



Workshop "Tecnologías para Microsistemas e Sensores"

Sao Paulo, 21 e 22 de Maio de 2003



Medidas para Calidad de Aguas y Medio Ambiente

C. Jiménez, A. Bratov, L. Moreno, C. Domínguez

Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), CSIC,
Campus UAB, 08193 Bellaterra, ESPAÑA.

Control de Aguas y Medio Ambiente

Necesidades:

- Dispositivos: robustos, fiables, autónomos, bajo consumo, ...
- Señal: estable, reproducible, bajo ruido, ...
- Sistema: manejable, portátil, bajo mantenimiento, ...
- Muestra: limpia, invariante, simple, ...

Realidad:

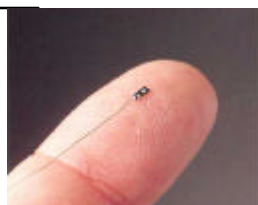
- Dispositivos: corta vida, interdependientes, variantes, ...
- Señal: variable, inestable, ruido, ...
- Sistema: complejo, frágil, gran mantenimiento, ...
- Muestra: sucia, variable, compleja, ...

Índice

- Sensores fabricados con tecnología microelectrónica. Tecnología y características de respuesta.
- Aplicación de los sensores en medidas de aguas subterráneas
- Aplicación de los sensores en monitorización de tumbas radioactivas.
- Aplicación de sistemas multi-sensores para determinación de calidad de aguas. Lenguas electrónicas.

Sensores fabricados con tecnología microelectrónica

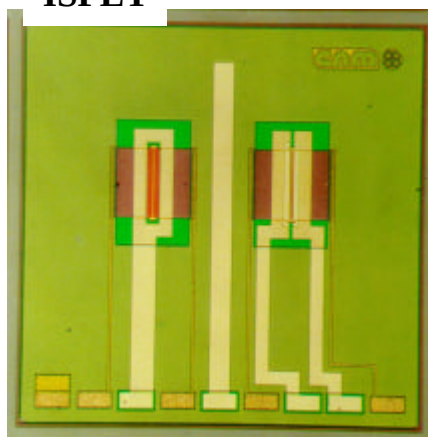
- ✓ Sensores robustos
- ✓ Respuesta rápida
- ✓ Bajo consumo de muestra y reactivos
- ✓ Sistemas multi-sensores integrados



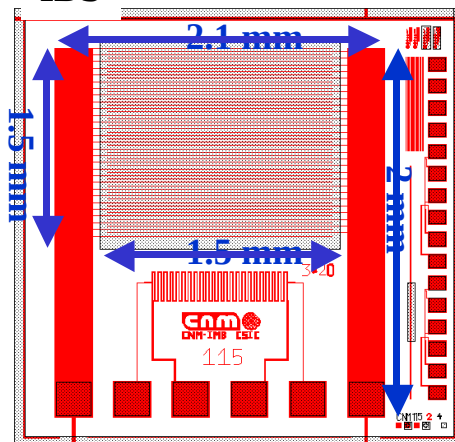
Aplicación in-line → Análisis en tiempo real

- ✓ Esterilizables
- ✓ Compatibles con la muestra
- ✓ Temperaturas extremas
- ✓ Robustos
- ✓ Desechables

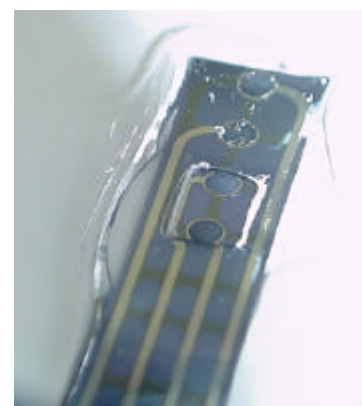
ISFET



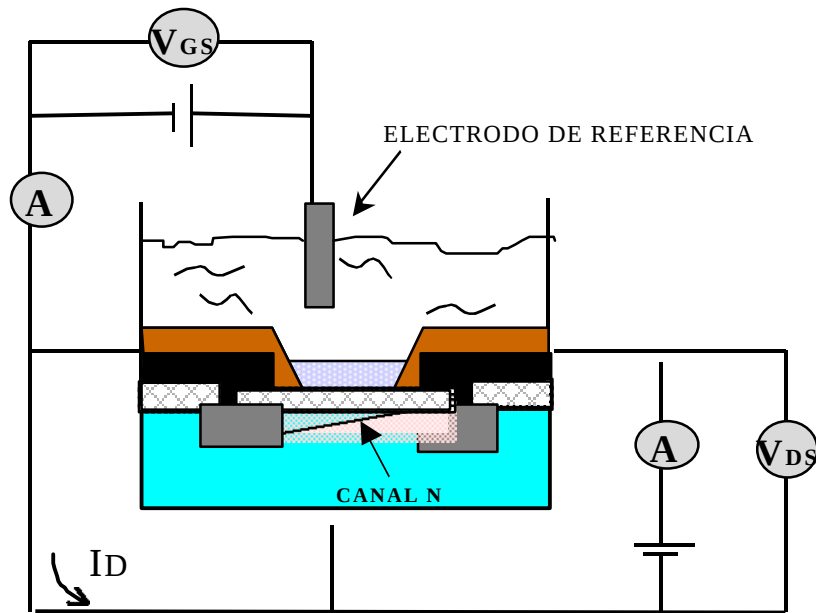
IDS



amperometrico



ISFET: Características de funcionamiento

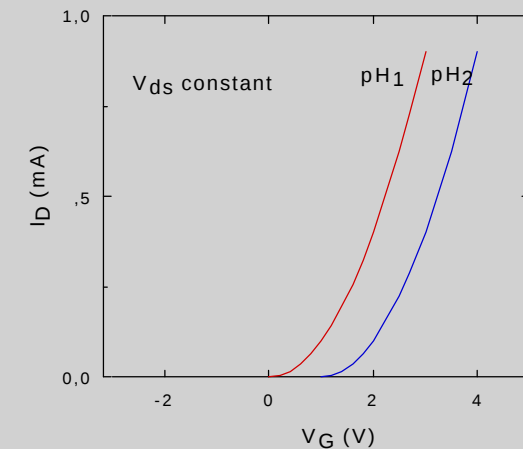


Comportamiento como sensor potenciométrico

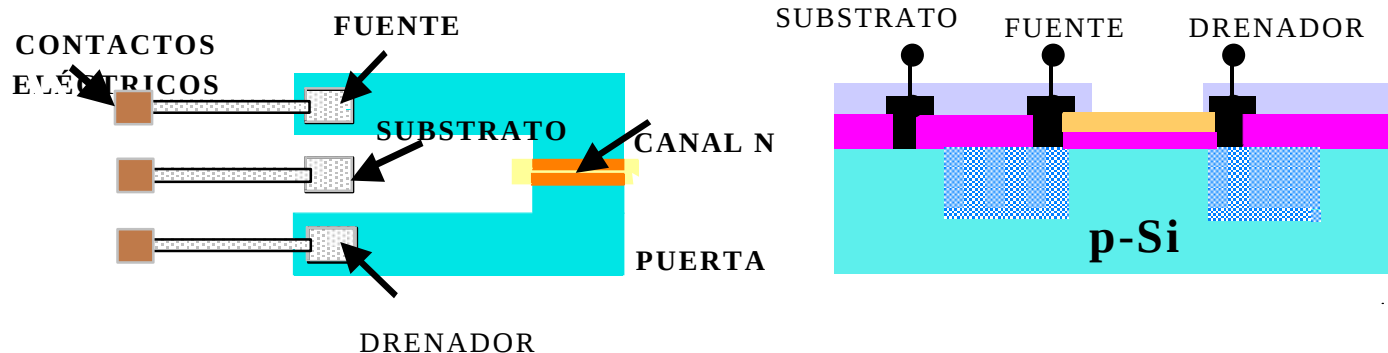
$$\psi_0 = 2.303 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{pcz} - pH)$$

Comportamiento del transistor MOS

$$I_{DS} = \mu C_D \frac{W}{L} \left[(V_G - V_{TH}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right]$$



ISFET: Estructura y etapas del proceso tecnológico



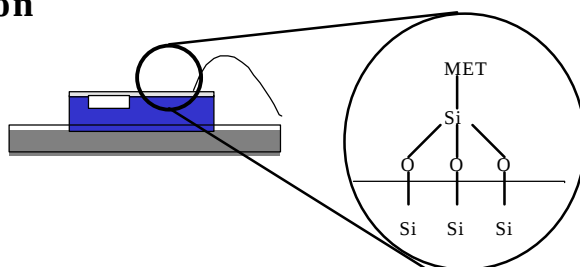
Etapas del proceso tecnológico

- Difusión de impurezas (F y D).
- Crecimiento óxido delgado (P).
- Deposición de nitruro por LPCVD, membrana de pH.
- Aperturas de zonas de contactos metálicos.
- Corte y fijación del ISFET a placa de circuito impreso
- Soldadura de las pistas del circuito con zonas de contactos.
- Recubrimiento de ISFET y substrato con polímero fotocurable (técnica fotolitográfica)

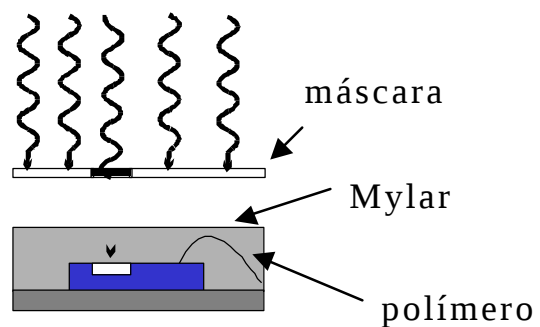


Proceso de encapsulación con polímero fotocurable

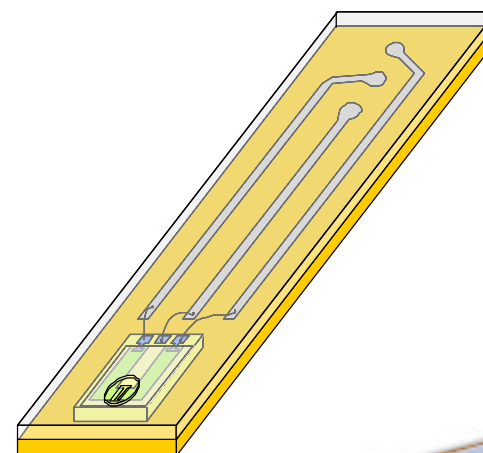
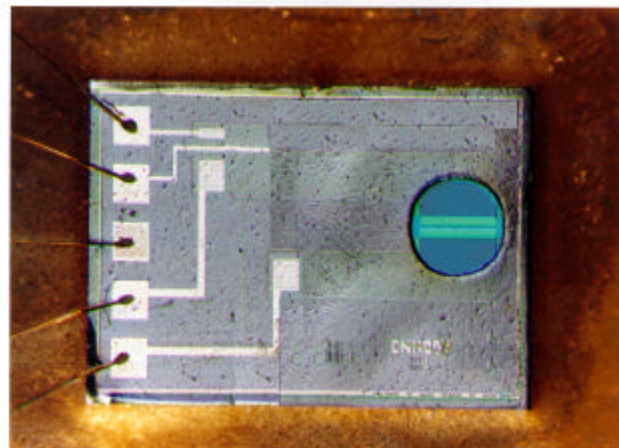
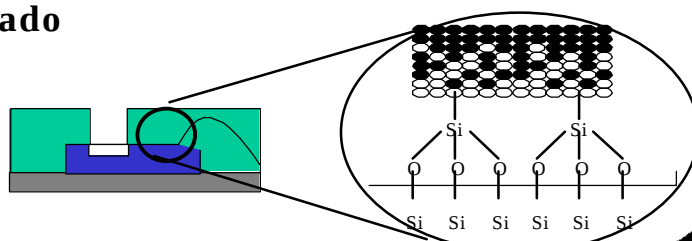
1. Silanización



