

Desarrollo de un programa de control para el polarógrafo PARC M-384B

Carlos León Rojas¹

Palabras clave

M-384B, polarografía, control remoto, automatización.

Resumen

Se desarrolló una aplicación informática utilizando Visual Basic, la que permite conectar el polarógrafo PARC M-384B a una computadora, delegándose en esta última el control del primero y permitiendo con ello aumentar en gran medida las limitadas posibilidades del instrumental utilizado. La aplicación informática se diseñó de tal manera que se permitiera la comunicación bidireccional entre una computadora y el polarógrafo utilizando un puerto serie, automatizar la programación de las condiciones instrumentales en el polarógrafo, iniciar un análisis en el polarógrafo utilizando las condiciones programadas, transferir los voltamperogramas desde el polarógrafo a la computadora para su

almacenamiento y posterior tratamiento, imprimir los voltamperogramas y los resultados obtenidos a partir de ellos en una impresora con la calidad adecuada, aplicar rutinas estadísticas y matemáticas a los voltamperogramas obtenidos y por último, generar resultados en formatos compatibles con otras aplicaciones informáticas. El Programa de Control ha sido puesto a prueba por casi dos años y demostró ser muy útil en el trabajo diario. Si bien el programa es completamente funcional, todavía se está en la etapa de evaluación, prueba y mejora de este, por lo que no se descartan posibles adiciones y correcciones.

Introducción

La polarografía se desarrolla a partir de las investigaciones del profesor Heyrovsky, quien obtuvo el premio Nobel de Química en 1959. La técnica desarrollada tiene como principal característica el uso de

1. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 2060 San Pedro, Montes de Oca, correo electrónico: cleon@equi.ucr.ac.cr

un electrodo de gotas de mercurio como electrodo de trabajo.

Existe un gran número de equipos voltamperométricos que permiten realizar análisis por esta técnica. Uno de ellos, que además es uno de los más utilizados, es el polarógrafo PARC M-384B. Debido a las limitaciones que presenta, en cuanto a almacenamiento digital de los voltamperogramas, impresión y tratamiento matemático y estadístico de estos, se decidió desarrollar una aplicación informática que permitiera conectar el polarógrafo a una computadora, delegándose en esta última el control del primero y permitiendo aumentar con ello en gran medida las posibilidades del instrumental utilizado.

Las principales limitaciones que posee el analizador PARC M-384B se pueden resumir en:

- *Limitada capacidad de almacenamiento de los métodos y los voltamperogramas.*
- *Incompatibilidad de los voltamperogramas almacenados con cualquier programa informático.*
- *Escasa capacidad de tratamiento matemático y/o estadístico de los resultados.*
- *Baja capacidad de automatización.*
- *Impresión de baja calidad de los voltamperogramas.*

La aplicación informática se diseñó de tal manera que se permitieran las siguientes operaciones:

- *Permitir la comunicación bidireccional entre una computadora y el polarógrafo, mediante la utilización de un puerto serie.*
- *Automatizar la programación de las condiciones instrumentales en el polarógrafo.*
- *Iniciar un análisis en el polarógrafo, mediante la utilización de las condiciones programadas.*

- *Transferir los voltamperogramas desde el polarógrafo a la computadora para su almacenamiento y posterior tratamiento.*
- *Imprimir los voltamperogramas, y los resultados obtenidos a partir de ellos en una impresora con la calidad adecuada.*
- *Aplicar rutinas estadísticas y matemáticas a los voltamperogramas obtenidos.*
- *Generar resultados en formatos compatibles con otras aplicaciones informáticas.*

Para estos efectos, se hace uso del puerto RS-232 con que está equipado el polarógrafo. El RS-232 es una interfaz de comunicaciones estándar. Es ampliamente utilizado para la comunicación entre diversas unidades digitales como computadoras, impresoras y otros. Una de sus principales características, es que permite la comunicación bidireccional, lo cual aumenta grandemente la utilidad de la interfaz¹. En la comunicación serial, la transferencia de datos se hace mediante la utilización de caracteres. Es decir, al transmitir de la computadora al polarógrafo la secuencia “-0.200”, la interfaz RS-232 envía cada uno de los caracteres que la conforman, uno a la vez, luego de convertirlo a su respectivo código binario ASCII.

