

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"COMPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA
PARA CALIBRAR ESPECTROFOTÓMETROS
ULTRAVIOLETA-VISIBLE"**

MEMORIAS DE TRABAJO

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA
GUILLERMO VALENCIA LUNA**

**DIRIGIDA POR
ARQUÍMEDES RUÍZ OROZCO**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2003

FACULTAD DE
QUÍMICA



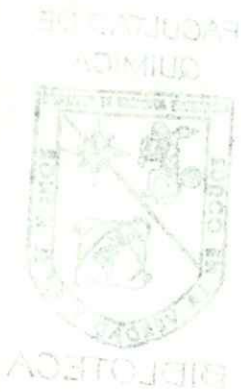
BIBLOTECA

No. Adq. J50782

No. Título _____

Glas. TS 621.3614

V152c



Agregar
J50522



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“COMPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA
PARA CALIBRAR ESPECTROFOTÓMETROS
ULTRAVIOLETA-VISIBLE”**

MEMORIAS DE TRABAJO

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA
GUILLERMO VALENCIA LUNA**

**DIRIGIDA POR
ARQUÍMEDES RUÍZ OROZCO**

SINODALES:

ARQUÍMEDES RUÍZ OROZCO

DIRECTOR

GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES

PROPIETARIO

ALFONSO PÉREZ BUENROSTRO

PROPIETARIO

MARICELA GONZÁLEZ LEAL

ÍNDICE

| | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Índice | i |
| Índice de cuadros | ii |
| Índice de figuras | iii |
| Resumen | |
| | |
| I. Introducción | 1 |
| II. Antecedentes | 3 |
| II.1. Breve reseña histórica del origen de los espectrofómetros UV-Vis | 3 |
| II.2 Espectrofotómetros UV-Vis | 4 |
| III. Objetivos | 8 |
| IV. Metodología | 9 |
| IV.1. Materiales | 9 |
| IV.1.1. Descripción de los materiales de referencia certificados | 12 |
| IV.2. Instrumentación | 13 |
| IV.2.1. Calibración de la escala de longitud de onda del espectrofotómetro. | 14 |
| IV.2.2. Confirmación del ancho de banda espectral del espectrofotómetro | 15 |
| IV.3. Instalaciones | 16 |
| IV.4. Métodos | 16 |
| IV.4.1. Técnicas de medición | 16 |
| IV.4.1.1. Determinación de la longitud de onda por mínimos de transmitancia | 17 |
| IV.4.2. Mediciones de la influencia de los parámetros | 19 |
| IV.4.2.1. Influencia del ancho de banda espectral | 19 |
| IV.4.2.2. Influencia del intervalo de datos | 20 |
| IV.4.2.3. Influencia del ángulo de incidencia | 20 |

| | |
|------------------------------------------|----|
| V. Resultados | 21 |
| V.1. Efecto del ancho de banda espectral | 21 |
| V.2. Efecto del intervalo de datos | 27 |
| V.3. Efecto del ángulo de incidencia | 33 |
| VI. Discusiones | 35 |
| VII. Conclusiones | 37 |
| VIII. Bibliografía | 38 |
| Anexo 1 | 40 |
| Anexo 2 | 47 |

ÍNDICE DE CUADROS

| | Página |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Longitudes de onda a los mínimos de transmitancia para las bandas características de los MRCs usados. | 12 |
| 2. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en solución a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2nm y 5 nm. | 24 |
| 3. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en vidrio a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 25 |
| 4. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de didymio en vidrio a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 26 |
| 5. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en solución a intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm. | 30 |
| 6. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en vidrio a intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm. | 31 |
| 7. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de didymio en vidrio a intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm. | 32 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Componentes del espectrofotómetro Uv-Vis. | 6 |
| 2. Espectro de transmitancia del óxido de holmio en solución. | 10 |
| 3. Espectro de transmitancia del óxido de holmio en vidrio. | 10 |
| 4. Espectro de transmitancia del óxido de didymio en vidrio. | 11 |
| 5. Espectrofotómetro Cary5e. | 14 |
| 6. Línea espectral del mercurio a 435 nm medida con un ancho de banda espectral de 1 nm. | 15 |
| 7. Comparativo de los espectros de transmitancia del óxido de holmio en solución y del óxido de holmio en vidrio. | 21 |
| 8. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en solución para un intervalo de datos de 0,05 nm. | 22 |
| 9. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en vidrio para un intervalo de datos de 0,05 nm. | 22 |
| 10. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de didymio en vidrio para un intervalo de datos de 0,05 nm. | 23 |
| 11. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en solución para un ancho de banda espectral de 1 nm. | 27 |
| 12. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en vidrio para un ancho de banda espectral de 1 nm. | 28 |
| 13. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de didymio en vidrio para un ancho de banda espectral de 1 nm. | 28 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 14. Efecto del ángulo de incidencia en el espectro de transmitancia del óxido de holmio en solución para un ABE de 1 nm y un ID de 0,05 nm. | 33 |
| 15. Efecto del ángulo de incidencia en el espectro de transmitancia del óxido de holmio en vidrio para un ABE de 1 nm y un ID de 0,05 nm. | 34 |
| 16. Espectros del óxido de holmio en solución de 230 nm a 370 nm a anchos de banda espectral de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 40 |
| 17. Espectros del óxido de holmio en solución de 370 nm a 510 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 41 |
| 18. Espectros del óxido de holmio en solución de 510 nm a 700 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 41 |
| 19. Espectros del óxido de holmio en vidrio de 230 nm a 370 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 42 |
| 20. Espectros del óxido de holmio en vidrio de 370 nm a 510 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 42 |
| 21. Espectros del óxido de holmio en vidrio de 510 nm a 700 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 43 |
| 22. Espectros del óxido de didymio en vidrio de 400 nm a 550 nm a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 43 |
| 23. Espectros del óxido de didymio en vidrio de 550 nm a 710 nm a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 44 |
| 24. Espectros del óxido de didymio en vidrio de 710 nm a 890 nm a anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm. | 44 |
| 25. Espectro del óxido de holmio en solución a un ABE de 10 nm. | 45 |
| 26. Espectro del óxido de holmio en vidrio a un ABE de 10 nm. | 46 |
| 27. Espectro del óxido de didymio en vidrio a un ABE de 10 nm | 46 |
| 28. Espectros del óxido de holmio en solución para intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm. | 47 |
| 29. Espectros del óxido de holmio en vidrio para intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm. | 48 |

30. Espectros del óxido de didymio en vidrio para intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm.

48

RESUMEN

En este trabajo se muestran los efectos del ancho de banda espectral, del intervalo de datos y del ángulo de incidencia en los espectros de transmitancia de los materiales de referencia certificados más utilizados para la calibración de la escala de longitud de onda de los espectrofotómetros ultravioleta-visible; el óxido de holmio y el óxido de didymio. Los resultados mostrados aquí sugieren que los materiales usados constituyen una buena opción para la calibración de estos instrumentos; y además ofrecen una herramienta útil en la selección adecuada del mismo espectrofotómetro, cuando se tienen que cubrir necesidades específicas. Es necesario tener caracterizado el material a las mismas condiciones de uso, es decir, a los mismos parámetros instrumentales que el equipo posee, con la finalidad de no introducir un error de medición adicional en la calibración del instrumento.

I. INTRODUCCIÓN

En nuestros días, los diversos sectores de la industria así como las distintas áreas de la ciencia pueden ser evaluadas o calificadas por sus clientes basándose en la satisfacción de sus necesidades, para lo cual, la industria y la ciencia requieren garantizar la calidad de sus productos y servicios. Esta razón, los lleva a implementar sistemas que aporten seguridad y mejoras continuas en sus procesos. Los sistemas de aseguramiento de calidad o sistemas de calidad están convenidos en acuerdos internacionales sobre los requisitos, controles y características que deben cubrir estos, y han sido aprobados como normas de aplicación general a todos los sectores productivos y de servicios. Por ejemplo, las recomendaciones de la guía ISO de la serie 9000 y la norma mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2000 (correspondiente a la ISO/IEC 17025), las cuales permiten conseguir un Certificado de Calidad y el acreditamiento que reconoce la competencia técnica respectivamente. Existen puntos específicos en estas normas que tratan sobre el control, la calibración y el mantenimiento de los equipos de inspección, medición y prueba. Para cumplir con estos puntos, se requieren de instrumentos o patrones certificados que tengan una relación válida con patrones oficiales reconocidos. Además de incluir los factores que afectan la medición, tomando en cuenta los parámetros y pruebas que son susceptibles de ser cuantificados, utilizando patrones de medida estables o materiales de referencia específicos y apropiados para cada prueba.