2. Depósito de polímero y exposición UV

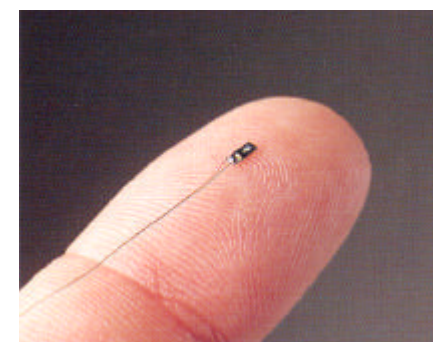


3. Revelado

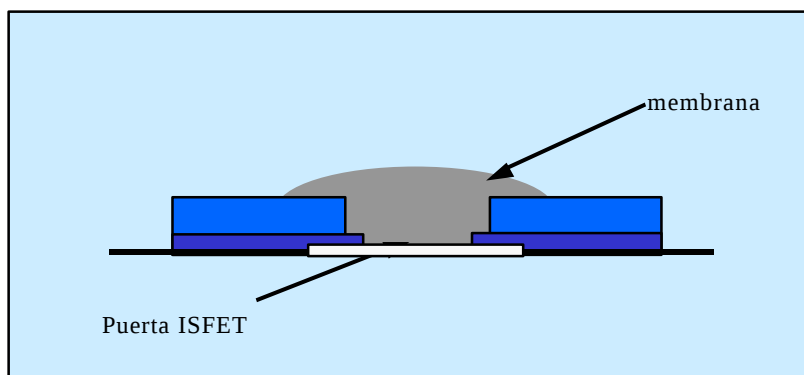


Ventajas del ISFET como sensor de pH

	Electrodo de vidrio	ISFET
Superficie sensora	Forma de bulbo	Plana
Dimensiones	$> 100 \text{ mm}^2$	$< 1 \text{ mm}^2$
Fragilidad	Alta	Nula
Impedancia de salida	Muy elevada	Muy baja
Sensibilidad (mV pH^{-1})	59	55-59
Deriva	$< 1 \text{ mV semana}^{-1}$	$0.1-1 \text{ mV h}^{-1}$
Multisensor	Individual	Integrado
Producción	Individual	A gran escala
Tiempo respuesta	Segundos	Milisegundos
Acondicionamiento	24 h	No necesario

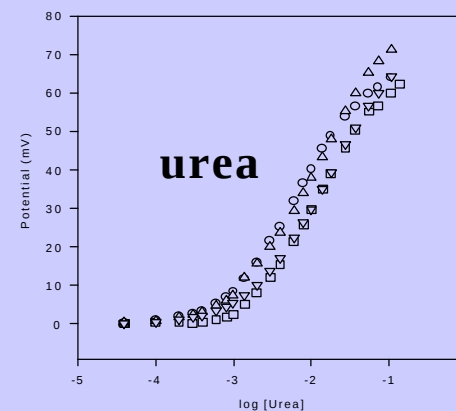
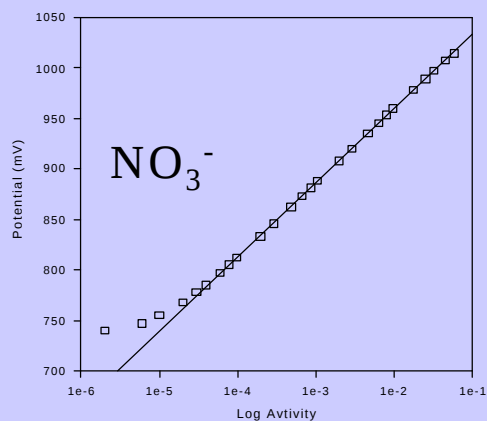
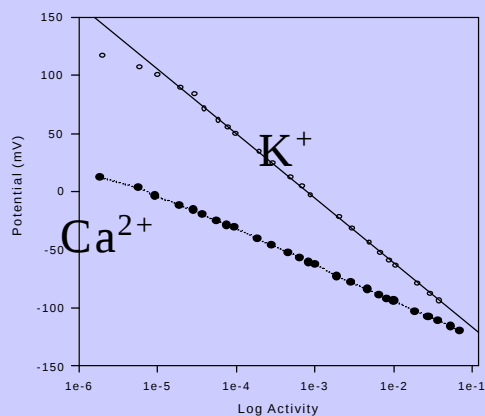


ISFET: Deposición de membranas selectivas

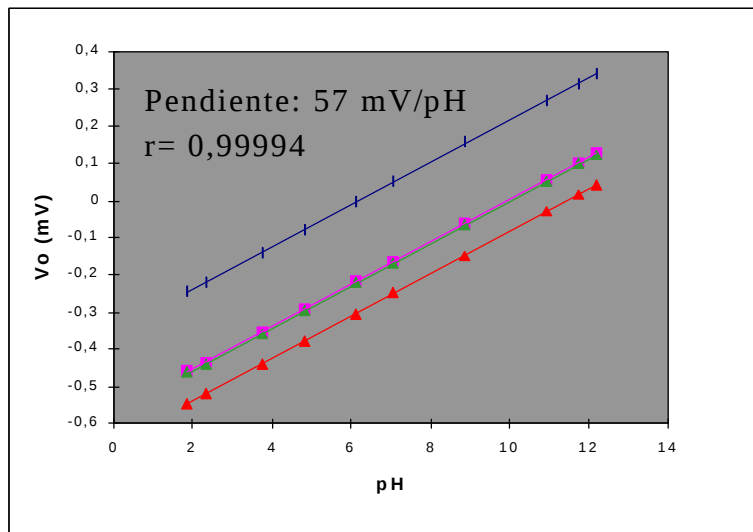


Membranas basadas en polímeros fotocurables

- Polímeros tipo poliuretano (Iónicos)
- Hidrogeles (enzimáticos)