Elaboración del programa

Para el desarrollo del programa de control se utilizó el entorno de programación Visual Basic 6.0 de Microsoft que, aunque basado en el clásico Basic (Beginners All-Purpose Symbolic Instruction Code), utiliza una interfaz mejorada que le da una estructura de programación más “visual” (de ahí el nombre).

En lugar de escribir numerosas líneas de código para describir la apariencia y la ubicación de los elementos que

componen la interfaz gráfica, simplemente se deberán agregar los objetos prefabricados que proporciona Visual Basic y colocarlos en la pantalla en las posiciones deseadas². Sin embargo, la mayoría de las acciones asociadas a botones, cuadros de texto desplegados, menús, etc., deben ser programadas en código, aunque este normalmente es sencillo.

El control del polarógrafo se efectúa utilizando los códigos de control que se incluyen en el Manual de Instrucciones de este³ y que sustituyen los botones del panel

frontal del equipo. Las acciones Stop, Advance, Hold y Continue no pueden ser simuladas por la computadora.

Descripción del programa de control

En la Figura N.º 1 se muestra la pantalla inicial; en ella, al presionar el botón “INICIO”, se establece la comunicación con el polarógrafo; si esta falla, se inicia en la modalidad “sin conexión”, que permite trabajar con el programa sin estar conectado al polarógrafo.



Figura N.º 1. Pantalla inicial del programa de control.

La Figura N.º 2 muestra la pantalla principal o *Menú Principal* del programa, desde ella se puede acceder a las diferentes secciones de este. Presenta cuatro opciones principales: “INICIAR UN ANÁLISIS”, “Obtención Secuencial

de Polarogramas”, “Recuperación y manejo de ficheros” y “Configuración del Programa de Control”.

El botón más grande, rotulado como “INICIAR UN ANÁLISIS”, permite

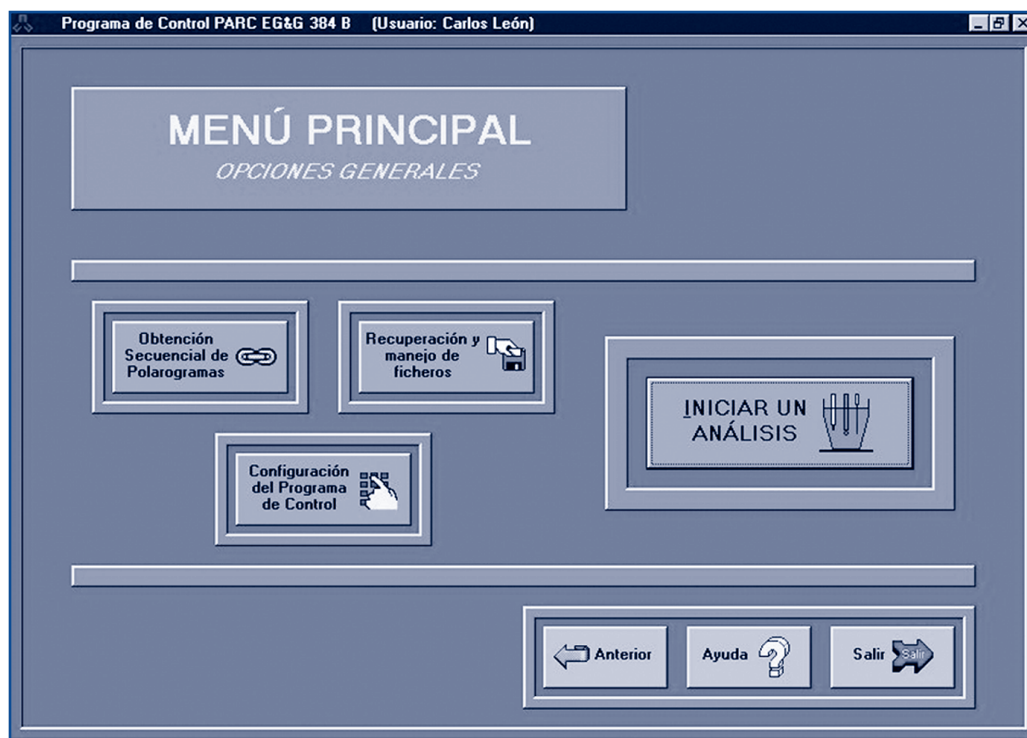


Figura N.º 2. Menú Principal del Programa de Control.