Tanto para la ciencia como para la industria, resulta muy importante determinar la composición química de materiales, así como cuantificarla. Una opción para realizar este tipo de análisis es utilizar un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis), cuya exactitud, repetibilidad y reproducibilidad deben ser evaluados periódicamente para validar su adecuado funcionamiento, mediante la calibración de sus dos escalas: la fotométrica y la de longitud de onda. Existen varios métodos para efectuar la calibración, el más empleado es aquel en el cual se utilizan Materiales de Referencia Certificados (MRCs).

Sin embargo, frecuentemente no se logra un uso óptimo de los MRCs en la calibración de espectrofotómetros UV-Vis, debido al desconocimiento del efecto que causan algunos de los parámetros instrumentales como el ancho de banda espectral (ABE) y del intervalo de datos (ID) en sus espectros de transmitancia; lo que normalmente se traduce en un error de medición adicional al error sistemático obtenido de la calibración del instrumento.

Este trabajo muestra el efecto del ABE y del ID en los espectros de transmitancia de los MRCs más utilizados para la calibración de la escala de longitud de onda de los espectrofotómetros UV-Vis; el óxido de holmio y el óxido de didymio, cuya utilización conjunta permite ampliar el alcance en la calibración.

Dado que algunos espectrofotómetros se encuentran limitados en cuanto a la posibilidad de variar su ABE y su ID, se espera que los resultados presentados aquí ofrezcan a los usuarios de estos instrumentos una herramienta que les permita decidir sobre los MRCs a emplear en su calibración. Adicionalmente, cuando se tienen necesidades específicas a cubrir con un espectrofotómetro UV-Vis, este trabajo podría servir como una primera guía para su adecuada selección.

Debido a que en algunos espectrofotómetros, la incidencia del haz pudiera no ser normal a la superficie del filtro a causa del desgaste sufrido en el portaceldas; se presenta el efecto que tiene el ángulo de incidencia sobre los espectros de transmitancia de los MRCs.

En este trabajo se hace uso de las "Reglas para la escritura de los números y su signo decimal" (que se citan en la Cuadro 21 de la NORMA Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-1993) del Sistema General de Unidades de Medida, donde dice: "el signo decimal debe ser una coma sobre la línea...", así como del Vocabulario Internacional de Metrología.

II. ANTECEDENTES

¿Cuándo surgió la necesidad de calibrar los espectrofotómetros?, ¿Cuándo surgió la necesidad de emplear materiales de referencia? La necesidad de evaluar el funcionamiento de los espectrofotómetros debió surgir en el momento en el que se desarrollaron éstos, y de esta necesidad el tener una referencia materializada. No existen referencias bibliográficas exactas que den respuesta a ambas preguntas.

II.1. Breve reseña histórica del origen de los espectrofotómetros UV-Vis

El desarrollo de la espectroscopia ultravioleta-visible tiene sus inicios con los estudios del espectro solar realizados por Kircher (1646), Marci (1648), Boyle (1664) y Grimaldi (1665) en los que ellos empleaban un instrumento visual. En 1860, Kirchoff y Bunsen mejoraron este instrumento empleado para la examinación visual de los espectros de emisión y absorción. Posteriormente, Newton introdujo las rendijas para mejorar la resolución y Simms, los lentes colimadores para producir un haz de luz paralelo. Boyle, Duboscq, Sorby, Vierodt y Glan contribuyeron con el colorímetro visual. Bouguer (1729), Lambert (1760), Beer (1852) y Bernard (1852) aportaron las leyes de la absorción de la luz y la combinación de éstas. En 1901 Kreuzler elaboró el primer espectrofotómetro fotoeléctrico manual capaz de registrar los datos. Este, usaba una celda fotoemisiva de metal de álcali de hidrógeno a baja presión como detector, un doble monocromador compuesto de prismas de fluorita y varias fuentes de emisiones de chispa como fuente de radiación. Con este, se logró registrar los espectros de algunas impurezas de muestras de aguas. El primer espectrofotómetro comercial fabricado para un gran alcance en la medición (200 nm a 1000 nm) fue el Beckman DU, basado en los trabajos publicados por Cary y Beckman en 1941. En 1945 se dio a conocer el Cary, un espectrofotómetro con un sistema de doble haz y dos fotomultiplicadores. (Burgess y col., 1987; Ewing, 1960)

Posteriormente, a través de los años, diversos grupos de trabajo han buscado uniformizar criterios y conceptos sobre la espectroscopia. Uno de ellos es el Grupo de Espectroscopia UV de Reino Unido, el cual en 1948 discutía problemas de metodología asociados a la nueva era de los espectrómetros fotoeléctricos, años después trataban temas relacionados con espectroscopia de absorción ultravioleta-visible e infrarrojo cercano, fluorescencia, así como mediciones de reflectancia y técnicas experimentales de química analítica. Este Grupo, ha dirigido comparaciones entre laboratorios y temas relacionados con materiales de referencia patrón. Éste mantiene una relación muy estrecha con el National Physical Laboratory (NPL), colaborando en los avances de la espectroscopia. Otro grupo que ha desarrollado una labor similar es el council optical radiation measurements de los Estados Unidos fundado en 1972, el cual ha trabajado muy de cerca con el National Institute Standard and Technology (NIST), anteriormente National Bureau of Standards (NBS). (Burgess y col., 1987)

Existen datos de que el NBS en 1945, usaba el vidrio de óxido de didymio como material de referencia para longitud de onda y en 1961 el óxido de holmio en una matriz de vidrio para espectrofotómetros ultravioleta-visible. (Burke, 1983)

II.2. Espectrofotómetro UV-Vis

El espectrofotómetro es un instrumento que mide la interacción de la energía radiante con la materia en función de la longitud de onda. Estas mediciones son relativas a una referencia que puede ser el aire, o el solvente empleado en disoluciones.

La mayoría de los espectrofotómetros, realizan la medición iluminando la muestra con luz monocromática en un proceso denominado barrido, en el cual cada longitud de onda del intervalo espectral deseado incide sobre la muestra sucesivamente. En la actualidad, se pueden realizar mediciones simultaneas en todo el intervalo espectral deseado, principalmente con los detectores de arreglo de diodos, el uso

de estos dispositivos permite iluminar la muestra con todas las longitudes de onda simultáneamente y realizar la dispersión de la luz posteriormente.

Existen dos tipos de espectrofotómetros para realizar la comparación entre la muestra y la referencia. Los de haz simple, en los cuales la medición se realiza por sustitución entre la muestra y la referencia para cada longitud de onda, o almacenando las mediciones para todo un intervalo de medición para la muestra y la referencia, y compararlas posteriormente. Los de doble haz, en los cuales el haz de iluminación se divide en dos haces idénticos, uno se hace incidir sobre la muestra y el otro sobre la referencia para posteriormente unirse ambos sobre un detector, la comparación se realiza de forma alternativa, el detector recibe la señal a cada longitud de onda del haz proveniente de la muestra y la referencia sucesivamente.

Los espectrofotómetros pueden cubrir diferentes regiones en el espectro electromagnético, como son: la región ultravioleta, visible e infrarroja. El espectrofotómetro ultravioleta-visible es muy utilizado en diferentes campos como son: la industria Alimenticia, Plástica, Farmacéutica, Cosmética, Bioquímica, del Vidrio, de Tintas, Pinturas, Recubrimientos y en general en toda la industria Química; así como en Laboratorios de Análisis Clínicos, diversos Centros de Investigación y Educación Superior.