ISFET : Características de respuesta I



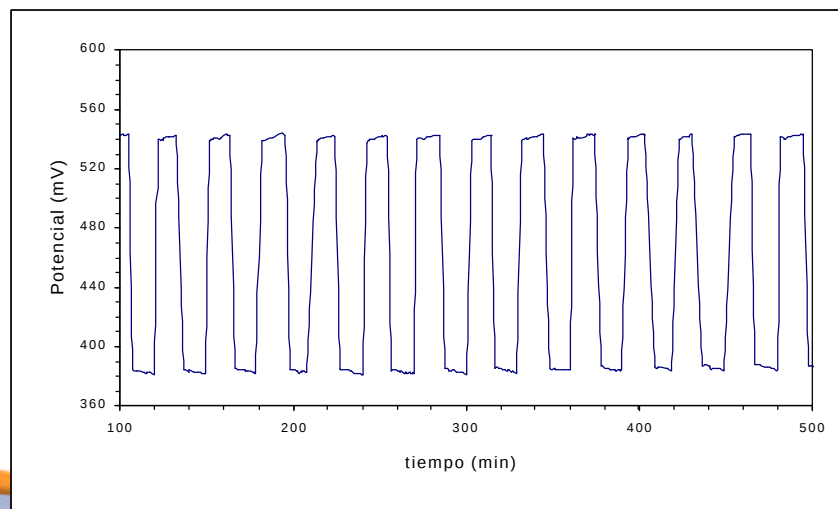
Parámetros básicos

Pendiente: 54-58 mV/pH

Rango de trabajo: pH 2-12

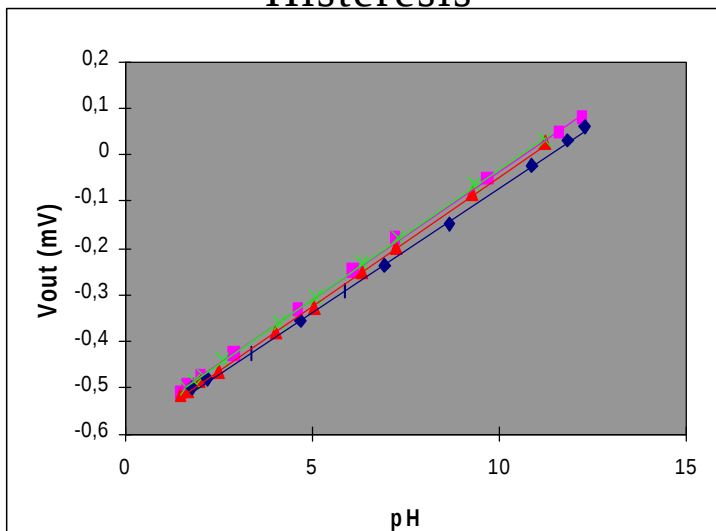
Deriva: < 0.01 mV/h

Tiempo de vida: > 7 meses

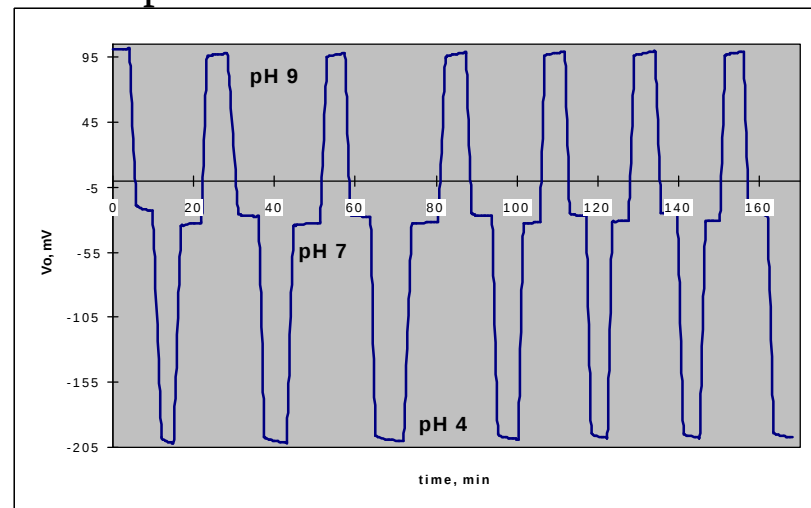


ISFET : Características de respuesta II

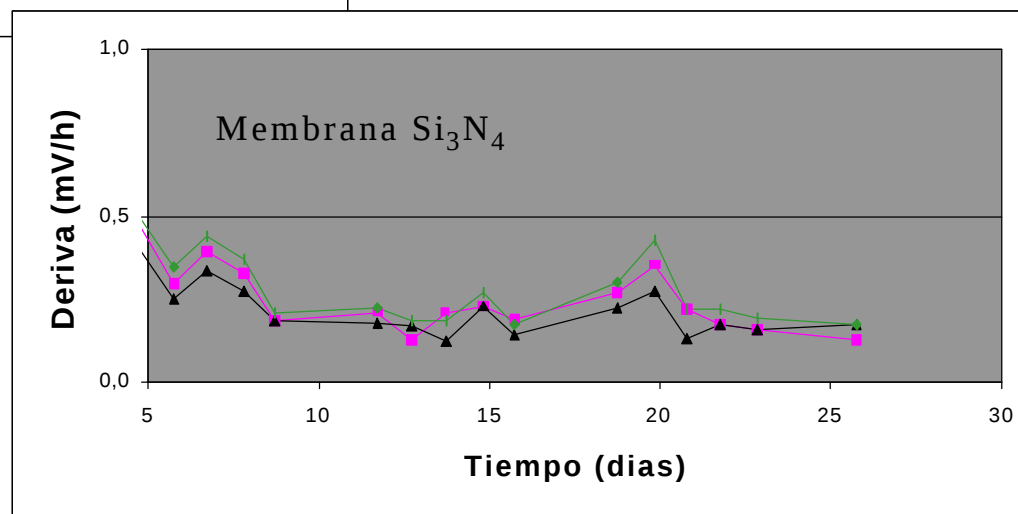
Histéresis



Repetitividad

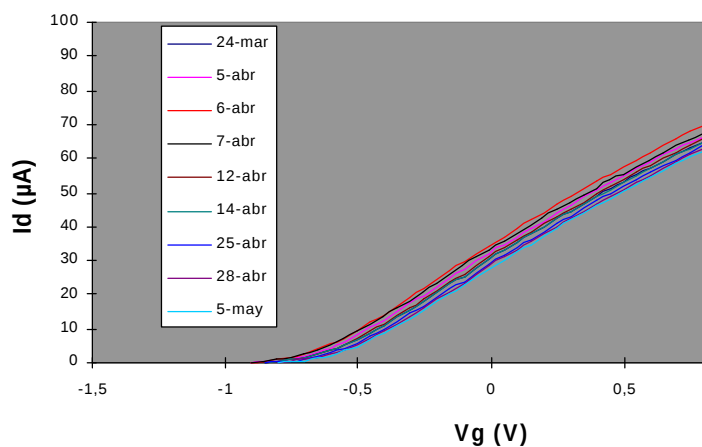


Deriva



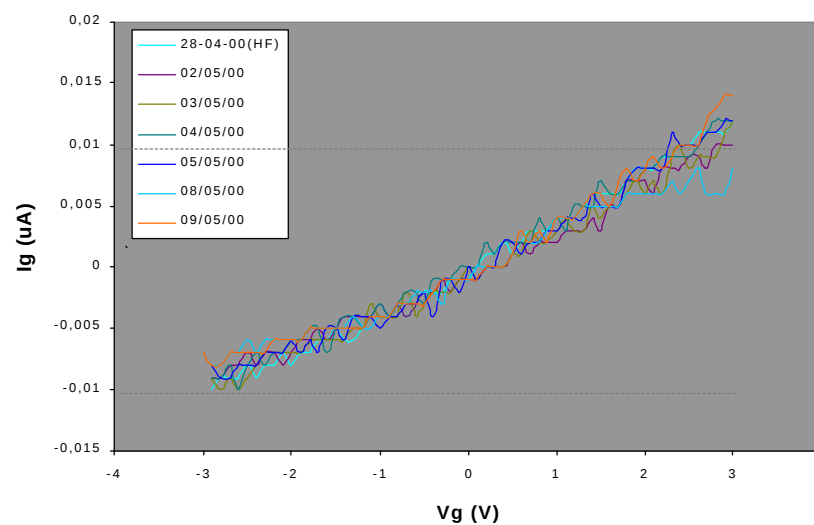
ISFET : Características eléctricas

Características eléctricas para ISFET pH sumergidos en solución hidroalcohólica



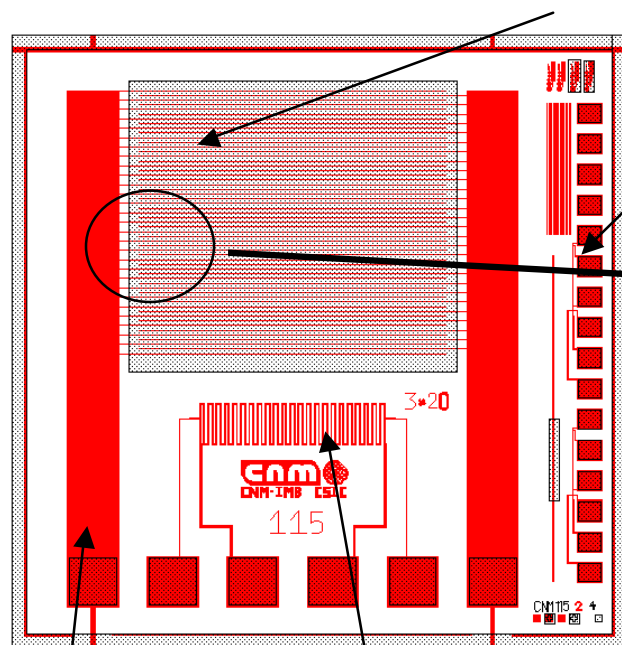
- Baja permeabilidad al agua
- Resistencia química
- Buena adhesión del encapsulante al substrato
- Corrientes de fuga bajas

Corrientes de fuga

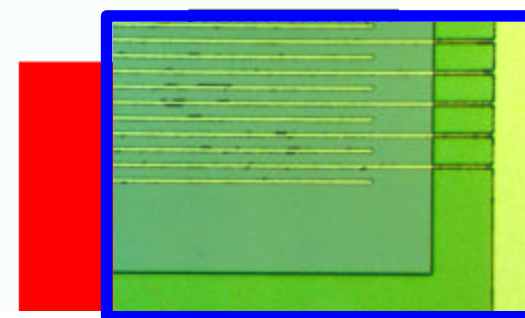


IDS (InterDigital Structures)

Electrodos de Platino (área activa)



Estructuras de Test

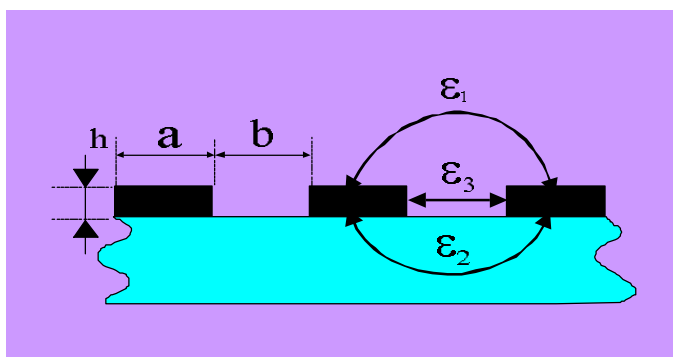


- Pequeño e integrable
- Resistente
- Velocidad de respuesta elevada
- Salida de baja impedancia