acceder a la pantalla *Programación de las Condiciones Instrumentales* del polarógrafo PARC M-384B. En esta nueva pantalla (Figura N.º 3), se pueden programar todas y cada una de

las condiciones instrumentales con que cuenta el polarógrafo, siempre teniendo en cuenta que solo estarán activas aquellas opciones correspondientes a la técnica electroanalítica que se haya seleccionado.

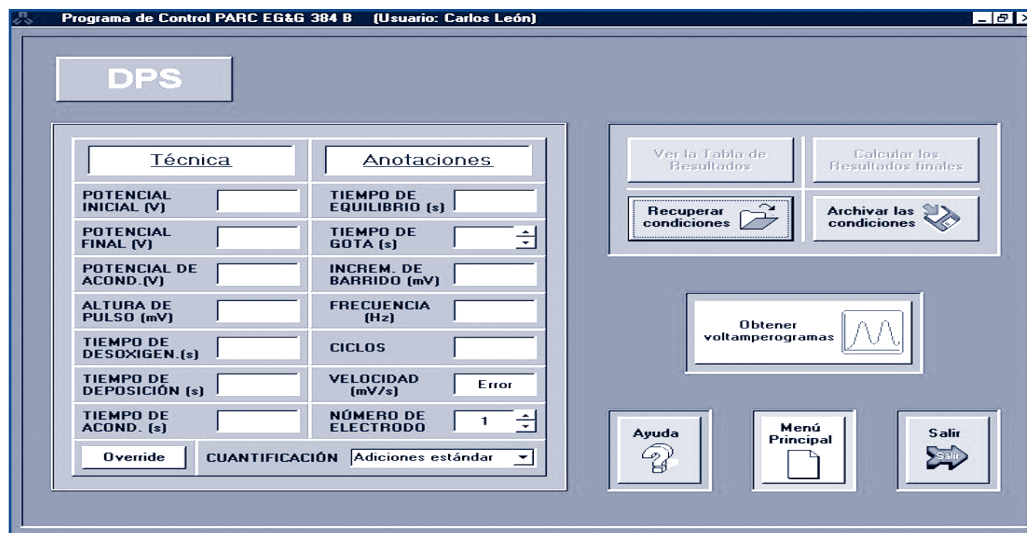


Figura N.º 3. Ventana de configuración de condiciones instrumentales.

La Figura N.º 4 muestra la *Ventana Principal de Obtención de Voltamperogramas*. Entre otras cosas, permite definir un voltamperograma como blanco o muestra y hasta siete diferentes niveles de concentración en el caso de disoluciones patrón o adiciones estándar. Las iniciales que aparecen arriba a la izquierda indican la técnica seleccionada.

Si se presionan las opciones *Señales* o *Ver Resumen de Resultados*, aparecen otras nuevas que se muestran en la Figura N.º 5. Como puede verse, se permite la programación de hasta 4 señales diferentes, con su potencial y su concentración, en el caso de que se trate de estándares. Toda esta información, incluyendo la descripción, se almacena junto con cada voltamperograma. Además, se muestra un resumen de todos los resultados obtenidos hasta ese momento.

Los voltamperogramas se almacenan automáticamente en ficheros cuyo nombre sigue el formato ddmmaa##.pol o ddmyy##.blc, donde dd indica el día, mm el mes, aa los últimos dos dígitos del año, ## un número consecutivo correspondiente al número de polarograma obtenido cada día y la extensión *.pol o *.blc se asignará dependiendo de si el polarograma se ha establecido como blanco (blc), muestra (pol) o estándar (pol). Además, a partir del directorio preseleccionado como base para el almacenamiento de los voltamperogramas, el programa creará un sistema de directorios que seguirá el formato “\mmaa\ddmmaa\”. En este directorio se almacenarán no solo los voltamperogramas, sino, también, los ficheros de anotaciones asociados a los métodos y los comentarios al análisis.