Un espectrofotómetro está compuesto de: 1) una fuente de energía radiante; 2) un monocromador, para aislar una banda estrecha de energía radiante; 3) un compartimento de muestra; 4) un detector para medir la energía radiante transmitida. Además posee un sistema óptico que proporciona un haz de radiación paralelo y un sistema de lectura que traduce la respuesta del detector. (Skoog, 1992; Olsen, 1986) La figura 1 muestra el arreglo más común de estos componentes.

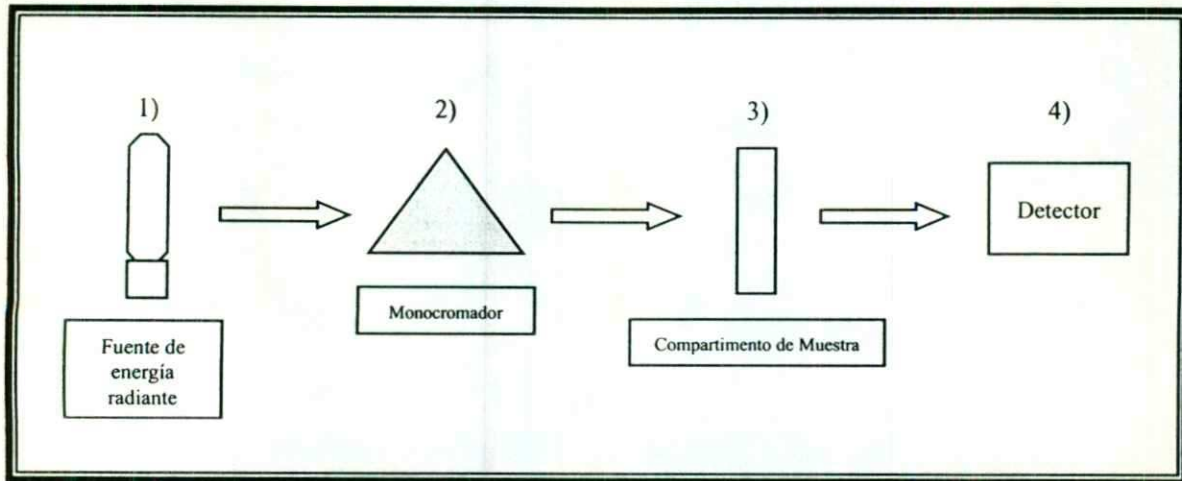


Figura 1. Componentes del espectrofotómetro Uv-Vis.

Si se requiere calibrar los espectrofotómetros y asegurar las mediciones realizadas por éstos, es necesario utilizar patrones, en el caso de emplear como patrón materiales de referencia, estos deben estar caracterizados y certificados por un organismo reconocido.

Un material de referencia es todo aquel material o sustancia donde una o más de sus propiedades están bien definidas y presenta estabilidad, así como homogeneidad. Con los materiales de referencia se puede llevar a cabo la calibración de un instrumento de medición, evaluar un método de medición o establecer las escalas de valores para la determinación de parámetros de medida. Todo material de referencia que es acompañado por un documento el cual emite un organismo certificador es definido como material de referencia certificado. (Sánchez y col., 1998a y 1998b; NMX-CH-087-1990)

Las características que deben poseer los materiales para ser considerados como materiales de referencia en espectrofotometría son:

- a) Ser transparentes en la región espectral de trabajo, y
- b) presentar bandas características a longitudes de onda específicas.
- c) Baja reflectancia y libres de interferencias.
- d) No presentar fluorescencia.

- e) Ser estables, homogéneos y libres de estrías.
- f) Ser estable a diferentes temperaturas.
- g) Tener estabilidad mecánica para el tamaño usado (espesor, largo, ancho).
- h) Ser de fácil fabricación usando técnicas convencionales.
- i) De uso simple y para todos los espectrofotómetros existentes en los laboratorios analíticos.
- j) Bajo costo. (Burgess, 1987)

III. OBJETIVOS

Mostrar los efectos producidos por el ancho de banda espectral (ABE) y por el intervalo de datos (ID) en los espectros de transmitancia de los materiales de referencia (MRs) más empleados para calibrar la escala de longitud de onda de los espectrofotómetros UV-Vis, lo cual pone de manifiesto el error de medición adicional que se introduce al error sistemático, por no considerar estos efectos en la calibración del instrumento. Estos MRs son el óxido de holmio y el óxido de didymio, cuya utilización conjunta permite ampliar el alcance en la calibración.

Analizar si un cambio en el ángulo de incidencia (haz de luz-MRs) tiene un efecto significativo para la localización de las longitudes de onda para las bandas de absorción características de los MRs.

IV. METODOLOGÍA

Todas las determinaciones que emplean la espectrofotometría UV-Vis se basan en la medición de la transmitancia óptica de la muestra analizada en función de la longitud de onda.

IV.1. MATERIALES

En la calibración de la escala de longitud de onda de un espectrofotómetro UV-Vis se pueden utilizar materiales cuyos espectros de transmitancia sean bien conocidos, para lo cual se recomienda el empleo de MRCs, lo que significa que los materiales han sido certificados y trazados a un sistema o patrón de referencia primario mantenido por algún organismo reconocido; acompañados por un documento donde se especifica el valor de su característica certificada con su incertidumbre correspondiente. (Sánchez y *col.*, 1998a y 1998b)

Dos de los MRCs más utilizados para la calibración de los espectrofotómetros UV-Vis son el óxido de holmio, utilizado desde 230 nm hasta 700 nm; y el óxido de didymio, usado desde 380 nm hasta 900 nm. En el caso del óxido de holmio, éste puede utilizarse contenido en una matriz de vidrio montado en una celda de metal; ó en una solución acuosa ácida contenida en una cubeta de vidrio de cuarzo sellada. Para ambas presentaciones es posible detectar 15 bandas de absorción características, aunque con distinto nivel de absorción y un ligero corrimiento. Las figuras 2 y 3 muestran los espectros de transmitancia para el óxido de holmio en solución y el óxido de holmio en vidrio, respectivamente. Estos espectros fueron obtenidos empleando un ABE de 1 nm y un ID de 0,05 nm; en ambos casos la medición se inició en 900 nm.

Por otro lado, el óxido de didymio está formado por una mezcla de elementos dentro del grupo de tierras raras contenidas en una matriz de vidrio montada en una

celda de metal. Este MRC posee 15 bandas de absorción características. La figura 4 muestra el espectro en transmitancia para el óxido de didymio, obtenido en condiciones análogas a las utilizadas para los espectros mostradas en las figuras 2 y 3.

