

POLARÍMETRO LASERPOL 4 Y COMPROBACIONES REALIZADAS CON PLACAS DE CUARZO Y PRODUCTOS AZUCAREROS

V. Fajer*, W. Mora*, J. López*, H. Fernández *, F. Pérez**, J. Rodríguez**, J. Ravelo* y G. Cossío*.

* Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN).
Calle 30 No. 502 e/ 5^{ta.} y 7^{ma.}, Miramar, La Habana, Cuba. Fax (537) 2031220,
Buzón-e: vfajer@ceaden.edu.cu, vfajer@ff.oc.uh.cu.

** Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ).
Carretera Central Martínez Prieto km 3½. La Habana. Cuba.
Buzón-e: leyczaz@icinaz.co.cu

Resumen: En el presente trabajo se expone una nueva versión de los polarímetros láser automáticos desarrollados en el CEADEN. Se presenta la versión de 0,05°Z de exactitud desarrollada recientemente, que duplica la exactitud de la versión precedente, exponiendo brevemente su principio de medición y las características obtenidas

Se presentan las pruebas con placas de cuarzo patrones y también los resultados de las mediciones realizadas con productos azucareros en el ICINAZ, en específico con mieles y azúcares técnicos. Las muestras se midieron simultáneamente en polarímetros de referencia y se comparan los resultados empleando los 2 métodos de clarificación aprobados por la Comisión Internacional para uniformar el Análisis Azucarero (ICUMSA).

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del control de la producción del proceso azucarero, unido al pago de la materia prima de acuerdo con la medición de pol y la mejora de la calidad de los azúcares producidos, ha incrementado la introducción en los laboratorios azucareros de polarímetros automáticos de 0,05°Z de exactitud. Los °Z corresponden a los valores actualizados de la escala sacarimétrica internacional aprobada por la Comisión Internacional para uniformar el Análisis Azucarero (ICUMSA). Atendiendo esta necesidad de la industria azucarera el Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN) ha trabajado en la dirección de obtener una versión de polarímetro de estas características y lo ha sometido a rigurosas pruebas de comprobación en los laboratorios del Instituto Nacional de Metrología (INIMET) y del Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ).

Para evaluar el polarímetro LASERPOL 4 se utilizaron patrones de cuarzo (10 °Z -100 °Z) y dos polarímetros duales (Vis-NIR) digitales que aprecian hasta 0,01 °Z (Saccharomat, compensado mediante cuñas de cuarzo y Sucromat, que rota el analizador). Además se utilizaron muestras de azúcar crudo y de miel final clarificadas con acetato

básico de plomo e hidróxido de aluminio formado *in situ* a partir de sulfato de aluminio (de la Electroquímica de Sagua) e hidróxido de sodio, ambos en solución.

2. DESCRIPCIÓN DEL INSTRUMENTO

El instrumento desarrollado y construido contempla la incorporación de innovaciones, cambios y mejoras del polarímetro LASERPOL 3M anteriormente desarrollado [1], [2]. La Fig. 1 representa el esquema en bloques del principio concebido. El mismo está constituido por un láser de He-Ne de 2 mW como fuente de luz 1, una lámina polarizadora 2, una celda compensadora 3 en cuyo núcleo tienen lugar reflexiones múltiples, una cámara de muestras 4, una celda de Faraday 5 trabajando como modulador, una lámina analizadora 6, un fotosensor 7 constituido por un fotomultiplicador del tipo 931A, un amplificador de ganancia controlada 8, un sistema de filtros 9, un detector de fase 10 cuyo objetivo es determinar el instante en que se produce la compensación, un circuito de muestreo y retención 11 que mide la caída de voltaje en la resistencia 19 y un conversor analógico-digital 12 de 14 bits.