A partir del Menú Principal, es posible acceder a otras tres opciones del Programa de Control:

- *Obtención secuencial de voltamperogramas*
- *Recuperación de voltamperogramas*

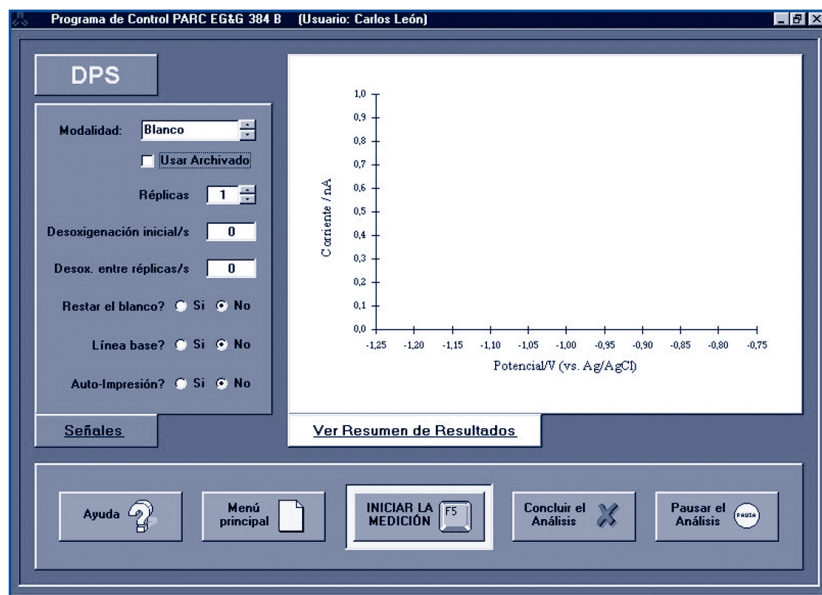


Figura N.º 4. Ventana principal de obtención de voltamperogramas.

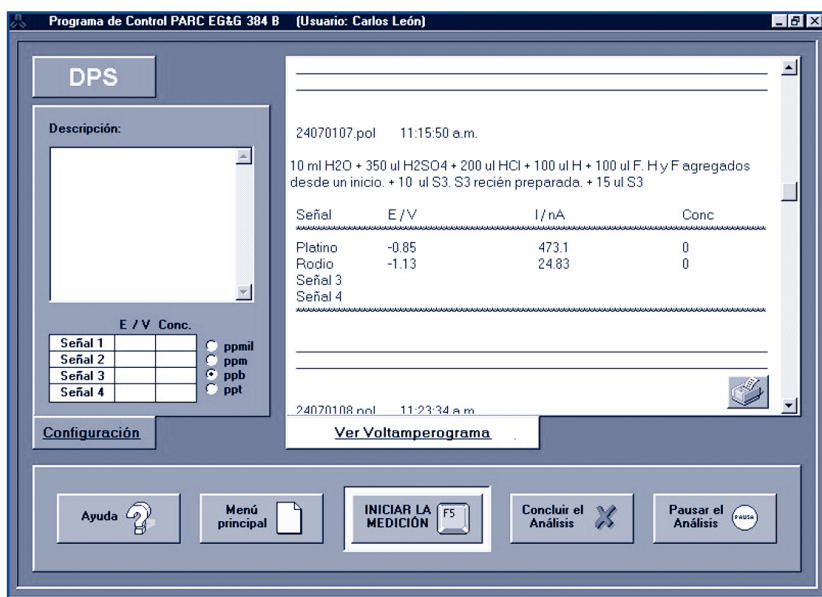


Figura N.º 5. Ventana principal de obtención de voltamperogramas.

- *Configuración del programa de control*

La pantalla “*Obtención secuencial de voltamperogramas*” permite programar secuencias automáticas de análisis utilizando archivos de condiciones previamente creados. Esta opción es muy útil en los procesos de optimización de condiciones instrumentales dentro del desarrollo de metodologías nuevas de análisis.