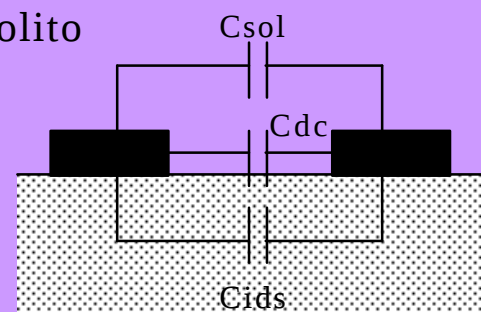
Resistencia de Pt

Barras colectoras de Pt

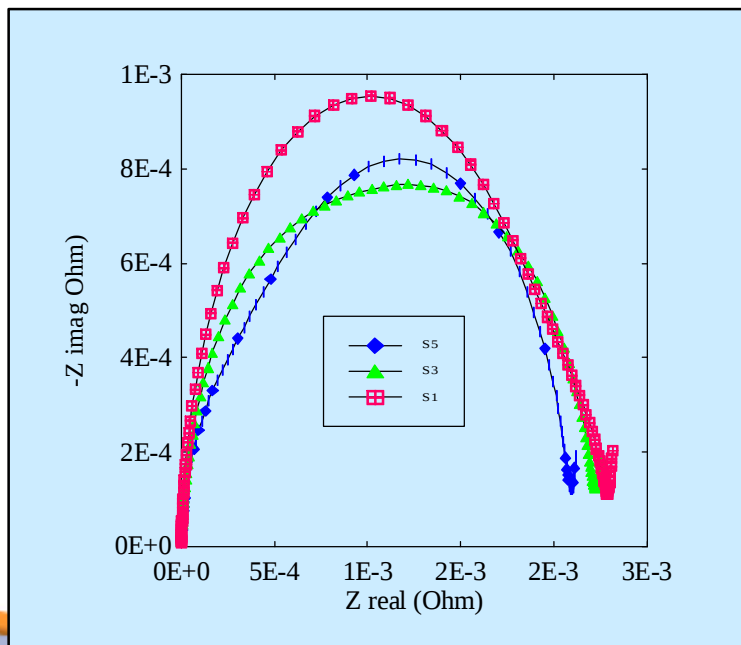
IDS: Características de funcionamiento



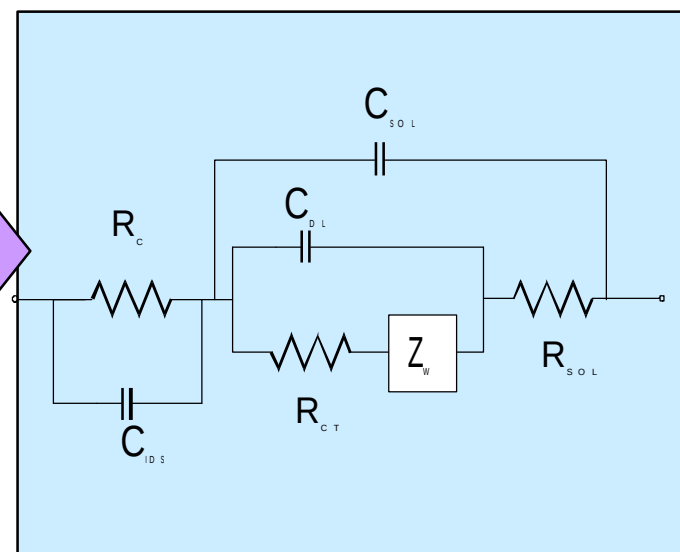
Sistema
IDS-electrolito



Grafica de impedancia

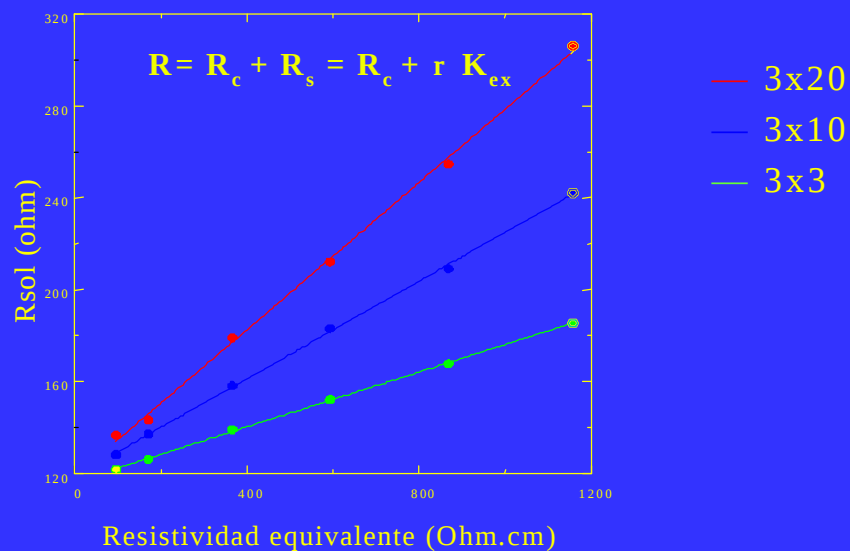


Circuito
equivalente

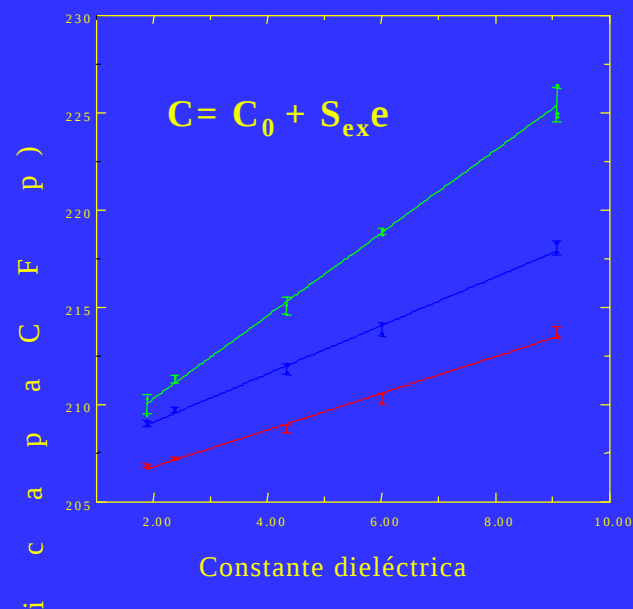


IDS: Parámetros de caracterización

Constante de celda



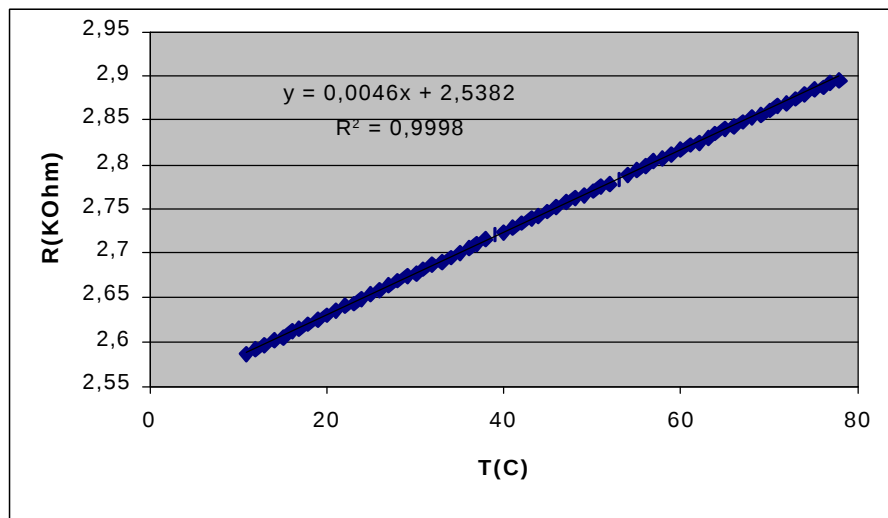
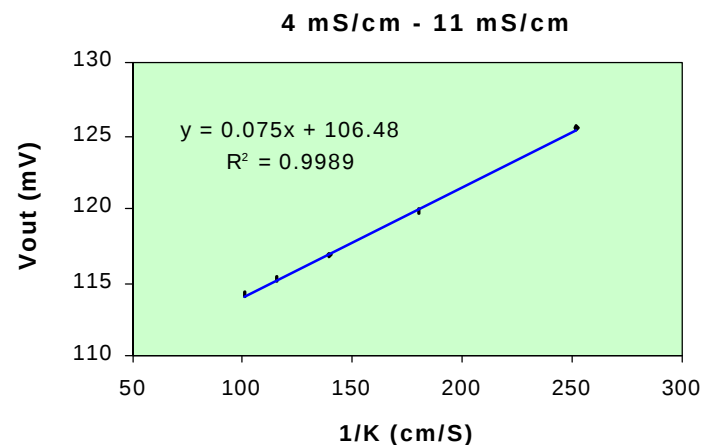
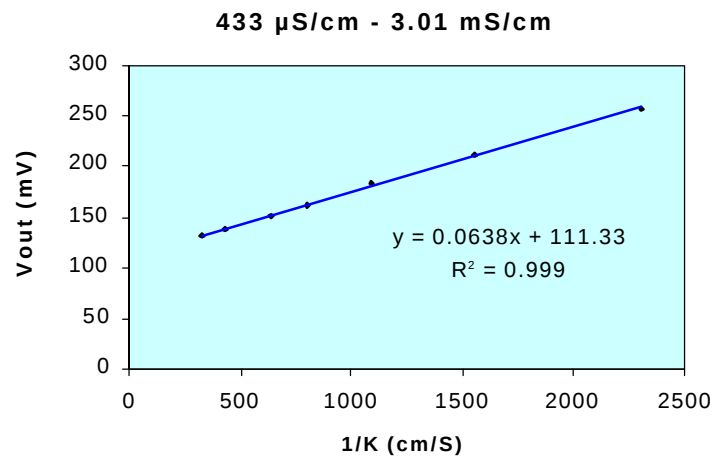
Sensibilidad



Name	Finger width (μm) (a)	Finger Distance (μm) (b)	Number of Fingers	Expected cell constant [cm^{-1}]
IDS 3 x 3	3	3	216	0.05
IDS 3 x 10	3	10	100	0.145
IDS 5 x 12	5	12	76	0.23
IDS 3 x 20	3	20	56	0.36

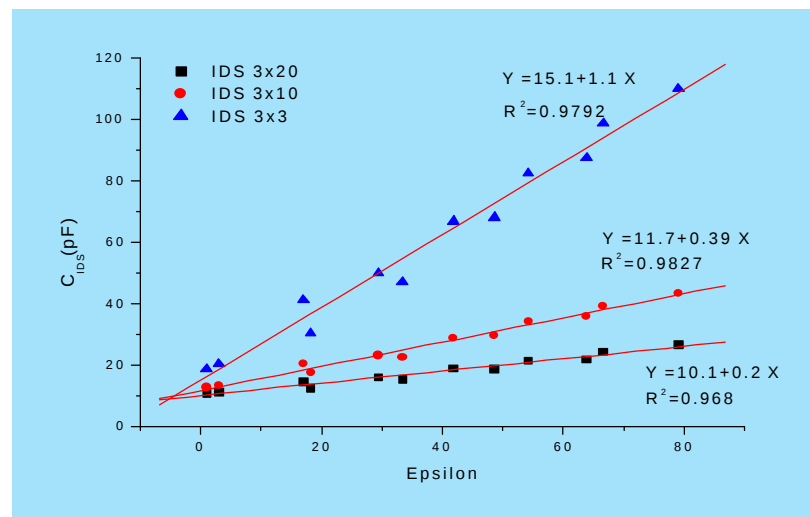
IDS: Aplicaciones

Sensor de conductividad



Sensor de Temperatura

Sensor dielectrométrico



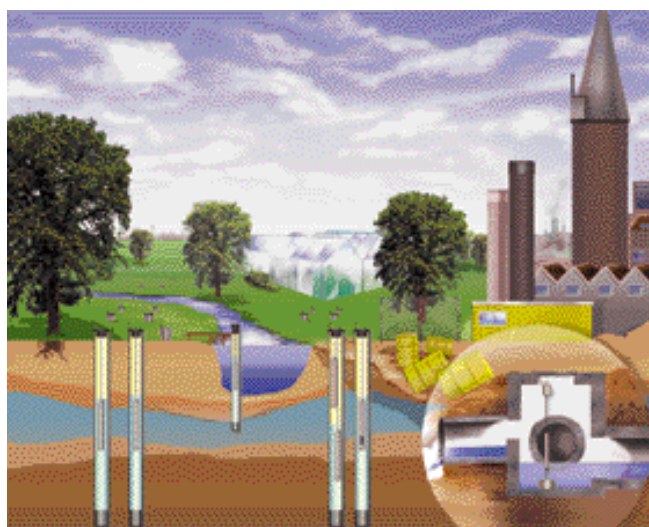
Índice

- Sensores fabricados con tecnología microelectrónica. Tecnología y características de respuesta.
- Aplicación de los sensores en medidas de aguas subterráneas
- Aplicación de los sensores en monitorización de tumbas radioactivas.
- Aplicación de sistemas multisensores para determinación de calidad de aguas. Lenguas electrónicas.

Aplicación de los sensores en medidas de aguas subterráneas

Objetivos

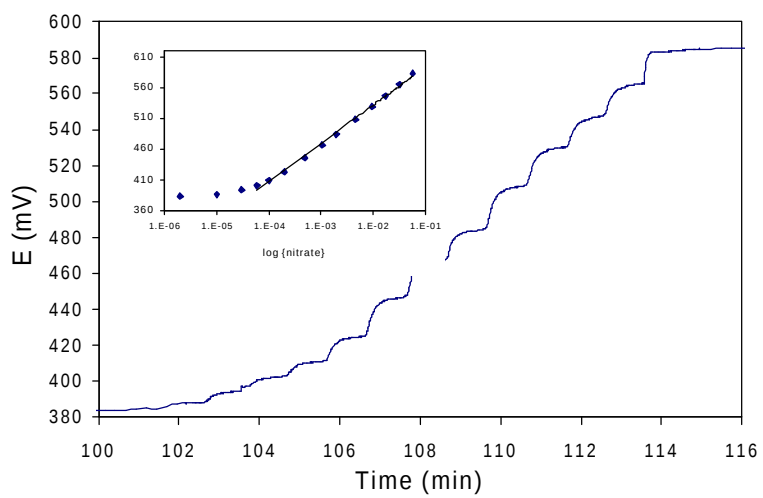
- ✓ Desarrollo de ISFETs de pH y nitratos (membranas fotocurables)
- ✓ Estudio características de respuesta
- ✓ Estudio de tiempo de vida (> 6 meses?)
- ✓ Estudio de la deriva (frecuencia de calibración, autonomía de los sensores)
- ✓ Integración en sonda especial



Características de respuesta I

	NO_3^- -ISFET	pH-ISFET
Sensibilidad (mV/decade)	65 ± 2	54-58
Límite de detección (M)	$3.5 \cdot 10^{-5}$	
Rango lineal (M)	$9 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2-12
Tiempo de vida	> 6 meses	> 8 meses

Recording of a nitrate-ISFET calibration



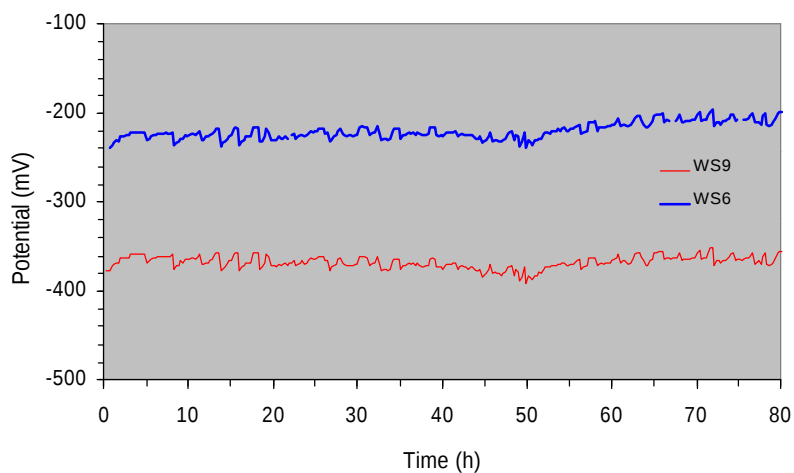
pK^{POT} values of nitrate ISFET

Ion, Concentration (M)	pK^{POT}
Cl^- , 0.01	1.7
NO_2^- , 0.01	1.0
HPO_4^{2-} , 0.01	3.2
H_2PO_4^- , 0.01	2.4
SO_4^{2-} , 0.1	3.3
HCO_3^- , 0.1	3.6