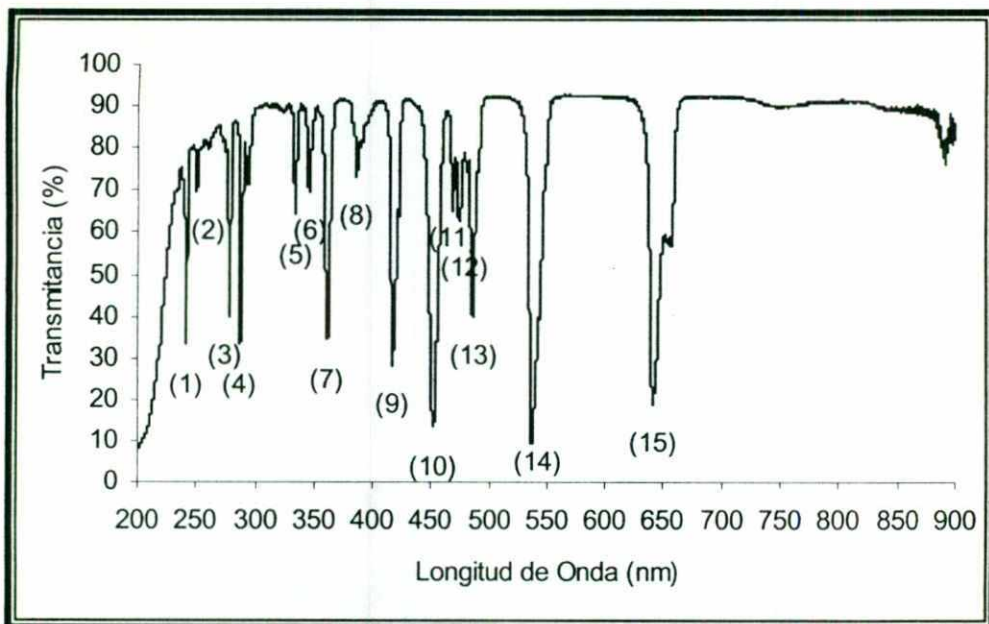


Figura 2. Espectro de transmitancia del óxido de holmio en solución

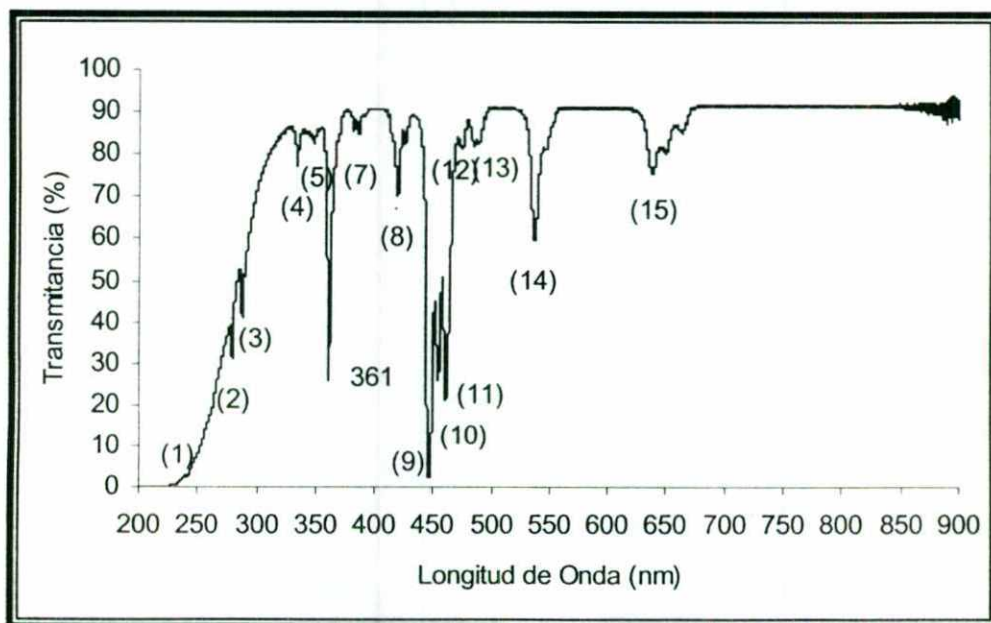


Figura 3. Espectro de transmitancia del óxido de holmio en vidrio

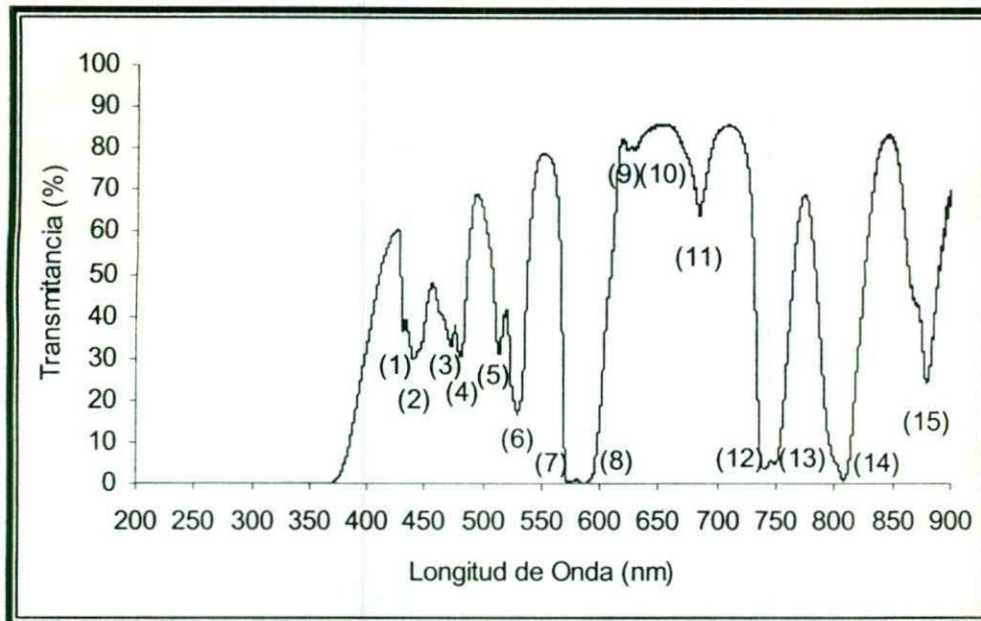


Figura 4. Espectro de transmitancia del óxido de didymio en vidrio

En las figuras 2, 3 y 4 las bandas de absorción características para los materiales de referencia están identificadas con un número entre paréntesis cuyas longitudes de onda a los mínimos de transmitancia se encuentran listados en el cuadro 1. Estas longitudes de onda a los mínimos de transmitancia constituyen las referencias en la calibración de la escala de longitud de onda de los espectrofotómetros.

Cuadro 1. Longitudes de onda a los mínimos de transmitancia para las bandas características de los MRCs usados.

| No. de banda de absorción | Óxido de holmio en solución (nm) | Óxido de holmio en vidrio (nm) | Óxido de didymio en vidrio (nm) |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 241,19 | 241,56 | 431,21 |
| 2 | 249,93 | 279,30 | 440,42 |
| 3 | 278,18 | 287,57 | 472,76 |
| 4 | 287,29 | 333,73 | 481,09 |
| 5 | 333,59 | 347,88 | 513,53 |
| 6 | 345,39 | 360,89 | 529,21 |
| 7 | 361,32 | 385,90 | 573,07 |
| 8 | 385,62 | 418,80 | 585,46 |
| 9 | 416,36 | 445,68 | 623,59 |
| 10 | 451,47 | 453,58 | 629,52 |
| 11 | 467,91 | 460,14 | 684,79 |
| 12 | 473,51 | 473,98 | 739,37 |
| 13 | 485,26 | 484,32 | 748,83 |
| 14 | 536,63 | 536,53 | 807,58 |
| 15 | 640,50 | 637,72 | 879,81 |

IV.1.1. Descripción de los materiales de referencia certificados

- Óxido de holmio en solución

Consiste en óxido de holmio de 99,99% de pureza disuelto en una solución acuosa de ácido perclórico al 10% contenido en cubetas selladas de sílica fundida no fluorescentes de 10 mm de longitud camino óptico. (Weidner y col., 1986)

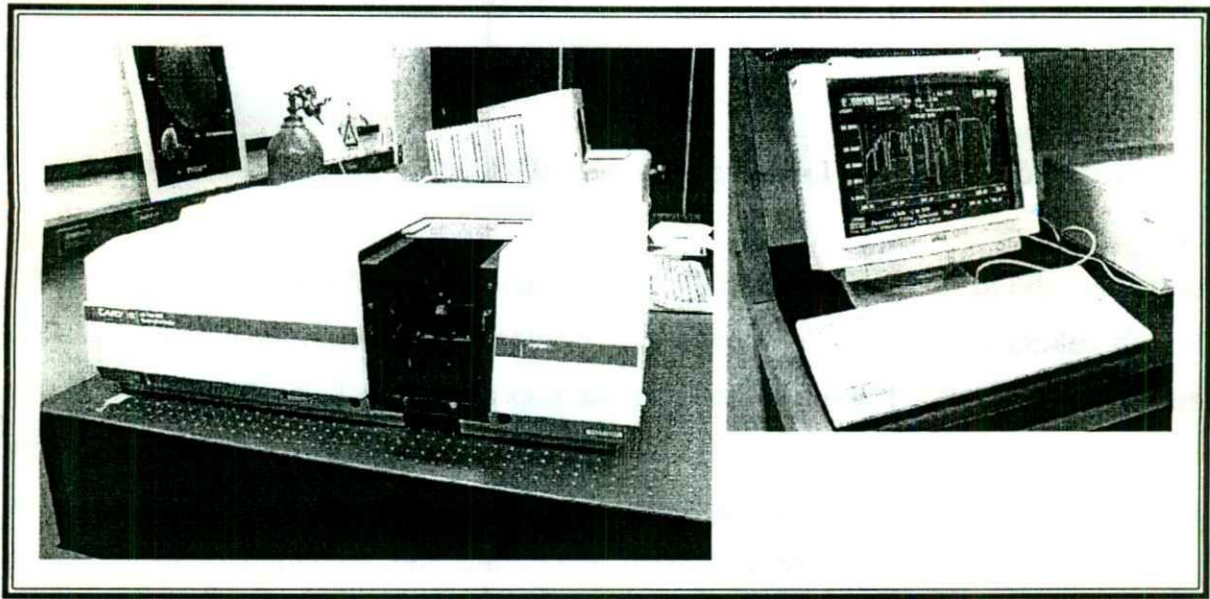


Figura 5. Espectrofotómetro Cary5e.