POLARÍMETRO LASER POL 4

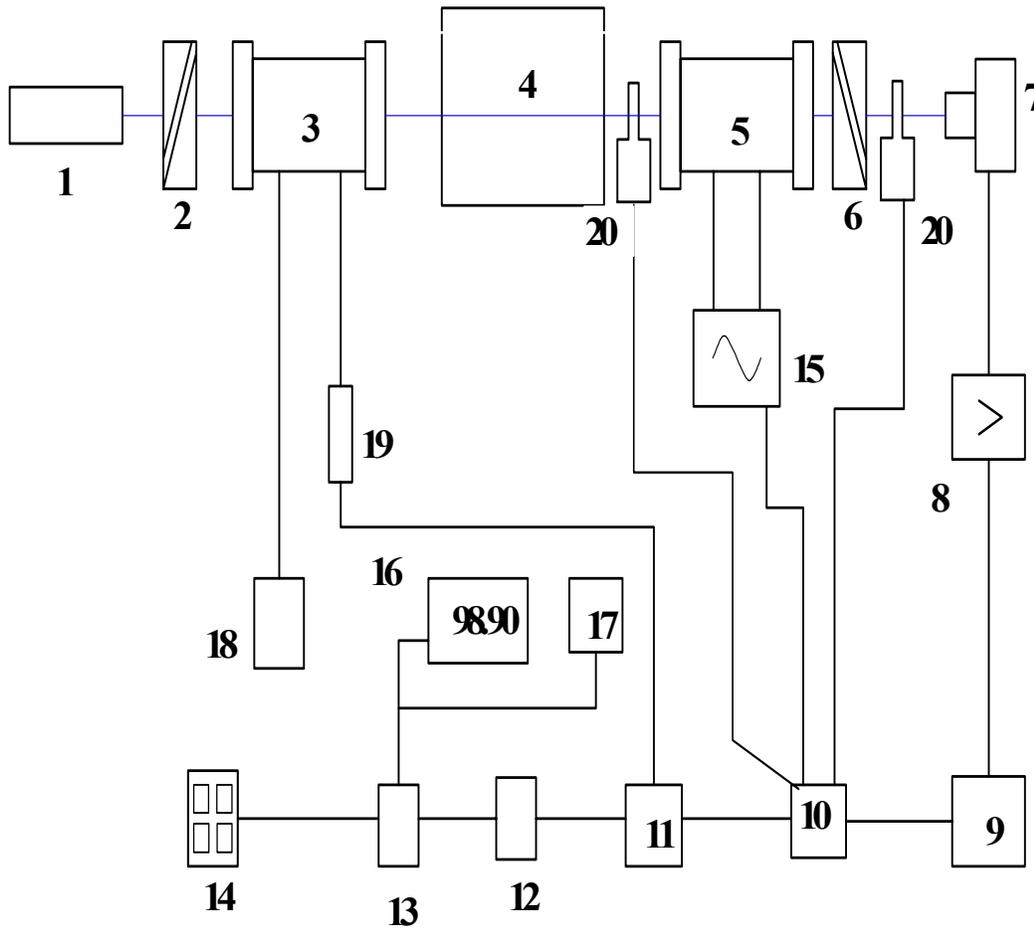


Fig 1. Diagrama en bloques.

El sistema dispone además, de una microcomputadora 13 a partir del micro-procesador Z80, un teclado 14 para el control y entrada de datos al sistema, un oscilador con amplificador de potencia 15 que alimenta la celda moduladora y como salidas una pantalla visualizada de 4½ dígitos 16, una impresora 17 y la correspondiente a RS232. Cuenta también el equipo con una fuente de corriente 18 y una resistencia 19 donde se mide la caída de voltaje que es proporcional al giro producido por la celda compensadora. Adicionalmente el instrumento dispone de los

dispositivos 20 con sendas placas de cuarzo de un valor aproximado de $-40 \text{ }^\circ\text{Z}$ cada una, los cuales permiten cubrir todo el intervalo de medición, disminuyendo apreciablemente la potencia de la celda compensadora.

La fuente de corriente 18 suministra pulsos de corriente en forma de rampas con descansos entre pulsos. Este sistema presenta la ventaja de evitar el calentamiento indeseable del núcleo de celdas compensadoras de tamaño reducido.

Las principales innovaciones introducidas en el instrumento han sido las siguientes:

1. Descomposición del mecanismo de extensión de escala en dos partes de forma de eliminar reflexiones indeseables que se producían entre las placas de cuarzo del mencionado sistema. Este resultado fue comprobado mediante numerosas mediciones experimentales realizadas.
2. Empleo de un prisma de calcita como polarizador con ventajas en cuanto a la estabilidad del instrumento aunque aumentando el costo del mismo.
3. Cambio en la arquitectura de la fuente de bajo voltaje, introduciendo un circuito regulador de mayor eficiencia para la alimentación del circuito de rampa, aislando este último de otros circuitos que empleaban el mismo regulador en común. Esta solución permitió una disminución apreciable del nivel de ruido electrónico del instrumento.
4. Reubicación en la tarjeta del regulador de la resistencia de medición, del amplificador de señal de rampa y la red de acoplamiento de entrada de la bobina compensadora, esto hizo también una fuerte contribución a la disminución del ruido electrónico varias veces con relación a la solución existente.
5. Suministro de la frecuencia de modulación a través del micro-procesador eliminando un conjunto de circuitos digitales que se empleaban.
6. Adición de un software sobre un promedio estabilizado que contribuye a aumentar sensiblemente la repetibilidad del instrumento. Esto ha permitido incluso de obtener una repetibilidad que oscila entre $0,01^{\circ}\text{Z}$ y $0,02^{\circ}\text{Z}$ y garantizar este nivel de sensibilidad del instrumento.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Estabilización de los equipos. Antes de comenzar a efectuar las mediciones los polarímetros se mantuvieron encendidos al menos durante 30 min.