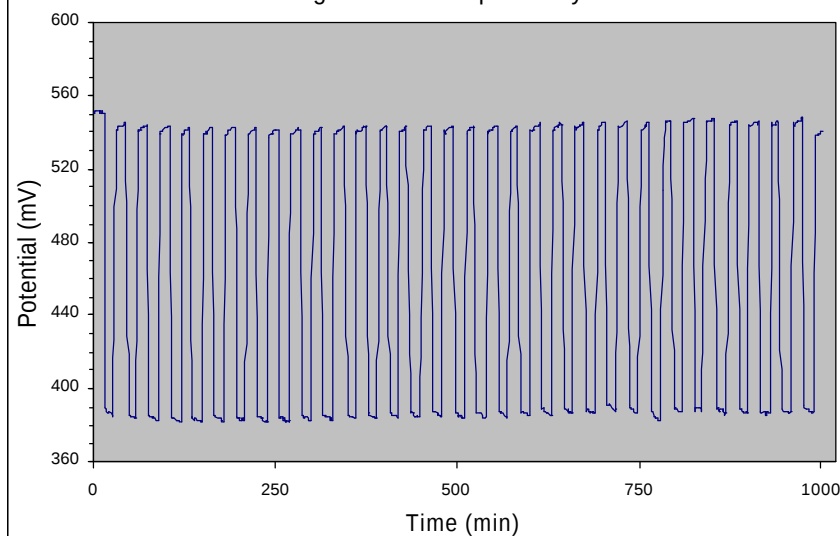
Características de respuesta II

	NO_3^- -ISFET	pH-ISFET
Deriva (mV/h)	KNO_3 0.01 M, 260 h, 30 min 0.3 KNO_3 0.001 M, 80 h, 15 min dl 0.15	pH 7 -0.04 pH 4 0.14

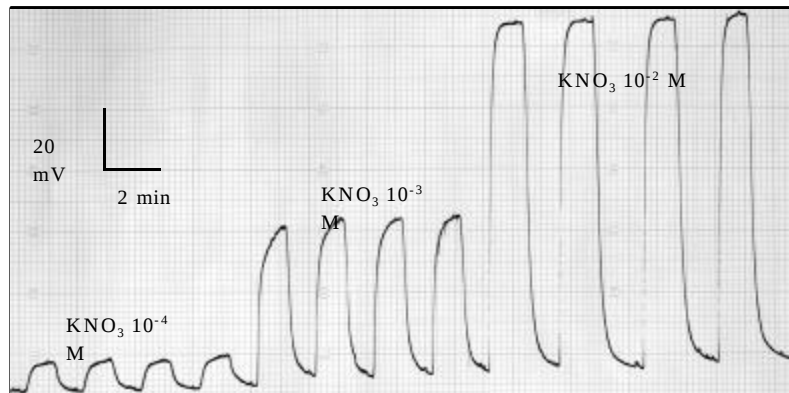
Potential variation of nitrate-ISFET in a KNO_3 solution



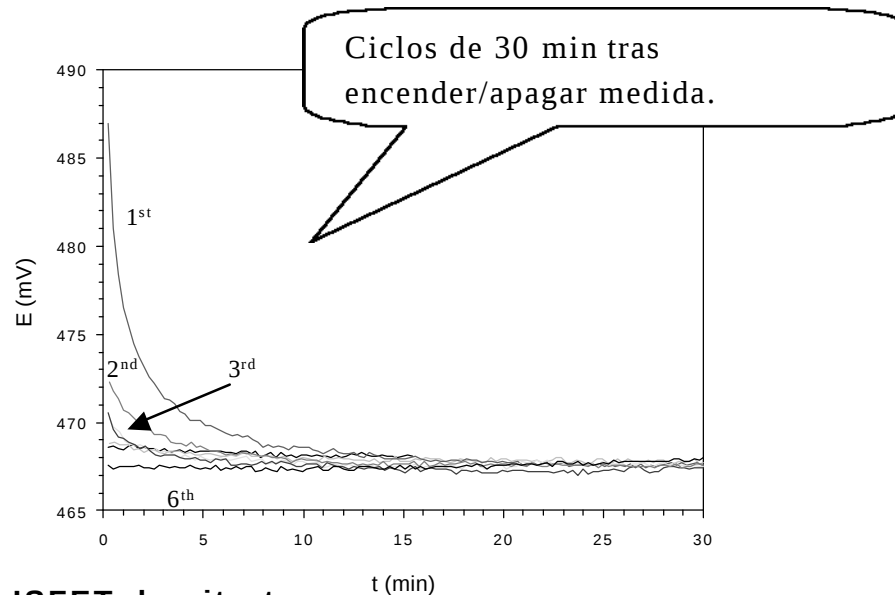
Long-term drift for pH 7/4 cycles



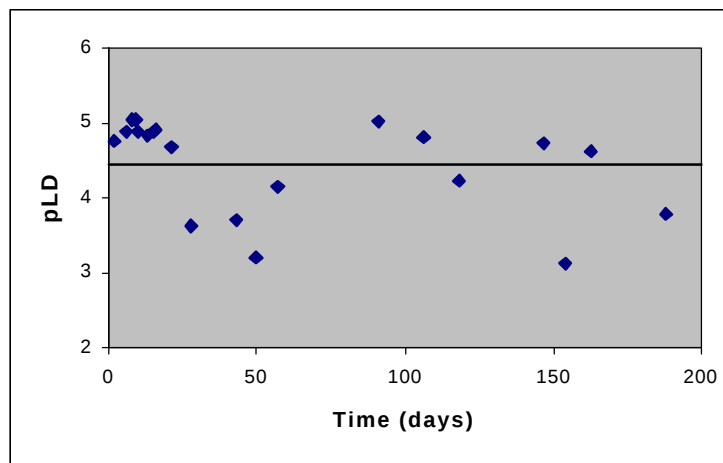
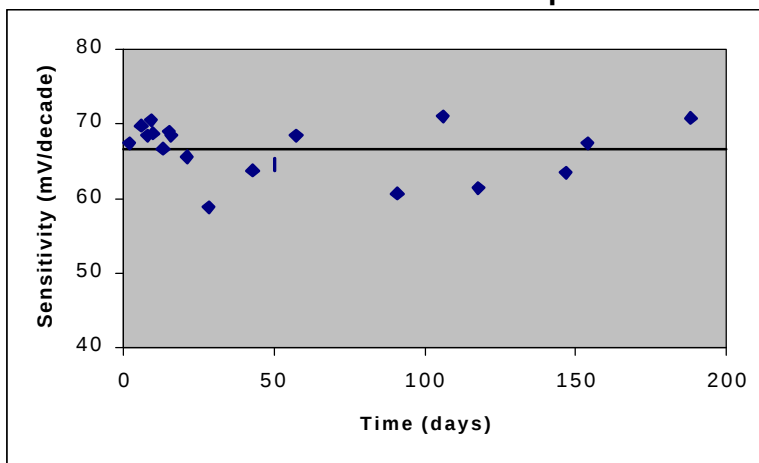
Características de respuesta III



Response of nitrate ISFET showing the reproducibility of signal.



Tiempo de vida del ISFET de nitratos



Indice

- Sensores fabricados con tecnología microelectrónica. Tecnología y características de respuesta.
- Aplicación de los sensores en medidas de aguas subterráneas
- Aplicación de los sensores en monitorización de tumbas radioactivas.
- Aplicación de sistemas multisensores para determinación de calidad de aguas. Lenguas electrónicas.

Control de aguas bentoníticas en tumbas radioactivas

La legislación Europea respecto el almacenaje y aislamiento de residuos radioactivos obliga a cubrir los contenedores con barreras de ingeniería y barreras naturales y a enterrarlos en lugares profundos. La función de estas barreras es:

- Aislar la carga radioactiva del medio ambiente
- Retrasar migración de radionucleidos
- Controlar el transporte de agua a través de estas.



**FEBEX project (Full scale
Engineered Barrier EXperiment
in crystalline host rock)**



Bentonita

- Baja permeabilidad
- Elevada capacidad de absorción de radionucleidos
- Buena expansibilidad

Barreras bentoníticas: Control de aguas

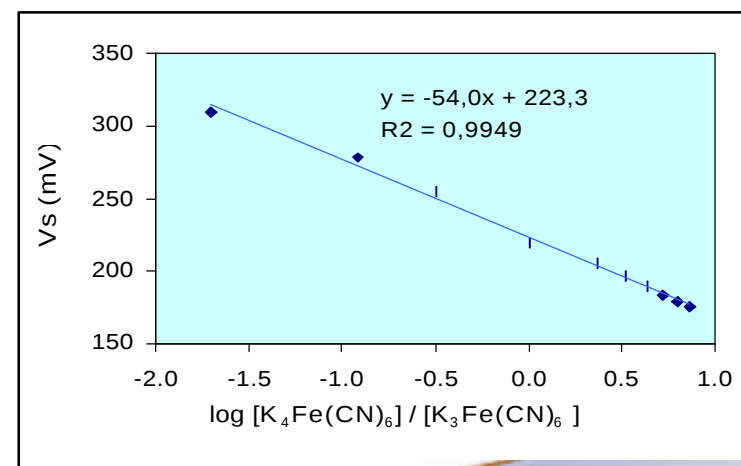
Objetivos:

- Medida de parámetros fisicoquímicos de las aguas intersticiales para identificar procesos de transporte.
- Sensores utilizados:
 - ISFET para pH
 - IDS para conductividad y potencial redox.
- Evaluación de los sensores en aguas bentoníticas y condiciones anóxicas
- Evaluación de los sensores en una maqueta de laboratorio

Potencial Redox

Response of 10 redox IDS for two standard solutions

	E_h 220mV (mV)	E_h 468mV (mV)
Average (n=10)	225,9	477,6
RSD %	0,2	1,2
Commercial electrode	226,6	478,7



Evaluación de los sensores en aguas sintéticas

Saline water	
Ions	Concentration mM
Cl ⁻	100
Ca ²⁺	10
SO ₄ ²⁻	15
Mg ²⁺	15
Na ⁺	80
Analytical parameters	
pH	7.0
Cond.	13 mS/cm

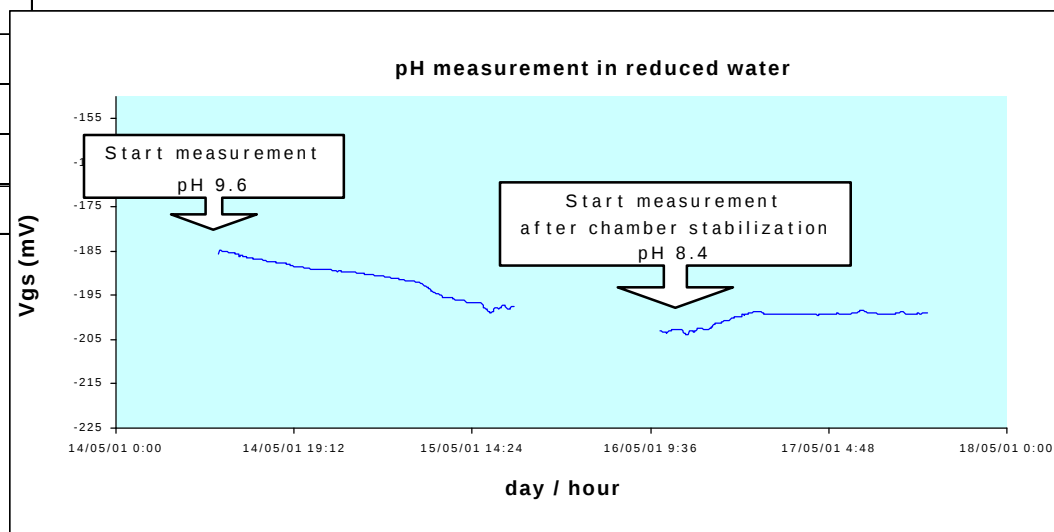
Reduced granitic water	
Ions	concentration in mM
Cl ⁻	0.493
F ⁻	0.017
SO ₄ ²⁻	0.017
HCO ₃ ⁻	4.638
SiO ₂	0.333
Ca ²⁺	0.100
K ⁺	0.054
Mg ²⁺	0.123
Na ⁺	4.823
Fe ²⁺	8.9e-4
Analytical parameters	
Eh	-150 mV
pH	7.75
Conductivity	405 μS cm ⁻¹