Para asegurar el buen funcionamiento de este instrumento, se estudia su comportamiento mediante métodos absolutos que emplean constantes físicas absolutas. Para corregir los errores que el instrumento comete en la escala de longitud de onda, se realizó la calibración de la escala y se confirmó el ancho de banda espectral empleando las líneas de emisión de fuentes de descarga.

La calibración es considerada como: El conjunto de operaciones que establecen bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones. (Pezet, 1996)

IV.2.1. Calibración de la escala de longitud de onda del espectrofotómetro

El error de la escala de longitud de onda del espectrofotómetro es evaluado mediante las mediciones de las líneas de emisión del mercurio, argón y deuterio. Los errores de la escala de longitud de onda fueron determinados y corregidos para anchos de banda de 1,0 nm; 2,0 nm y 5,0 nm. Cada línea de emisión es barrida a

0,15 nm por segundo con una incertidumbre de $\pm 0,03$ nm. (Weidner y col., 1986; ASTM E275-83, 1983)

IV.2.2. Confirmación del ancho de banda espectral del espectrofotómetro

Las líneas espectrales fueron usadas para confirmar el ancho de banda espectral del espectrofotómetro cuando se seleccionan anchos de banda espectrales de 1,0 nm; 2,0 nm y 5,0 nm. Las curvas que se obtienen al medir las líneas espectrales son simétricas y de forma triangular, como se observa en la figura 6, por lo que el ancho de banda medido a la altura media del pico es aproximadamente igual al ancho de banda espectral. (Weidner y col., 1986; ASTM E958-83, 1983)

Los resultados obtenidos para esta prueba a los anchos de banda espectral mencionados arriba fueron: 1,056 nm; 2,095 y 5,131

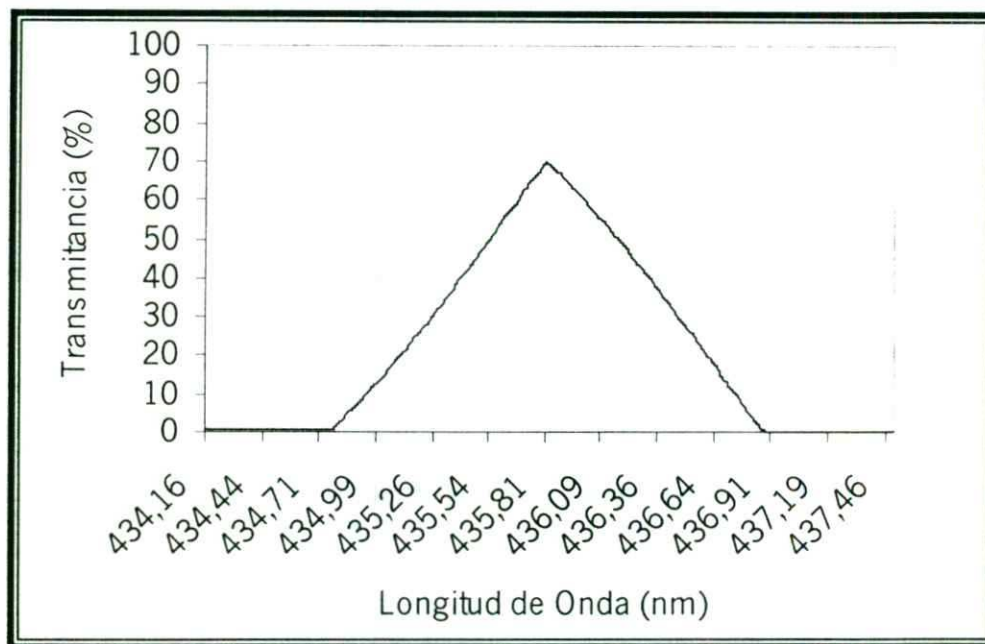


Figura 6. Línea espectral del mercurio a 435 nm medida con un ancho de banda espectral de 1 nm.

IV.4.1.1. Determinación de la longitud de onda por mínimos de transmitancia.

Existen varios métodos para determinar las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia para las bandas características de los MRs; localización del punto de inflexión, método de la primera derivada, método de divisor proporcional, entre otros.

Para determinar las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción de los materiales de referencia, se puede realizar un barrido de forma manual o si el instrumento lo permite un barrido automático.

Cuando se requiere de realizar un barrido de forma manual para identificar las longitudes de onda para las bandas características de un material, se puede seguir el procedimiento descrito a continuación:

Paso No. 1. Seleccionar 4 longitudes de onda arbitrariamente o que cubran la región en la cual se sospecha que se encuentra la banda e identificar las transmitancias mínimas (✓).

| | | | |
|-----|-----|--------|---|
| Ej. | 430 | 91,77% | |
| | 440 | 88,76% | ✓ |
| | 450 | 17,84% | ✓ |
| | 460 | 86,04% | ✓ |

El criterio para seleccionar las transmitancias mínimas es bajo el supuesto de que las bandas son de forma triangular y simétricas, por lo que para localizar el pico es necesario contar al menos con tres valores de transmitancias para las longitudes de onda en base a la resolución del instrumento.

Paso No. 2. Seleccionar longitudes de onda intermedias dentro de la región donde se localizaron los mínimos de transmitancia. Identificar las transmitancias mínimas.

Ej. En el intervalo de 440 nm a 460 nm incluir longitudes de onda inferiores a 460 nm y superiores a 440 nm. Identificar las transmitancias mínimas.

| | | |
|-----|-------------------------------------|---|
| 440 | 88,76% (Medido en el paso anterior) | |
| 447 | 51,07% | |
| 450 | 17,84% (Medido en el paso anterior) | ✓ |
| 453 | 22,19% | ✓ |

460

86,04% (Medido en el paso anterior)

Paso No. 3. Seleccionar longitudes de onda intermedias dentro de la región donde se localizaron los mínimos de transmitancia. Identificar las transmitancias mínimas.

Ej. En el intervalo de 450 nm a 453 nm incluir longitudes de onda inferiores a 453 nm y superiores a 450 nm.

| | | |
|-----|-----|-------------------------------------|
| Ej. | 450 | 17,84% (Medido en el paso No. 1) |
| | 451 | 13,68% ✓ |
| | 452 | 14,07% ✓ |
| | 453 | 22,19% (Medido en el paso anterior) |

Paso No. 4. Seleccionar longitudes de onda intermedias dentro de la región donde se localizaron los mínimos de transmitancia. Identificar las transmitancias mínimas.

Ej. En el intervalo de 450 nm a 452 nm incluir longitudes de onda por debajo de 452 nm y por arriba de 450 nm.

| | | |
|-----|-------|-------------------------------------|
| Ej. | 450 | 17,84% (Medido en el paso No. 1) |
| | 450,5 | 14,57% ✓ |
| | 451,5 | 13,61% ✓ |
| | 452 | 17,04% (Medido en el paso anterior) |

Paso No. 5. Seleccionar longitudes de onda intermedias dentro de la región donde se localizaron los mínimos de transmitancia. Identificar las transmitancias mínimas.