Mediciones. Todos los análisis y mediciones fueron realizados por la misma analista en condiciones estrictamente iguales (temperatura, tubo polarimétrico único, los mismos utensilios, balanza, la colocación del tubo siempre en el

mismo sentido, tomando como referencia la fuente de luz).

Patrones de cuarzo. Antes de realizar las lecturas los patrones de cuarzo se atemperaron a la temperatura del recinto. La temperatura de cada patrón se midió inmediatamente antes de efectuar la lectura, apreciándola hasta $0,1^{\circ}\text{C}$.

Determinación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos al medir patrones de cuarzo y solución de azúcar crudo. La incertidumbre de los equipos se determinó mediante patrones de cuarzo con valores extremos (10°Z y 100°Z) y con solución de azúcar crudo clarificada con acetato básico de plomo. En el caso de los patrones de cuarzo se hicieron tres grupos de mediciones por equipo. Cada grupo constó de diez mediciones. La solución de azúcar crudo se midió diez veces por equipo para evitar eventuales alteraciones de su lectura por evaporación u otros fenómenos imposibles de predecir y controlar.

Determinación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos acorde con el método analítico utilizado al analizar azúcar crudo. El pol de las muestras de azúcar crudo se leyó siempre utilizando el mismo tubo polarimétrico y colocándolo en la cámara en el mismo sentido, tomando como referencia la entrada de luz a la cámara. Siempre se leyó el patrón de cuarzo, cercano a 100°Z , antes de comenzar a realizar un grupo de mediciones y se tomó la temperatura de la placa y de la solución de azúcar crudo para efectuar las correcciones pertinentes.

Comprobación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos acorde con el método analítico utilizado al analizar miel final. Las muestras de miel final se trataron en forma similar a las de azúcar crudo, pero no se hizo corrección de temperatura ni de escala con el patrón de cuarzo por considerarse innecesarias a causa de la pequeña magnitud de las lecturas (alrededor de 5°Z). Sin embargo, se tuvo sumo cuidado en ajustar el cero de la escala.

Polarímetro	n	Patrón de 10 °Z		Patrón de 100 °Z	
		s	U*	s	U*
LASERPOL 4	10	0,0232	0,0147	0,0291	0,0184
	10	0,0208	0,0131	0,0082	0,0052
	10	0,0184	0,0116	0,0103	0,0065
Promedio		0,0209	0,0132	0,0184	0,0117
Sucromat	10	0,0048	0,0031	0,0052	0,0033
	10	0,0052	0,0033	0,0048	0,0031
	10	0,0052	0,0033	0,0085	0,0054
Promedio		0,0051	0,0032	0,0064	0,0040
Sacaromat	10	0,0152	0,0096	0,0063	0,0040
	10	0,0137	0,0087	0,0063	0,0040
	10	0,0057	0,0036	0,0032	0,0020
Promedio		0,0123	0,0078	0,0055	0,0035

Tabla 1. Desviación típica s e incertidumbre U determinadas con los patrones de cuarzo

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos (sin incluir el método analítico) al medir placas de cuarzo y solución de azúcar crudo.

Para calcular la incertidumbre U expandida por repetibilidad del equipo sin incluir la contribución del método analítico, se utilizó la siguiente fórmula [3].

$$U = \frac{2 \cdot s}{\sqrt{n}} \tag{1}$$

donde s es la desviación típica y n es el número de mediciones realizadas, en el presente caso 10. Se determinó la incertidumbre de los tres equipos con patrones de cuarzo de 10°Z y 100 °Z; además con una solución de azúcar crudo. En el caso de los patrones de cuarzo se efectuaron tres grupos de 10 mediciones cada uno a temperatura constante para cada equipo. En el caso de la solución de azúcar crudo clarificada se hizo un solo grupo de 10 mediciones en iguales condiciones, ya que un número mayor podría alterar la lectura de la solución por la eventual concentración de la misma. En estos cálculos no se incluye el método polarimétrico. Los resultados se exponen en las tablas 3 y 4.

Polarímetro	n	s	U
LASERPOL 4	10	0,0232	0,0147
Sucromat	10	0,0057	0,0036
Sacaromat	10	0,0084	0,0053

Tabla 2. Desviación típica e incertidumbre de la solución de azúcar crudo.