La tercera opción del *Menú Principal* del programa posibilita acceder a la ventana que contiene el menú para trabajar con voltamperogramas archivados.

Las opciones incluidas en este son **Recuperar, Recuperación múltiple, Hacer copia de respaldo de los voltamperogramas, Impresión múltiple, Tabla de asignación, Recalcular rectas de calibrado, Procedimientos estadísticos prediseñados y Tratamiento matemático.**

La última opción del *Menú Principal* es **Configuración del Programa de Control**. Entre otras opciones, en esta pantalla se permite definir la ubicación predeterminada donde se almacenarán los voltamperogramas, los métodos, el fichero de configuración del programa de control y los ficheros de ayuda. Además, se puede definir la altura mínima, en nanoamperios, que debe presentar una señal para ser considerada como válida, así como el ancho de la ventana de búsqueda de las señales. También se permite seleccionar el puerto de comunicación de la computadora que será utilizado para realizar la conexión con el polarógrafo, así como la velocidad de transmisión de los datos.

El botón **Control de Usuarios** abre la pantalla del mismo nombre, que a su vez presenta tres diferentes opciones de uso: **Nuevo Usuario, Eliminar Usuario y Cambiar Supervisor**; con estas opciones es posible definir y modificar los privilegios de acceso.

Principales algoritmos

Dentro del programa de control del polarógrafo, se pueden establecer tres algoritmos principales:

- *Envío de datos de la computadora al polarógrafo.*
- *Recepción de datos desde el polarógrafo a la computadora.*
- *Integración de las señales enviadas por la computadora.*

Al inicio de la rutina de envío de datos se incluye la secuencia de configuración del puerto:

MSComm1.CommPort = puerto

MSComm1.Settings = baudios + “;n,8,1”

MSComm1.PortOpen = True

En este caso, la variable *puerto* especifica el número del puerto serie de comunicaciones utilizado para efectuar la conexión (com1, com2, com3. etc.) y la variable baudios establece la velocidad de comunicación (2400 ó 9600). La tercera línea inicia la comunicación y abre el puerto.

Para el envío de información de la computadora al polarógrafo, se utilizan dos líneas:

MSComm1.Output = subcad

buffer = MSComm1.Input

La primera envía la información almacenada en la variable subcad y la segunda recibe el eco de los datos enviados, lo cual sirve para controlar el flujo de información. Estas sentencias se repiten mientras que existan datos pendientes de envío al polarógrafo dentro de la variable llamada enviar; desde esta se transfieren los datos uno a uno a la variable subcad.

Al final, toda la secuencia se cierra con la instrucción MSComm1.PortOpen = False, lo cual da por terminado el envío de datos. Un diagrama de flujo de este