Evaluación de los sensores en aguas sintéticas

Medida de pH

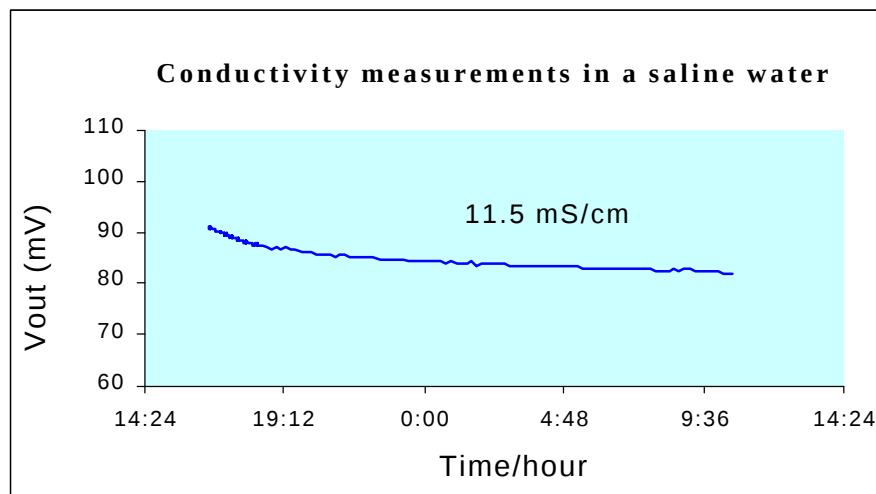
Water sample	Day	pH ISFET	Commercial electrode
Saline	1	6,59	6,50
	2	6,41	6,50
	3	6,45	6,50
	4	6,43	6,76
Paired t-test	$t_{crit}: 3.2, T_{calc}: 1.1$		
Reduced	1	8,99	8,74
	2	8,62	8,85
	3	8,87	8,85
	4	8,62	8,85
	5	8,75	8,75
	6	8,81	8,75
Paired t-test	$t_{crit}: 2.6, T_{calc}: 0.3$		

pH monitoring of reduced water in an anoxic chamber



Evaluación de los sensores en aguas sintéticas

Medida de conductividad



IDS conductivity measurements in two synthetic water samples			
Day	Water sample	IDS (mS/cm)	Commercial electrode (mS/cm)
1	Saline	9,0	11,9
4		6,8	10,7
9		6,6	10,5
11		7,6	11,5
15		7,4	11,6
18		0,947 ⁽¹⁾	0,833 ⁽¹⁾
Day	Water sample	IDS (μS/cm)	Commercial electrode (μS/cm)
36	Reduced	526	440
37		516	520
38		452	527
39		622	655
40		631	570
43		650	599

⁽¹⁾Values with a 1/25 dilution of saline water

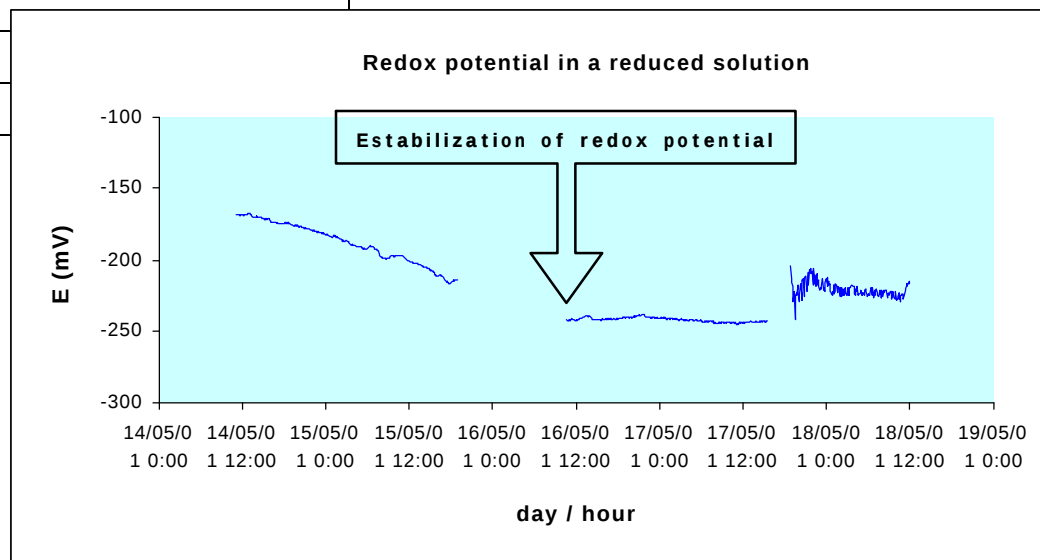
TESEO (CYTED) e

SIIAM (PD&I - TI - CNPa)

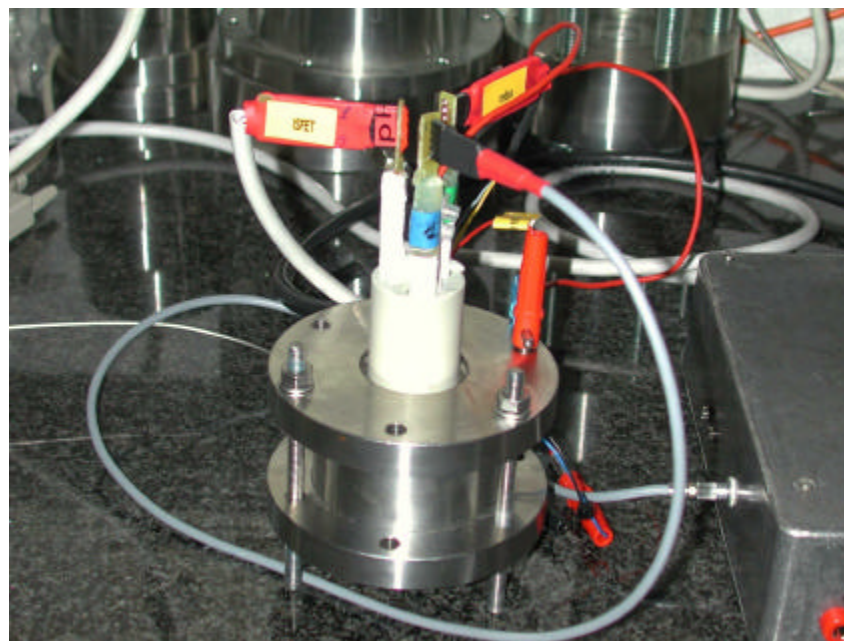
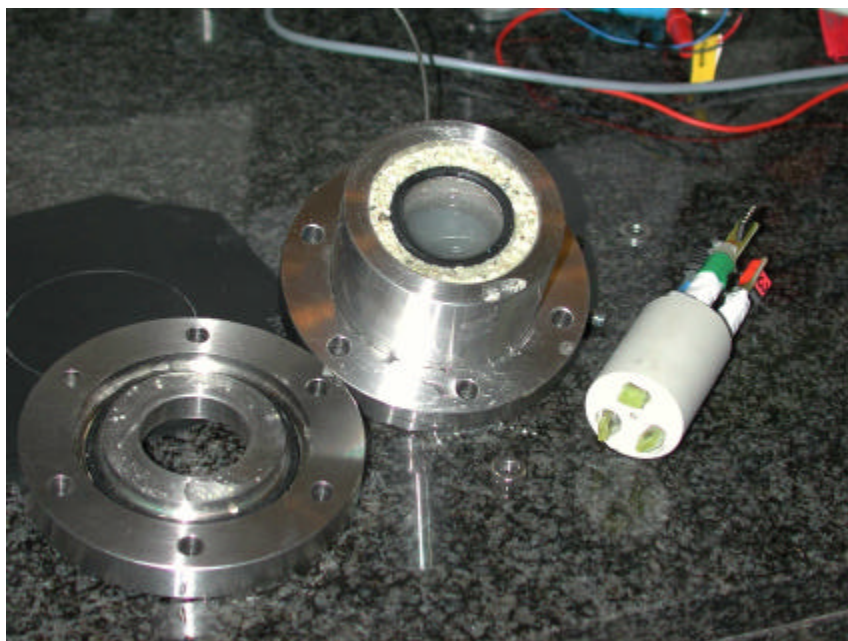
Evaluación de los sensores en aguas sintéticas

Medida de potencial Redox

Water sample	Time (day)	IDS E_h (mV)	Commercial electrode E_h (mV)
Saline	1	383,9	360,5
	4	322,4	272,2
	9	363,2	364,6
	11	337,6	423,3
	15	315,9	365,1
Reduced	18	-214	
	24	-221	
	36	-165	

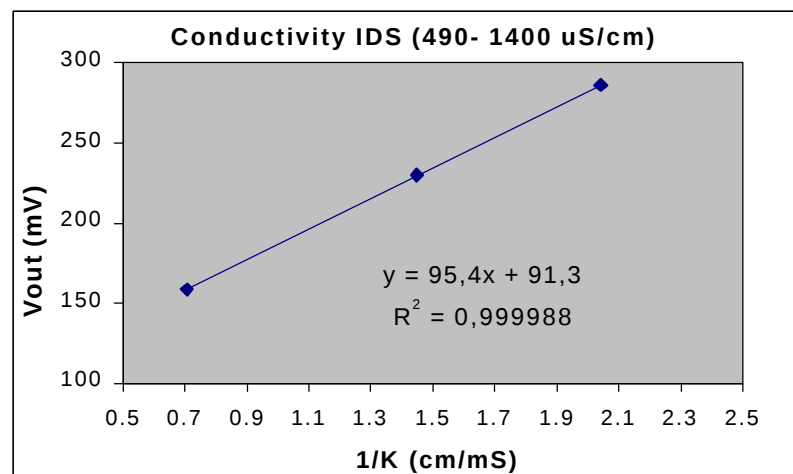
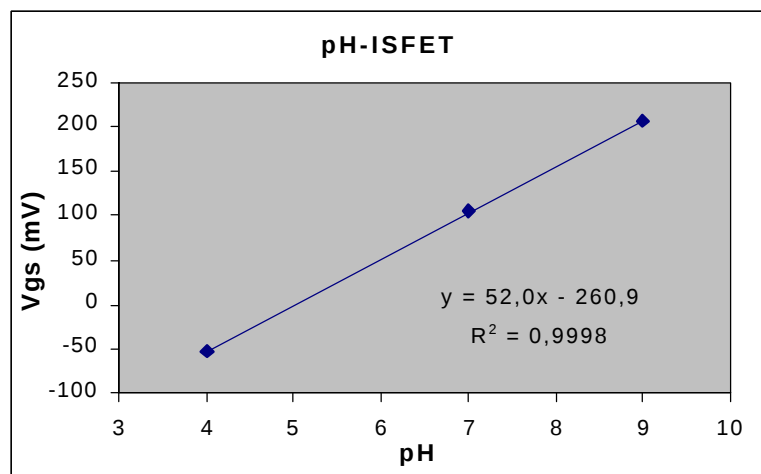