Como se observa en la Tabla 2, los mejores resultados y más consecuentes se obtuvieron con el Sucromat, seguidos por el Sacaromat y el LASERPOL 4. Se debe de tener en cuenta que la exactitud reportada para el LASERPOL 4 es de 0,05 °Z, mientras que para los otros dos polarímetros es de 0,01 °Z.

Con soluciones de azúcar clarificada los resultados fueron equivalentes a los obtenidos con patrones de cuarzo.

Determinación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos acorde con el método analítico utilizado al analizar azúcar crudo.

Para determinar este parámetro se analizaron 18 muestras de azúcar crudo por duplicado. Se utilizaron dos métodos para clarificar las soluciones: el método de la ICUMSA, clarificando con acetato básico de plomo y el que emplea al hidróxido de aluminio formado *in situ* como agente clarificante. Con el Sucromat y el Sacaromat se tomó una lectura de cada réplica y con el LASERPOL se desechó la primera de tres lecturas para cada réplica; aunque los resultados obtenidos muestran que con una sola lectura se hubieran obtenidos iguales valores. En la Tabla 3 se presentan los resultados.

Para determinar la incertidumbre asociada a las determinaciones analíticas se empleó la siguiente fórmula [4]:

$$s_d = \sqrt{\frac{1}{2n} \sum d_i^2} \tag{2}$$

en donde s_d = desviación típica de las diferencias analíticas entre réplicas, d_i = la diferencia entre dos réplicas y n = número de pares de réplicas utilizadas en los cálculos.

Como se percibe en la Tabla 3, si se exceptúa el pol promedio ligeramente más alto con el LASERPOL 4, todos los parámetros calculados son equivalentes para los tres polarímetros.

El análisis de la Tabla 4 muestra que los resultados fueron similares a los obtenidos con azúcar crudo incluyendo valores más altos del pol al medir con el LASERPOL

Determinación de la incertidumbre por repetibilidad de los equipos acorde con el método analítico utilizado al analizar miel final.

Para determinar el pol de la miel final se procedió de la misma forma que en el caso del azúcar crudo, excepto que ya no se disponía del polarímetro Sacaromat.

Parámetro	Sucromat		Sacaromat		LASERPOL 4	
	ABP	Al(OH) ₃	ABP	Al(OH) ₃	ABP	Al(OH) ₃
n	18	18	18	18	18	18
Pol promedio	98,10	98,07	98,11	98,08	98,18	98,15
S _d	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Repetibilidad r	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,16
Incertidumbre U	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,11

Tabla 3. Determinación de la incertidumbre al determinar el pol en azúcar crudo.

Nota. Todos los parámetros, excepto "n", se dan en °Z. La repetibilidad se calcula como $r=2\sqrt{(2s_d)}$ y la incertidumbre expandida como $U=2*s_d$. El grado de confianza para la repetibilidad y la incertidumbre es de 95 %.

Parámetro	Sucromat		LASERPOL 4	
	ABP	Al(OH) ₃	ABP	Al(OH) ₃
n	12	12	12	12
Pol promedio	36,09	33,85	36,37	34,25
S _d	0,35	0,34	0,41	0,30
Repetibilidad r	0,98	0,95	1,16	0,86
Incertidumbre U	0,69	0,67	0,82	0,61

Tabla 4. Determinación de la incertidumbre al determinar el pol en miel final.

Notas. Todos los parámetros, excepto "n", se dan en °Z. El grado de confianza para la repetibilidad y la incertidumbre es de 95 %.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Los parámetros de desviación típica e incertidumbre están acordes con el grado de exactitud del LASERPOL 4 de 0,05°Z.
2. Cuando se incluyó el método analítico, los valores de los parámetros estadísticos obtenidos con el LASERPOL 4 son equivalentes a los polarímetros utilizados como referencia.

REFERENCIAS:

[1]-Fajer V., Duarte N., López J.C., Torres R., Colomé T., Combarro A., Díaz J. L.,(1998): Electronic polarimeter. **U.K Patent. GB2286244A** -

[2]-Fajer V., Pineda W., Mora W., Fernández H., Duarte N., López J. C., Chao J., Paredes R. (1999): Polarímetro LASERPOL 3M para la automatización de los laboratorios de los centrales azucareros. Revista Cubana de Física, Vol. 16, No. 2: 65-58.

[3]-Schmid, W. (2000): "Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición". Centro Nacional de Metrología (CENAM), El Marqués, Querétaro, México.

[4]-Nordic Committee, (1997): "Estimation and Expresión of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis". NMKL Procedure No. 5 Nordic Committee on Food Analysis