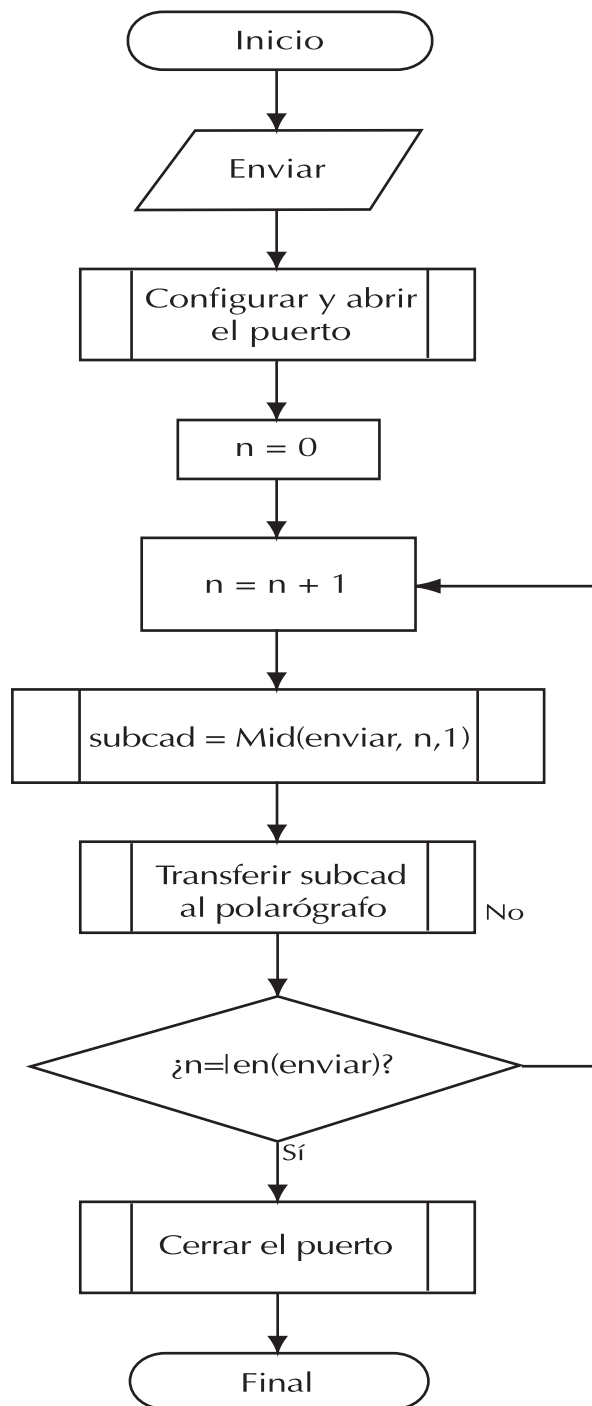


Figura N.º 6. Diagrama de flujo de la rutina de envío de datos.

proceso se muestra en la Figura N.º 6. La secuencia se inicia con la definición de la variable enviar, que posee todos los datos que serán enviados al polarógrafo. Luego, se configura y se abre el puerto de comunicaciones y se establece un contador (n) a cero. En este punto se inicia un ciclo con el incremento de n en una unidad por cada ciclo ejecutado.

La siguiente instrucción ($subcad = Mid(Enviar, n, 1)$) extrae un carácter de la variable enviar, a partir de la posición definida por n y la almacena en la nueva variable subcad, que en la siguiente instrucción será transmitida al polarógrafo. La decisión que sigue delimita el ciclo, y este continuará hasta que n no sea igual al número de caracteres incluidos en la variable enviar. Si n es igual al número de caracteres incluidos originalmente en la variable *enviar*, se cumple que todos y cada uno de ellos han sido enviados al polarógrafo y se termina el ciclo. Por último, se cierra el puerto y se da por terminada la transmisión de datos de la computadora al polarógrafo.

El segundo algoritmo importante del programa es la captura de los datos del polarógrafo y su transmisión a la computadora. Esta rutina es más complicada que la anterior y hace uso de un procedimiento específico para comunicaciones que posee el Visual Basic: el objeto *MsComm*.

El procedimiento utilizado es *MSComm1.CommEvent*, que monitoriza constantemente los puertos serie a la espera de la recepción de datos, en cuyo caso se ejecuta todo el contenido del procedimiento en cuestión. La Figura N.º 7 muestra un diagrama de flujo del procedimiento de obtención de polarogramas y captura de datos.

En primer lugar, se inicializa la variable n a cero, después de lo cual se envía al polarógrafo el comando correspondiente a