Ej. En el intervalo de 451 nm a 452 nm incluir longitudes de onda por debajo de 452 nm y por arriba de 451 nm.

| | | |
|-----|-------|----------------------------------|
| Ej. | 451 | 13,68% (Medido en el paso No. 3) |
| | 451,4 | 13,62% ✓ |
| | 451,6 | 13,66% ✓ |
| | 452 | 17,04% (Medido en el paso No. 3) |

Paso No. 6. Identificar la longitud de onda para el mínimo de transmitancia. La longitud de onda encontrada es 451,5 nm con un mínimo de transmitancia de 13,61%. (Venable y col., 1979)

La determinación de las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia se realizó mediante un barrido empleando el programa del instrumento, el cual almacena los datos de transmitancia a cada longitud de onda al intervalo de datos indicado y encuentra los picos mínimos de transmitancia. Estos datos obtenidos se confirmaron mediante los datos almacenados por el programa para cada longitud de onda con el intervalo de datos indicado. Las mediciones de la transmitancia espectral de los filtros se realizan usando como referencia el aire.

Los factores que afectan las longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas características de los materiales son: pureza, temperatura, concentración, ángulo de incidencia, intervalo de datos, ancho de banda espectral estos tres últimos discutidos en la siguiente sección.

IV.4.2. MEDICIONES DE LA INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS

Las mediciones efectuadas para estos estudios fueron realizadas mediante barridos de longitud de onda en transmitancia empleando como referencia el aire. El óxido de holmio en solución y óxido de holmio en vidrio fueron barridos de 230 nm a 700 nm. El óxido de didymio fue barrido de 400 nm a 900 nm.

IV.4.2.1 Influencia del ancho de banda espectral

La capacidad de un espectrofotómetro para resolver un par de bandas de absorción próximas entre sí depende del ancho de banda espectral. El ancho de banda espectral depende del elemento dispersante, la rendija de entrada y la rendija de salida del monocromador. Existen instrumentos en los cuales el ancho de banda espectral es fijo y otros en los cuales es variable. (Ruíz, 1997)

Para mostrar la influencia del ancho de banda espectral se efectuaron barridos espectrales para los materiales de referencia a los ABEs más comúnmente empleados por los espectrofotómetros comerciales, estos fueron de 1 nm, 2 nm y 5

nm. El intervalo de datos se mantuvo fijo en todas las mediciones a 0,05 nm. Posteriormente se determinan las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia.

IV.4.2.2. Influencia del intervalo de datos

El intervalo de datos determina el tamaño de los pasos entre cada dato de longitud de onda que se requiere según el alcance de medición. Existen instrumentos en los cuales no es posible variar o modificar este parámetro, siendo este igual a la resolución instrumental. (Ruíz, 1997)

Para mostrar la influencia que tiene el ID sobre los espectros de MRCs se realizaron mediciones a intervalos de datos de 1 nm, 5 nm y 10 nm, IDs más comúnmente utilizados en los instrumentos comerciales. El ancho de banda espectral se mantuvo fijo a 1 nm.

IV.4.2.3 Influencia del ángulo de incidencia

El ángulo de incidencia para todos los instrumentos que miden transmitancia regular es normal a la superficie del material, esto es el haz de luz debe incidir a 90° con respecto a la superficie del filtro. Se ha observado que en algunos instrumentos esto no es así, debido al desgaste producido por el uso.

Para conocer la influencia que tiene el ángulo de incidencia sobre los espectros de los MRCs, se realizaron mediciones a ángulos de incidencia de 2°; 4°; 8°; 12° y 14°. Para efectuar esta prueba se implementó un portaceldas con un goniómetro de resolución de 2°, realizándose giros en sentido a las manecillas del reloj en una vista frontal al haz incidente a los ángulos antes mencionados y en el sentido opuesto a los mismos ángulos. El ancho de banda espectral fue de 1 nm y el intervalo de datos de 0,05 nm.

V. RESULTADOS

La figura 7 presenta un comparativo de los espectros obtenidos para el óxido de holmio en solución y el óxido de holmio en vidrio de 230 nm a 700 nm medidos con un ABE de 1 nm e ID de 0,05 nm, la cual deja en evidencia las diferencias existentes entre las bandas características de estos materiales.

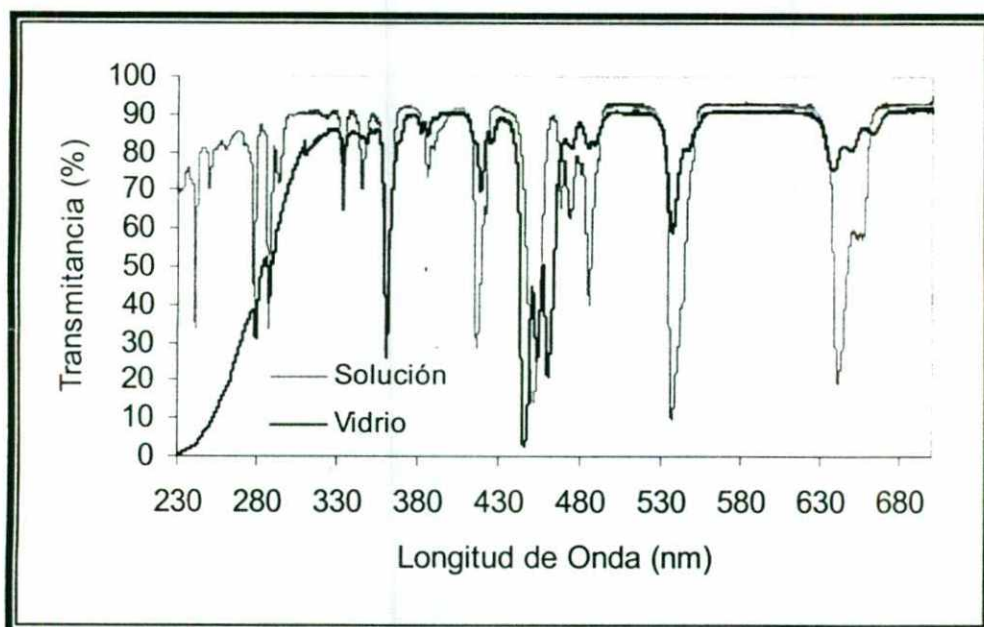


Figura 7. Comparativo de los espectros de transmittancia del óxido de holmio en solución y del óxido de holmio en vidrio.

V.1. Efecto del ancho de banda espectral.

El efecto del ABE en los espectros de transmittancia de los óxidos de holmio en solución y en vidrio, y del óxido de didymio puede observarse en las figuras 8, 9 y 10, respectivamente. En todas ellas se muestra como ejemplo la región espectral donde se encuentran las bandas más cercanas entre sí, considerando un ID de 0,05 y ABEs de 1 nm, 2 nm y 5 nm.

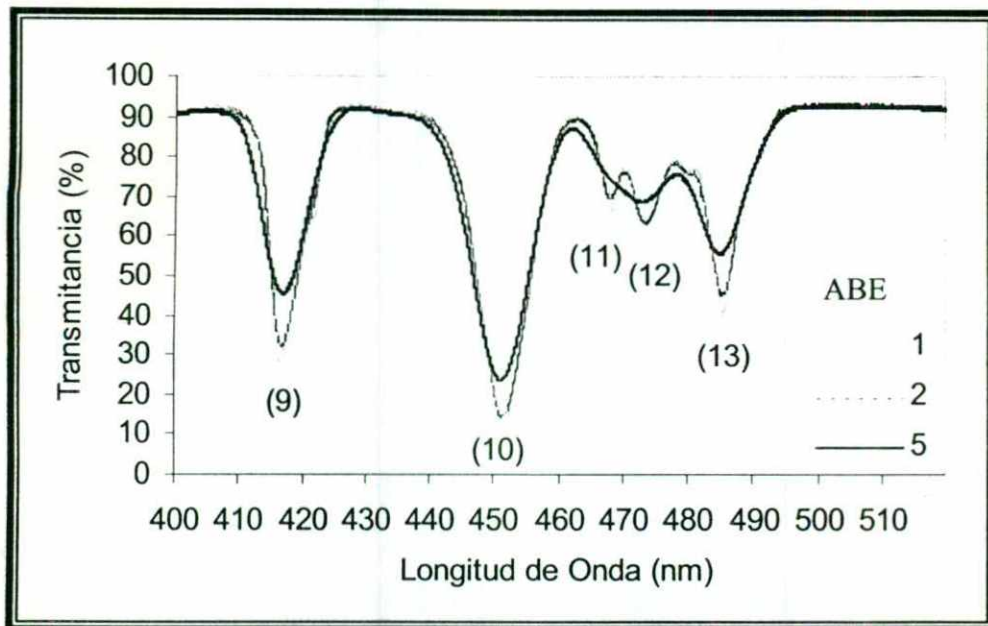


Figura 8. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en solución para un intervalo de datos de 0,05 nm