Evaluación de los sensores en la maqueta



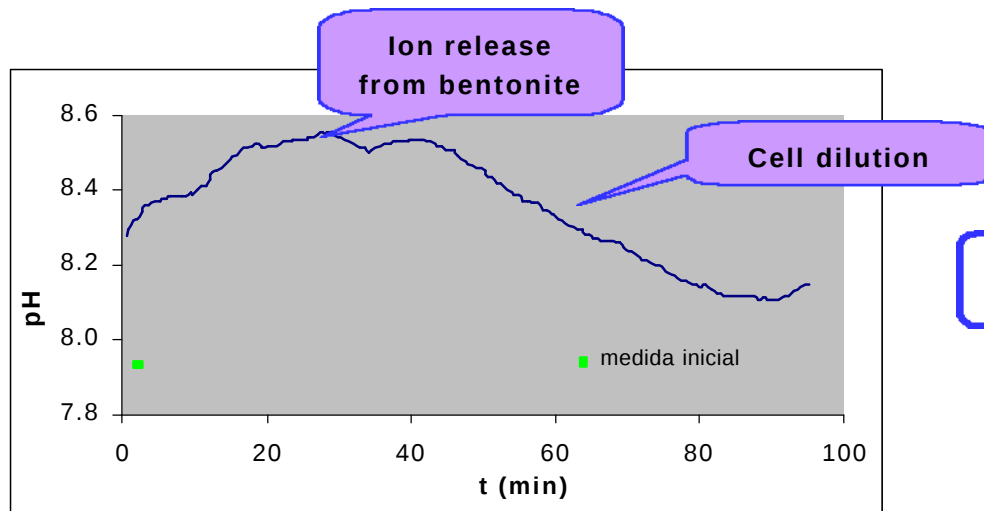
- Sonda con tres sensores y electrodo de referencia comercial
- Celda de acero inoxidable con bentonita compactada
- Entrada continua de solución de medida mediante orificio lateral.
- Medida de pH, conductividad y ORP de solución que pasa a través de la bentonita.

Calibración de los sensores

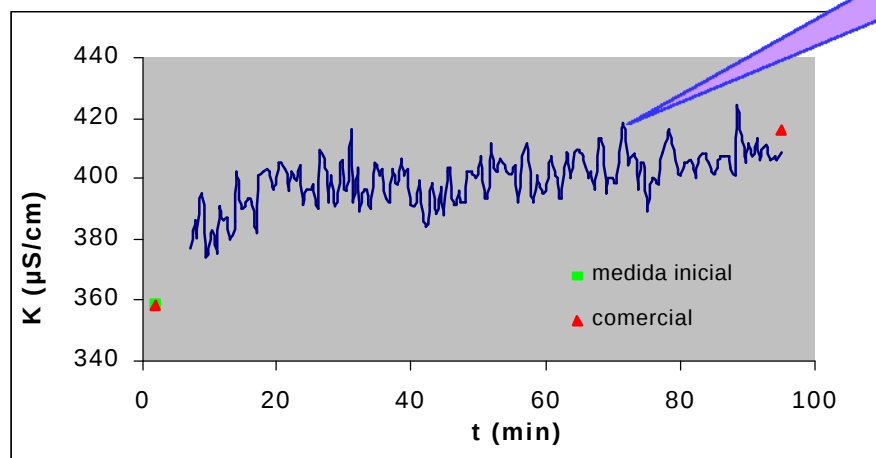


Standard solution	220 mV	468 mV
Redox IDS	213.8	430.4
	214.6	432.5
	216.8	434.3
	217.8	436.0
	218.3	436.4
	218.4	438.6
	218.0	440.2
	219.7	441.1
	218.9	442.5
	220.6	444.9
Average	217.7	437.7
SD	2.12	4.59

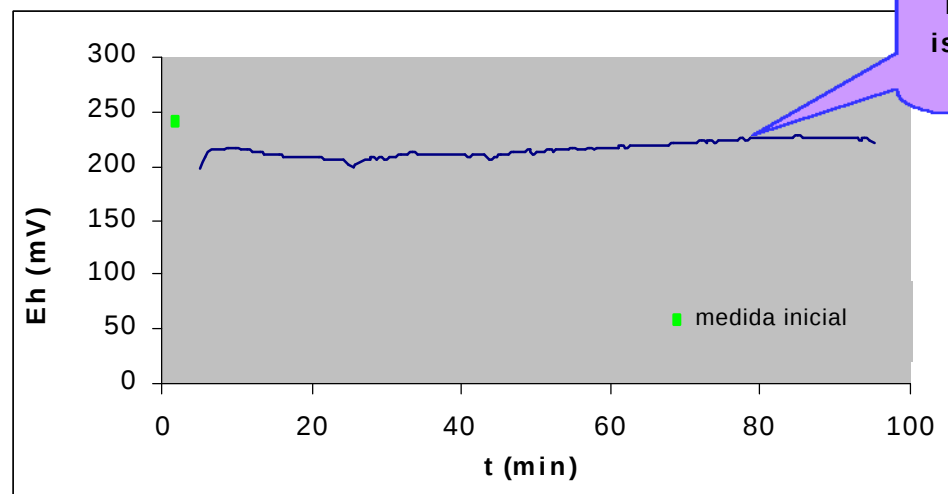
Evaluación de la respuesta de los sensores



Solución de prueba: Agua mineral



Evaluación de la respuesta de los sensores

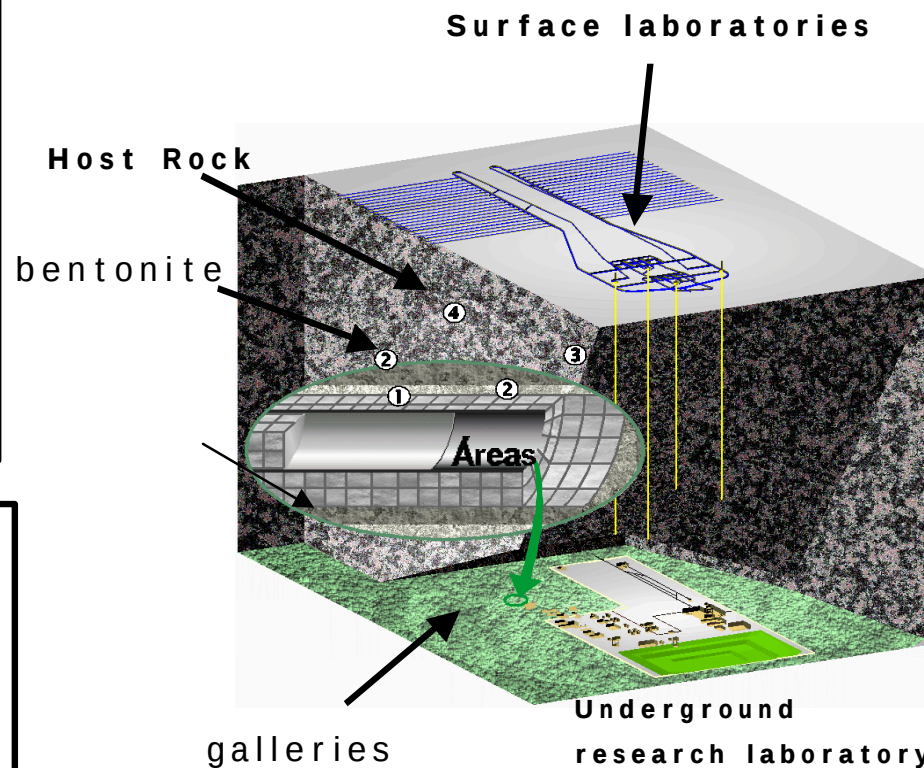
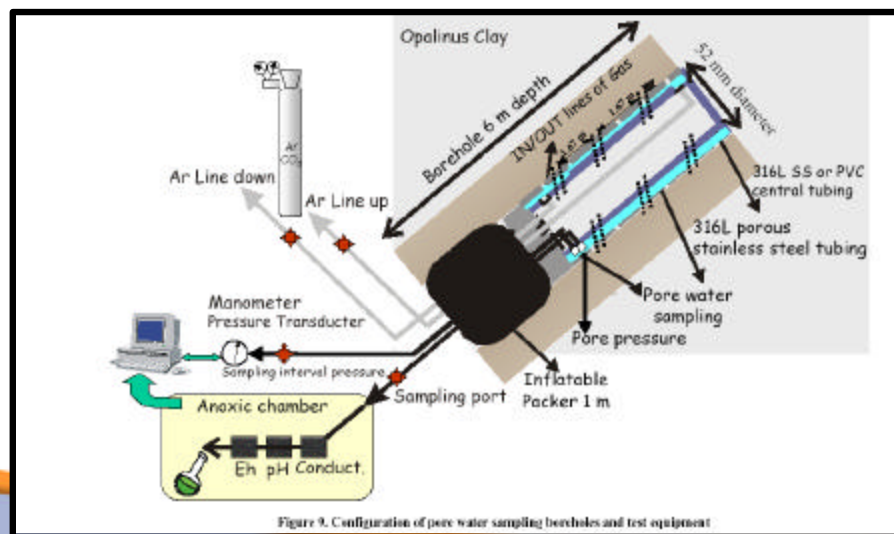
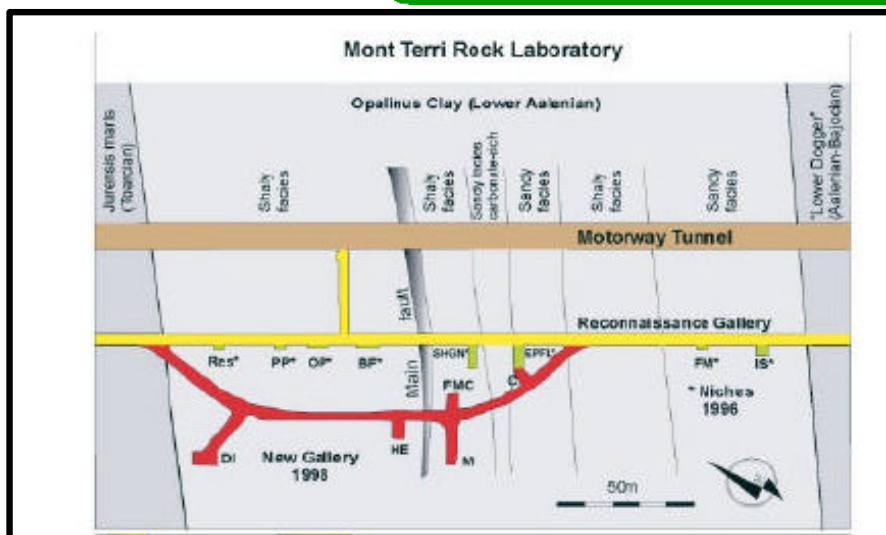


Conclusiones

- Medida con los tres sensores es posible (no interferencias)
- Los resultados obtenidos con la maqueta son coherentes y permiten pensar en la viabilidad de la medida.
- Estudios a realizar en un futuro:
 - Tiempo de vida de los sensores en las maquetas y en condiciones anóxicas
 - Aplicación en un laboratorio subterráneo

REPOSITORIES OF RADIOACTIVE WASTE

Mt. Terri project



Indice

- Sensores fabricados con tecnología microelectrónica. Tecnología y características de respuesta.
- Aplicación de los sensores en medidas de aguas subterráneas
- Aplicación de los sensores en monitorización de tumbas radioactivas.
- Aplicación de sistemas multi-sensores para determinación de calidad de aguas. Lenguas electrónicas.