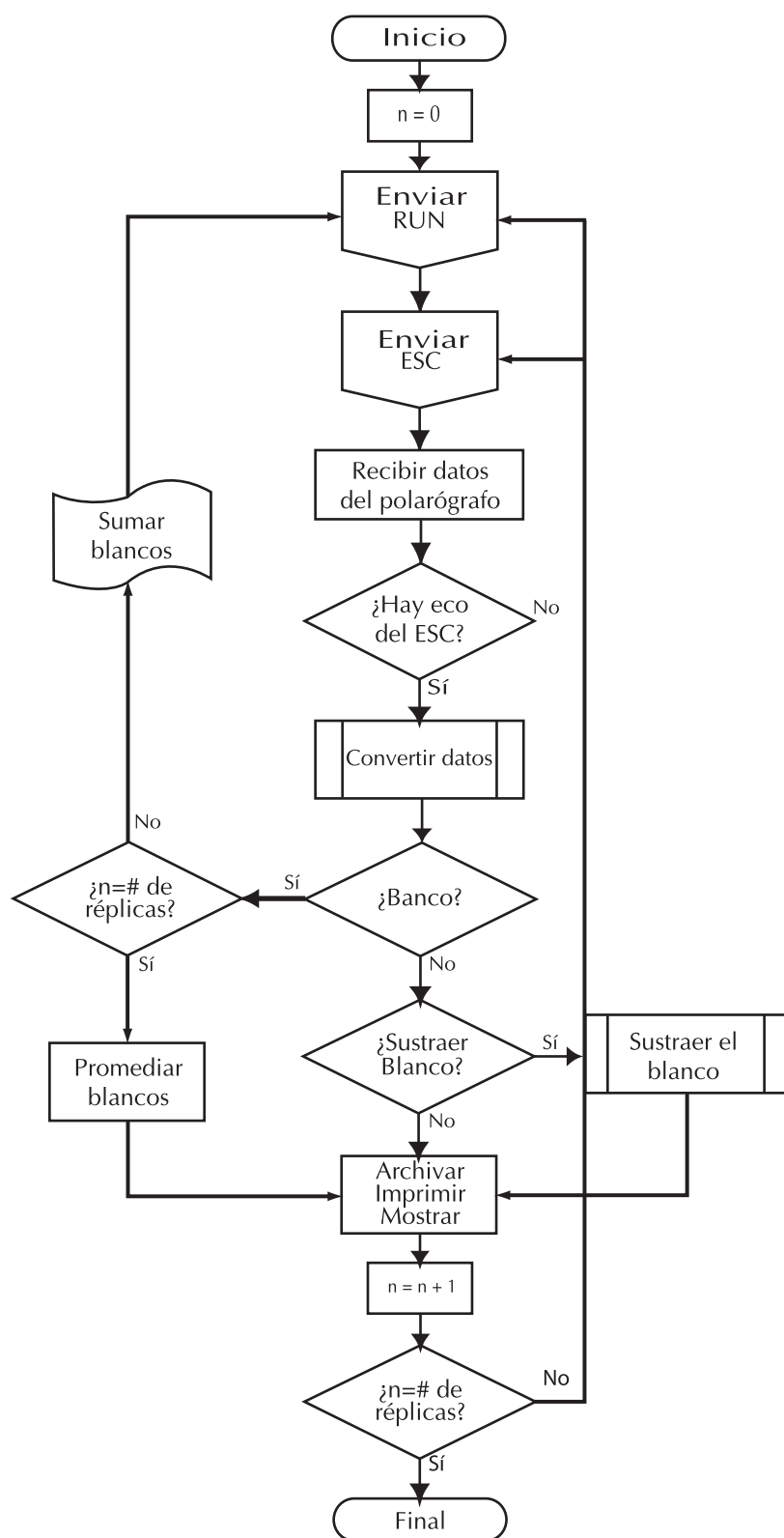


Figura N.º 7. Diagrama de flujo de la rutina de adquisición de datos.

la orden RUN e inmediatamente después se envía un carácter de *escape* (ESC).

La siguiente instrucción es la monitorización del puerto serie: a la espera de datos desde el polarógrafo o a la espera de un eco del ESC que indicaría que la transmisión de los datos del polarógrafo a la computadora ha terminado. Es importante remarcar que el polarógrafo no puede recibir instrucciones nuevas mientras se esté ejecutando alguna instrucción anteriormente recibida. Así, después de recibir el comando RUN, se inicia la obtención del polarograma y su posterior transmisión a la computadora, y hasta que estos dos procesos no han terminado, el polarógrafo no puede recibir y procesar el ESC. Si no se produce el eco, el ciclo se reinicia hasta que este se reciba. Una vez recibido el eco del ESC, se sale del ciclo de recepción de datos y se pasa al procedimiento de conversión de datos, en el que se procesan, se convierten al formato utilizado por el programa y se almacenan en una variable matricial.

El siguiente paso es establecer la naturaleza del polarograma. Si se trata de un blanco, se verifica si el número de réplicas de este es inferior al establecido en las condiciones instrumentales, en cuyo caso se suman los blancos y se reinicia el ciclo hasta que se alcance el número de réplicas predeterminadas. Es entonces cuando se ejecuta la rutina que calcula el promedio de los blancos obtenidos, este resultado se archiva, se imprime y se muestra.