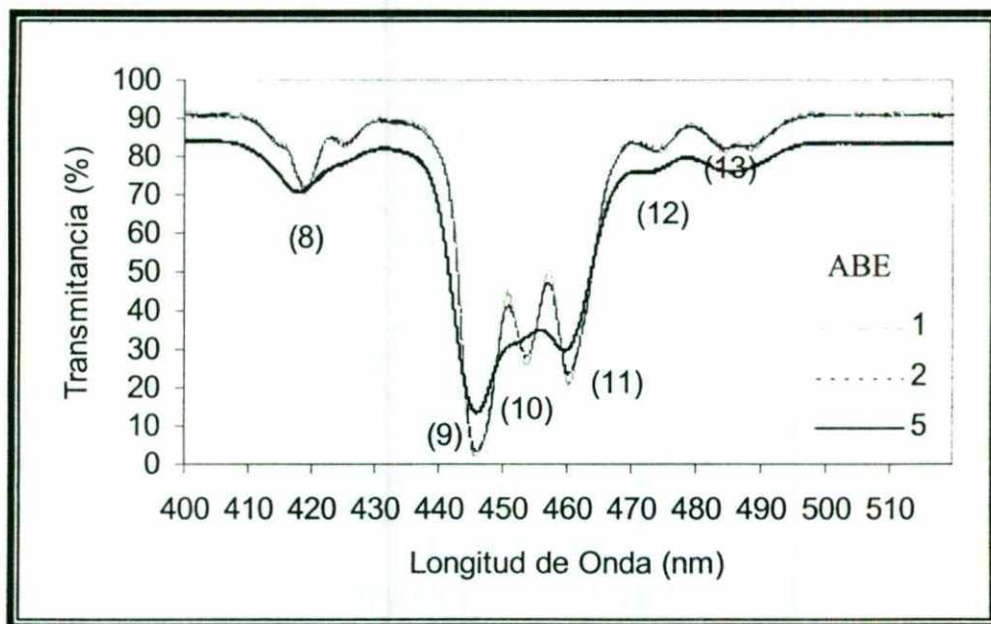


Figura 9. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en vidrio para un intervalo de datos de 0,05 nm

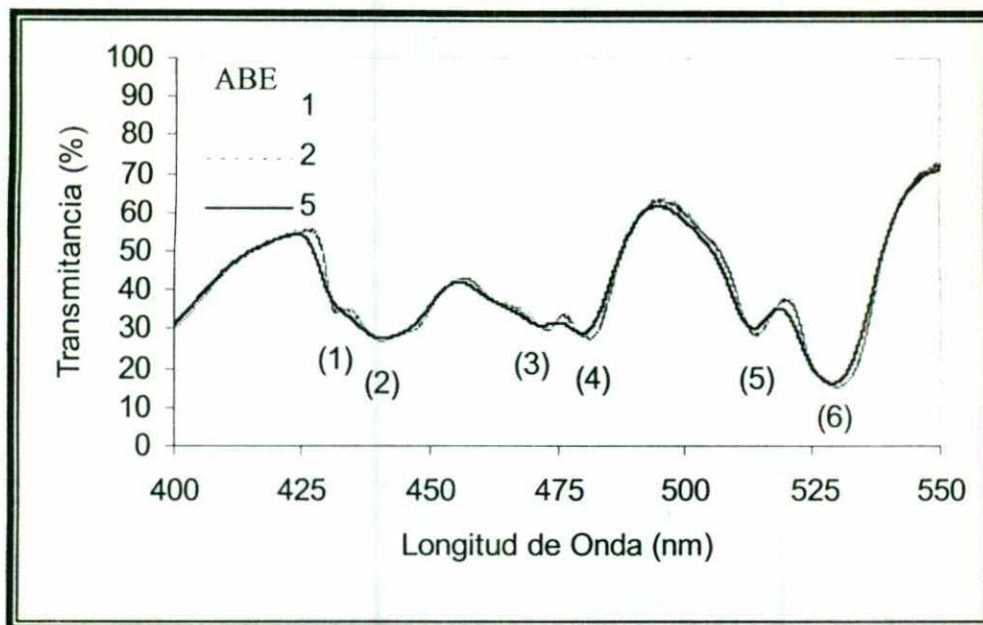


Figura 10. Efecto del ancho de banda espectral en los espectros de transmitancia del óxido de didymio en vidrio para un intervalo de datos de 0,05 nm

En estas figuras anteriores es posible apreciar que algunas bandas pueden dejar de ser detectadas por el instrumento y presentar un corrimiento de sus mínimos de transmitancia, dependiendo del ABE utilizado.

En los Cuadro 2, 3 y 4 se muestran las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia para las bandas características del óxido de holmio en solución, en vidrio y el didymio respectivamente, a los ABEs indicados. En el anexo 1 se muestran los espectros de transmitancia de 230 nm a 700 nm para el óxido de holmio en solución y en vidrio y para el óxido de didymio de 400 nm a 890 nm.

En los cuadros el símbolo (***) se refiere a la imposibilidad para determinar las longitudes de onda a los mínimos de transmitancia para las bandas características de los materiales, esto debido al decrecimiento de las bandas por el incremento del ancho de banda espectral.

Cuadro 2. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en solución a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm.

| Número de Mínimo | Ancho de banda espectral | | |
|------------------|--------------------------|--------|--------|
| | 1,0 nm | 2,0 nm | 5,0 nm |
| 1 | 241,19 | 241,19 | 241,02 |
| 2 | 249,93 | 250,06 | 250,12 |
| 3 | 278,17 | 278,15 | 277,94 |
| 4 | 287,31 | 287,57 | 287,98 |
| 5 | 333,55 | 333,47 | 333,12 |
| 6 | 345,39 | 345,38 | 345,25 |
| 7 | 361,31 | 361,13 | 360,76 |
| 8 | 385,63 | 385,82 | 386,25 |
| 9 | 416,35 | 416,67 | 416,98 |
| 10 | 451,38 | 451,30 | 451,15 |
| 11 | 467,87 | 467,90 | *** |
| 12 | 473,52 | 473,43 | 473,04 |
| 13 | 485,29 | 485,22 | 484,92 |
| 14 | 536,62 | 536,86 | 537,71 |
| 15 | 640,50 | 640,77 | 641,46 |

Cuadro 3. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de holmio en vidrio a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm.

| Número de Mínimo | Ancho de banda espectral | | |
|------------------|--------------------------|--------|--------|
| | 1,0 nm | 2,0 nm | 5,0 nm |
| 1 | 241,56 | *** | *** |
| 2 | 279,30 | 279,14 | *** |
| 3 | 287,57 | 287,60 | *** |
| 4 | 333,87 | 333,84 | 333,21 |
| 5 | 347,88 | 347,74 | 346,33 |
| 6 | 360,89 | 360,88 | 360,58 |
| 7 | 386,04 | 385,94 | 384,40 |
| 8 | 418,66 | 418,74 | 418,04 |
| 9 | 445,59 | 445,80 | 445,92 |
| 10 | 453,58 | 453,58 | *** |
| 11 | 460,16 | 460,16 | 459,67 |
| 12 | 474,02 | 473,85 | *** |
| 13 | 484,22 | 484,40 | 485,71 |
| 14 | 536,58 | 536,57 | 536,35 |
| 15 | 637,49 | 637,48 | 636,95 |