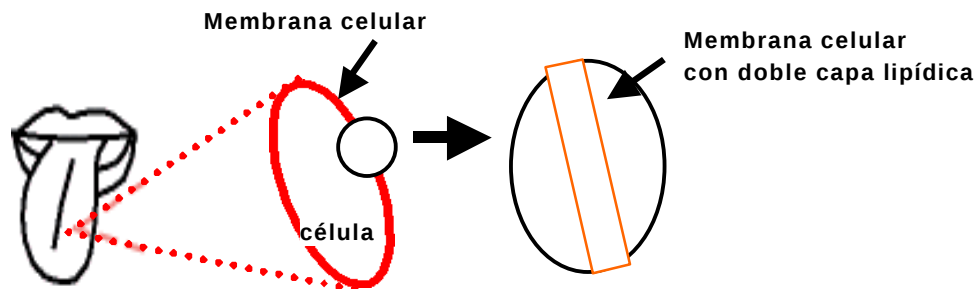
Aplicación de sistemas multi-sensores para determinación de calidad de aguas. Lenguas electrónicas.

SABOR

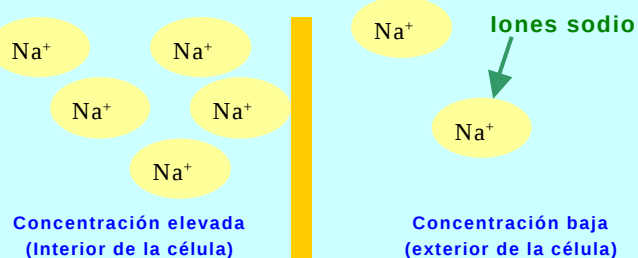
Sensación debida a conjunto de sustancias

Categorías:

- **Salado:** NaCl
- **Dulce:** glucosa, fructosa
- **Amargo:** quinina, cafeína
- **Ácido:** HCl, ácido acético
- **“Umami”:** glutamato monosódico (MSG)

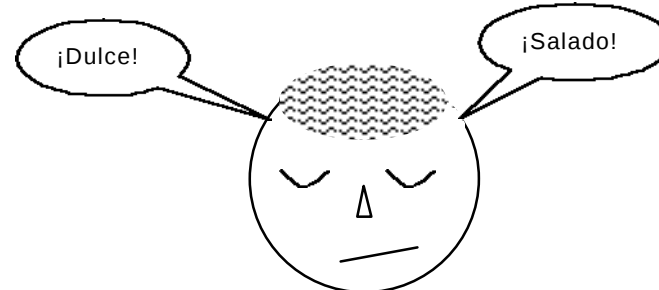


En la lengua se encuentran las papilas gustativas con las células sensoriales. La membrana celular es la responsable de la recepción del estímulo ante el alimento.



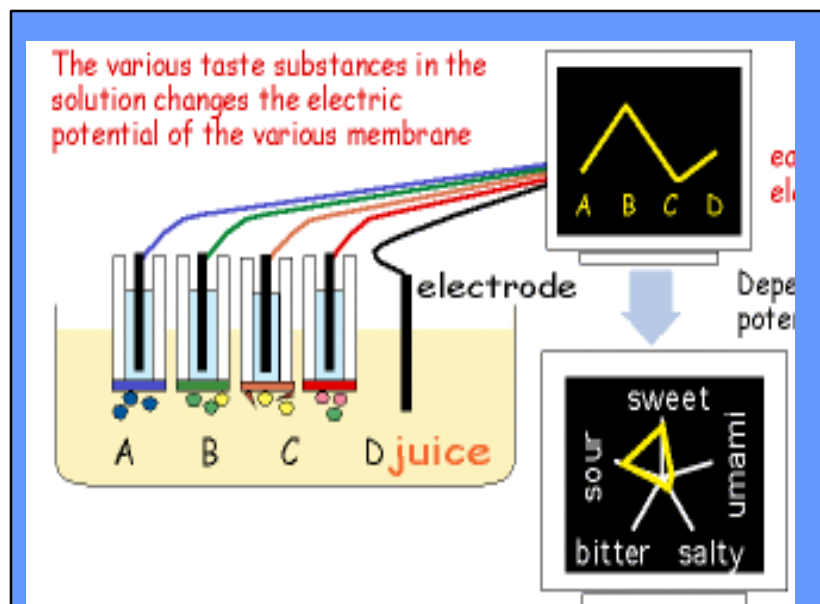
Membrana celular

La diferencia de concentración de iones entre el interior de la membrana y el exterior da lugar a una señal eléctrica. La intensidad de esta señal dependerá del tipo de componente y de la concentración de éste en el alimento.



Esta señal se envía al cerebro donde las neuronas la procesan para identificar el sabor del alimento.

Lengua electrónica: Definición



Esquema del funcionamiento de una LE: Cada sensor (A,B,C,D) responde de una forma distinta ante las especies de la muestra. Esta respuesta ofrece una huella característica

Ventajas:

- No limitadas a subjetividad
- Siempre dispuestas
- No se saturan (fatiga)

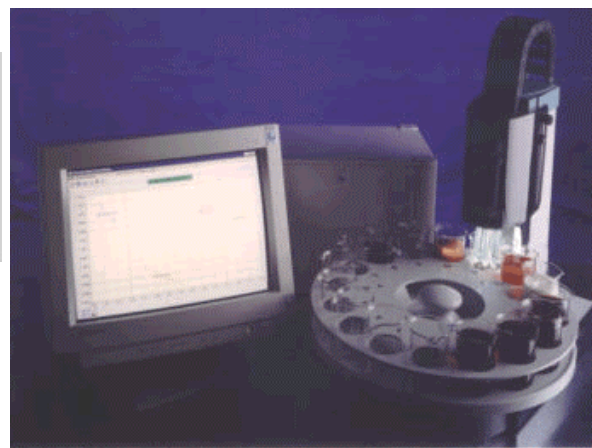
Aplicaciones

- ✓ Alimentación, bebidas, cosmética y medio ambiente
- ✓ Control de calidad y fraude
- ✓ Selección de tipos de alimentos
- ✓ Determinación de D.O. En vinos

Lengua electrónica: Sistemas comerciales



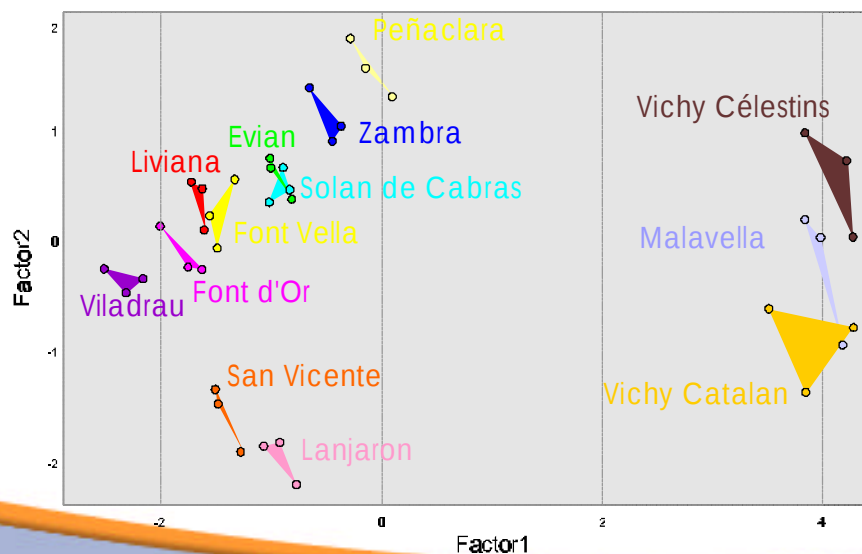
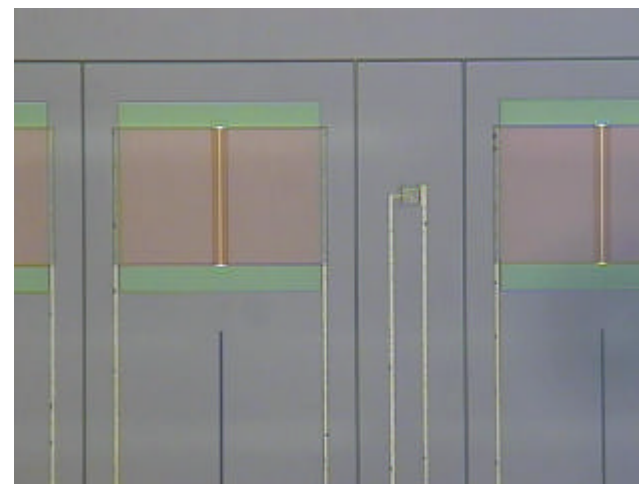
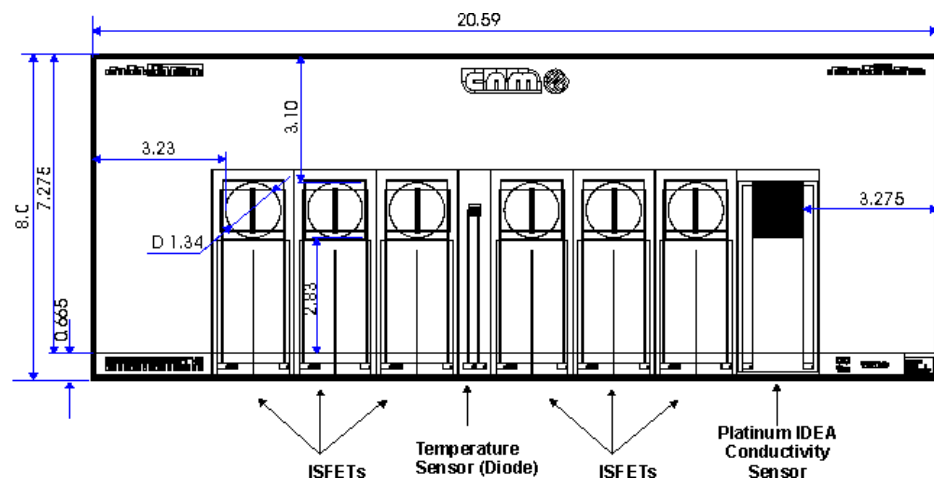
Anritsu



- Matriz de sensores (potenciométricos/ISFET)
- Medida de líquidos (comp. Orgánicos e inorgánicos)
- Muestreado automático
- Medida cualitativa y cuantitativa
- Métodos quimiométricos (PCA, PLS) para tratamiento datos

Resultados
en minutos!

Aplicación de microelectrodos para determinación de calidad de aguas



Análisis de agua mineral: 6 ISFET y 2 IDS. Resultados de PCA.

Agradecimientos

- CIEMAT : Pedro Rivas, Ana M^a Fernández, Pedro González.
- UE (proyectos: ACS, Watersen, MICS)
- CNM : Nerina Domínguez, Alfredo Cadarso, Natalia Abramova, Ángel Merlos, Javier Bermúdez.
- UAB : Julián Alonso, Ráquel Palencia, Albert Beltran.
- UPC : Antonio Florido.