Si la naturaleza del polarograma es diferente a la de un blanco, se verifica si se ha preestablecido la sustracción del blanco, en cuyo caso se ejecuta esta rutina. En cualquier caso, el paso final es archivar, imprimir y mostrar el polarograma ya terminado. Una vez hecho esto, se incrementa el contador *n* en una unidad y se verifica si se ha alcanzado el número de réplicas preestablecido. Si no es el caso, el ciclo se reinicia desde

un comienzo. De lo contrario, se da por terminado todo el proceso.

El tercero y último de los tres algoritmos principales es el que permite la integración de las señales obtenidas por el polarógrafo. Se fundamenta principalmente en la obtención de la primera derivada del polarograma, para localizar los picos, y el posterior cálculo de la altura de la señal. El proceso desarrollado se resume en la Figura N.º 8. La descripción por etapas de los pasos por seguir se resume a continuación:

- *Etapa I:* Se obtiene una señal voltamperométrica y se recibe en la computadora.
- *Etapa II:* Se calcula la primera derivada del voltamperograma y se define E_{pico} , como el potencial al que ocurre la intersección con el eje X.
- *Etapa III:* Se rastrea el pico voltamperométrico a partir de E_{pico} hasta localizar los dos potenciales correspondientes a las intensidades de corriente mínima que delimitan el pico de interés.
- *Etapa IV:* Se calcula la recta que une el par de puntos que delimita la señal.
- *Etapa V:* Se establece la recta perpendicular al eje X que une el punto de máxima intensidad de corriente con la recta calculada en la Etapa IV.
- *Etapa VI:* Se calcula la longitud del segmento definido en la Etapa V en unidades de intensidad de corriente.

Conclusiones

El entorno de programación Visual Basic 6.0 de Microsoft permite de forma sencilla y eficiente la creación de programas informáticos de alta complejidad, como el desarrollado en este trabajo. El Programa de Control ha sido puesto a prueba por casi dos años y demostró ser muy útil en el trabajo diario, y mejora grandemente

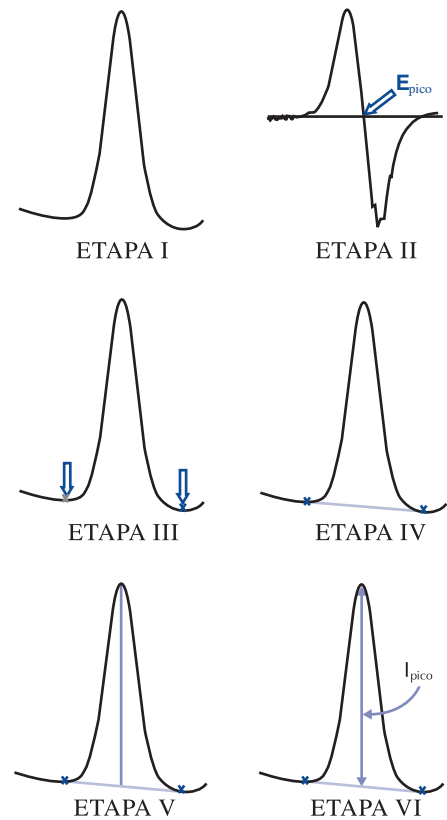


Figura N.º 8. Secuencia que muestra el cálculo de la altura de pico.

las capacidades de almacenamiento, impresión y tratamiento matemático de los voltamperogramas obtenidos. Si bien el programa desarrollado es completamente funcional, todavía se está en la etapa de evaluación, prueba y mejora de este, por lo que no se descartan posibles adiciones y correcciones.

Bibliografía

1. *Interfacing the Model 384 to a Computer through an RS232 Interface*, Princeton Applied Research Application Note N.º 15.
2. Árboles, S., Navarro, L. *Visual Basic*, Curso de iniciación, Inforbook's S.L., Barcelona, España, p. 17.
3. *Model 384 Polarographic Analyser, Operating and Service Manual*. EG&G Princeton Applied Research, Princeton: 1981, p. IV-38.