Cuadro 4. Longitudes de onda para los mínimos de transmitancia de las bandas de absorción características del óxido de didymio en vidrio a los anchos de banda espectrales de 1 nm, 2 nm y 5 nm.

| Número de Mínimo | Ancho de banda espectral | | |
|---------------------|--------------------------|--------|--------|
| | 1,0 nm | 2,0 nm | 5,0 nm |
| 1 | 431,21 | 431,85 | *** |
| 2 | 440,42 | 440,96 | 440,87 |
| 3 | 472,76 | 472,52 | 472,13 |
| 4 | 481,09 | 481,00 | 479,72 |
| 5 | 513,53 | 513,73 | 513,48 |
| 6 | 529,21 | 529,26 | 528,92 |
| 7 | 573,07 | 573,17 | 574,49 |
| 8 | 585,46 | 585,56 | 585,12 |
| 9 | 623,59 | 624,08 | 624,81 |
| 10 | 629,52 | 629,76 | 627,36 |
| 11 | 684,79 | 684,44 | 683,91 |
| 12 | 739,37 | 740,01 | 740,16 |
| 13 | 748,83 | 748,63 | 747,51 |
| 14 | 807,58 | 807,43 | 806,94 |
| 15 | 879,81 | 879,76 | 879,61 |

V.2. Efecto del intervalo de datos.

El efecto del ID en los espectros de transmitancia de los óxidos de holmio en solución y en vidrio, y del óxido de didymio puede observarse en las figuras 11,12 y 13, respectivamente. En todas ellas se muestra como ejemplo la región espectral donde se encuentran las bandas más cercanas entre sí, para un ABE de 1nm, e IDs de 1 nm, 5nm y 10 nm, respectivamente.

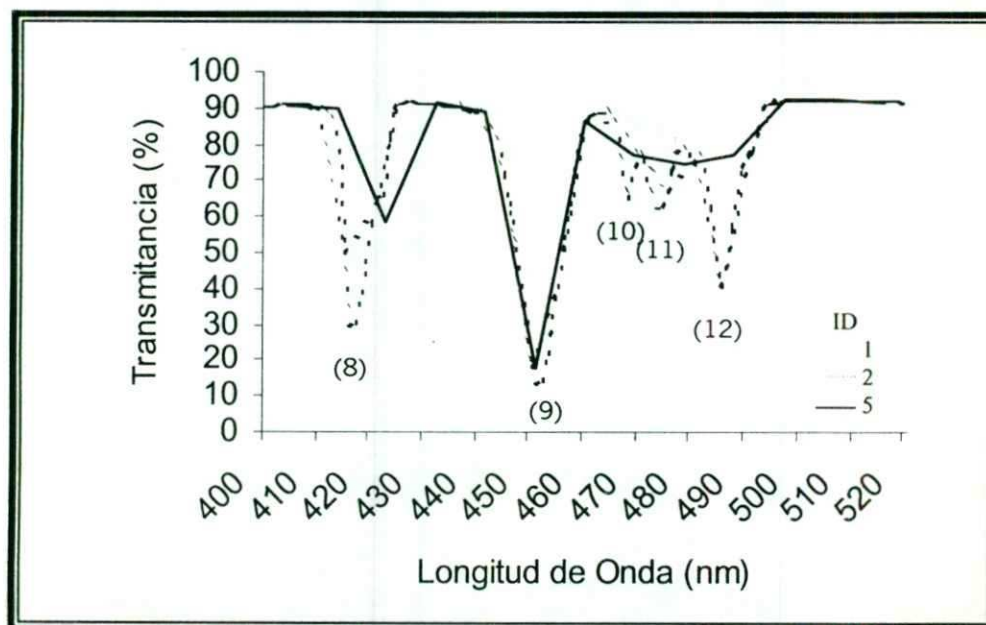


Figura 11. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en solución para un ancho de banda espectral de 1 nm

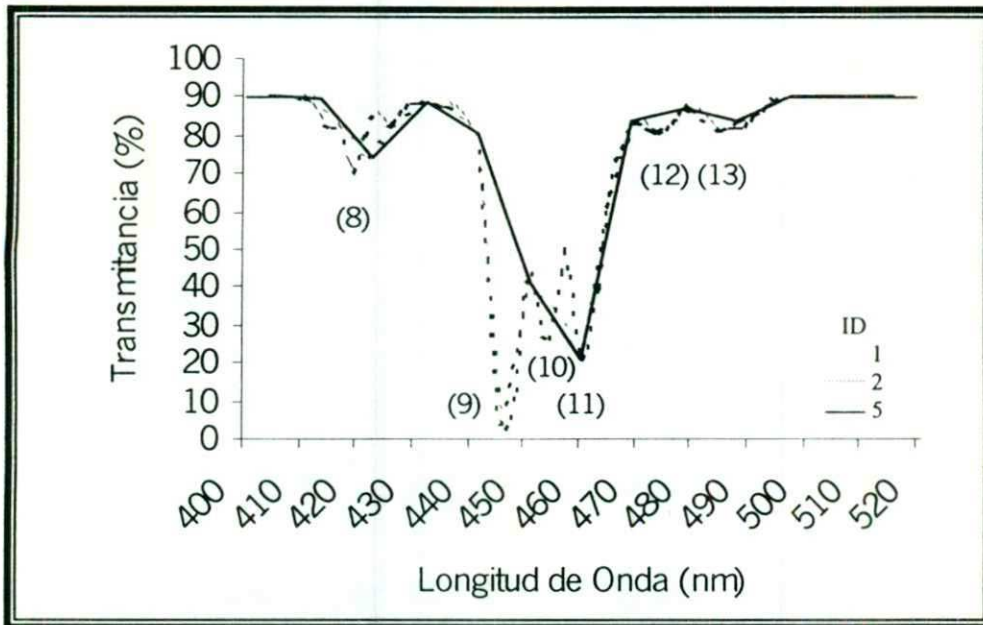


Figura 12. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de holmio en vidrio para un ancho de banda espectral de 1 nm

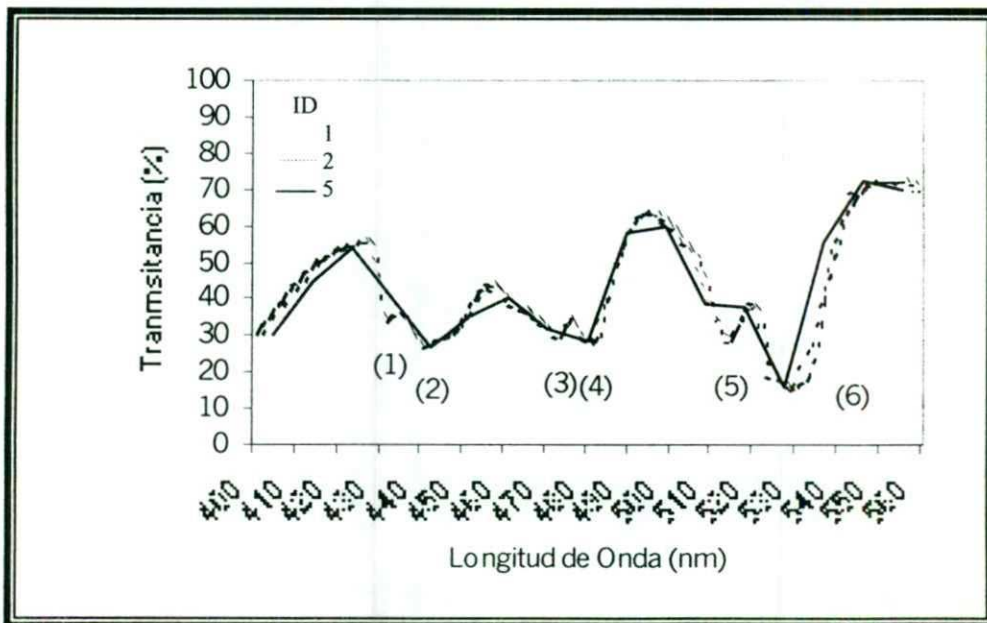


Figura 13. Efecto del intervalo de datos en los espectros de transmitancia del óxido de didymio en vidrio para un ancho de banda espectral de 1 nm