlw    .254          ;para que cuente hasta 1
movwf    rspTimerH
bcf      ByteRecibido ;se limpia para que reciba de nuevo
return

Cada15Min:
bcf      Banco
movlw    .47
movwf    rspTimerL
movlw    .231          ;para que cuente hasta 24
movwf    rspTimerH
bcf      ByteRecibido ;se limpia para que reciba de nuevo
return

CadaHora:
bcf      Banco
movlw    .187
movwf    rspTimerL
movlw    .156          ;para que cuente hasta 99
movwf    rspTimerH
bcf      ByteRecibido ;se limpia para que reciba de nuevo
return

; The Timer1 interrupt is disabled, do polling on the overflow bit
;
RebozaTimer1:
BTFSS    PIR1, TMR1IF
GOTO     RebozaTimer1

```

```

;
; Timer has overflowed
;
                BCF      PIR1, TMR1IF
                return

main

; remaining code goes here
                bcf      Banco
                CLRF     cnt1
                clrf     cnt2
                CLRF     cnt3
                ;movlw .255                ;se inicializa tmp1 para que
                ;movwf tmp1                ;solo se incremente tmp2
                clrf     tmp1
                clrf     tmp2
                ;BCF      TimerListo

                ;INICIALIZACION DE PUERTOS

                ;Initializing    PORTA

                CLRF     PORTA                ; Initialize PORTA

                BSF      STATUS, RP0          ; Select Bank1
                MOVLW    0x06                ;puerto de salida
                MOVWF    ADCON1
                CLRF     TRISA                ;solo salidas

                ;Initializing    PORTB

                CLRF     STATUS                ; Bank0
                CLRF     PORTB                ; Initialize PORTB by clearing output
                                                ; data latches
                BSF      STATUS, RP0          ; Select Bank1
                MOVLW    0xCF                ; Value used to initialize data direction
                MOVWF    TRISB                ; PORTB<3:0> = inputs, PORTB<5:4>

= outputs

                                                ; PORTB<7:6> = inputs

                ;Initializing PORTC
                clrf     PORTC
                BSF      STATUS,RP0
                BCF      TRISC,5
                BCF      TRISC,3
                CLRF     STATUS
                BSF      PORTA,0

```


;Inicializacion del Timer1

CLRF	T1CON	; Stop Timer1, Internal Clock Source, ; T1 oscillator disabled, prescaler = 1:1
CLRF	TMR1H	; Clear Timer1 High byte register
CLRF	TMR1L	; Clear Timer1 Low byte register
CLRF	INTCON	; Disable interrupts
bsf	Banco	; Bank1
CLRF	PIE1	; Disable peripheral interrupts
bcf	Banco	; Bank0
CLRF	PIR1	; Clear peripheral interrupts Flags
;MOVLW	0x30	; Internal Clock source with 1:8 prescaler
;MOVWF	T1CON	; Timer1 is stopped and T1 osc is disabled
CLRF	T1CON	;no prescaler

```
,*****
; aqui se inicializa el puerto serie; se utiliza en modo asincrono *
; *
; (para BAJA velocidad, con el bit (TXSTA,2) BRGH=0) *
; la formula para calcular el Baud Rate es  $x=(Fosc/(64*BR))-1$  *
; *
; (para ALTA velocidad, con el bit (TXSTA,2) BRGH=1 ) *
; la formula para calcular el Baud Rate es  $x=(Fosc/(16*BR))-1$  *
; *
; x = numero con el que debe inicializarse en registro SPBRG *
; BR= Baud Rate; es el baudaje deseado. *
; Fosc = frecuencia del cristal del Micro en Hz. *
; *
,*****
```

clrf	PORTC	
confiPser		
BSF	Banco	;banco 1
;movlw 0x05		;para 4800 bps
movlw .2		;para 9600 bps
;MOVLW 0x00		;para Baud Rate = 115200 bps
MOVWF SPBRG		;pone el baud rate
;MOVLW 0xA0		;Tx en 8 bits,Tx habilitada,modo
MOVLW 0x40		;Tx en 8 bits,Tx habilitada,modo
MOVWF TXSTA		
BCF Banco		;banco 0
MOVLW B'10010000'		;Rx en 8 bits,Rx habilitada,puerto
MOVWF RCSTA		;serie habilitado
bsf Banco		
BSF TRISC, 7		
BCF TRISC, 6		
bcf Banco		

```

;SPI Master Mode Initialization

bits
    BSF        STATUS, RP0        ; Bank 1
    CLRF        SSPSTAT            ; SMP = 0, CKE = 0, and clear status

    BSF        SSPSTAT, CKE        ; CKE = 1
    BCF        STATUS, RP0        ; Bank 0
    MOVLW       0x30               ; Set up SPI port, Master mode, CLK/4,
    MOVWF       SSPCON             ; Data xmit on rising edge (CKE=1 &
CKP=0)

                                ; Data sampled in middle (SMP=0 & Master mode)

    call        ConfiI2C           ;el ADC trabaja en I2C

    call        CadaSegundo        ;programacion por deffault

    bcf         Banco
    BCF         ByteRecibido       ;verifica si byte recibido PPS
    call        HabilitaInt

    bsf         Banco
    bsf         TXSTA,TXEN         ;habilita Tx PPS
    bcf         Banco

,*****
;en esta rutina se verifica si está conectado el cable serial, caso afi      *
;salta a menuCOM, donde espera un mando para determinar el intervalo de    *
;de muestreo, si no recibe nada se sale y utiliza el valor anterior          *
;para rspTimerH, y sigue tomando lecturas al intervalo correspondiente      *
;cuando se desconecta el cable serial, no entra a menuCOM, y sigue           *
;tomando lecturas.                                                           *
;el PORTB,0 siempre está en alto, excepto cuando se conecta el cable        *
;serie, asi cuando está conectado, y ya se ha programado el intervalo       *
;de muestreo se pone el bit TimerListo, para que no entre a menuCOM.        *
,*****
rutina:

    bcf         Banco             ;banco 0

    btfsc       ByteRecibido      ;verifica si byte recibido PPS
    call        menuCOM

    movfw       rspTimerH         ;si rspTimerH es diferente de cero
    sublw       0                 ;salta a opcion 2
    BNZ         opcion2

    clrf        ctaTimerH
    movfw       rspTimerL
    movwf       ctaTimerL

```

```

BSF      T1CON, TMR1ON    ; Arrancamos el timer
call     RebozaTimer1
incf     ctaTimerL,1       ; cuenta las veces que el timer reboza
bnz      $-3
bcf      T1CON, TMR1ON    ; detenemos el Timer
call     Lee               ; toma una lectura del ADC\
;movlw 0x41
;call    TxData
goto     rutina

```

opcion2:

```

movfw    rspTimerH
movwf    ctaTimerH
movfw    rspTimerL
movwf    ctaTimerL
BSF      T1CON, TMR1ON    ; Arrancamos el timer
call     RebozaTimer1
incf     ctaTimerL,1
bnz      $-3
incf     ctaTimerH,1
bnz      $-6
bcf      T1CON, TMR1ON    ; detenemos el Timer

call     Lee               ; toma una lectura del ADC

;movlw 0x4F
;call    TxData

goto     rutina

END      ; directive 'end of program'

```