

MÉTODO PARA LA CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN DE BANDAS DE MÍNIMA TRANSMISIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE COMO PATRONES DE MEDIDA

Jorge Pavel Victoria Tafoya¹, Gabino Estévez Delgado², Elisa López Loeza¹, Víctor Manuel Martínez Reyes³, Mario Villanueva Flores³

Instituto de Física y Matemáticas – UMSNH¹, Facultad de Químico Farmacobiología – UMSNH², Centro Metrológico de Michoacán, S.A. de C.V.³

Edificio C3-B Planta Alta, Ciudad Universitaria, Francisco J. Mújica S/N, Colonia Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, C.P. 58146

Tel.: +52 (443) 322 35 00 Ext. 4116

Resumen: La caracterización adecuada de un material de referencia para la evaluación de la longitud de onda es una actividad de suma importancia para los laboratorios de calibración en el área de óptica. El presente trabajo aborda la descripción de una metodología considerados por los autores del presente trabajo como adecuada para caracterizar y determinar si una banda de mínima transmisión puede ser usada como patrón de medida para los servicios de calibración.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, la trazabilidad en la escala de longitud de onda para la espectrofotometría UV-Visible se ha establecido a través de materiales de referencia que presentan bandas de mínima transmisión espectral regular características, como el caso del holmio en matriz de vidrio y solución, y el didimio en matriz de vidrio y solución.

Estas bandas de transmisión mínima se presentan a longitudes de onda características dependiendo el ancho de banda espectral al que estén caracterizados los materiales de referencia y cambian con respecto del mismo, tomando cada una de dichas bandas, que son propiedades ópticas de los materiales mencionados, como patrones de medida para la calibración de espectrofotómetros UV-Visible en escala de longitud de onda.

En la actualidad, las bandas características reportadas en la literatura se certifican y se usan indiscriminadamente para realizar la calibración y la verificación de espectrofotómetros UV-Visible en escala de longitud de onda, sin analizar previamente si las bandas del material con el que se realizan dichas actividades cuentan con las características metrológicas adecuadas, repetibilidad, reproducibilidad, homogeneidad y estabilidad, para ser consideradas individualmente como patrones.

El objetivo del presente trabajo es establecer un método de caracterización de las propiedades ópticas de los materiales de referencia utilizados

para evaluar la escala de longitud de onda en la calibración de espectrofotómetros UV-Visible y determinar las bandas individuales específicas de cada material de referencia que cumplen con los requisitos metrológicos para ser consideradas como patrones de medida.

2. DESARROLLO DEL MÉTODO

En la presente sección se describe el método propuesto para la caracterización de los materiales de longitud de onda, como también el proceso para el análisis estadístico de los resultados de las mediciones hechas a los materiales.

2.1. Materiales de referencia utilizados y equipo

Los materiales de referencia utilizados fueron un holmio en matriz de vidrio, un holmio en matriz de solución y un didimio en matriz de vidrio. Además, para caracterizar dichos materiales se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible-Infrarrojo Cercano, marca Varian, modelo Cary 5000; todos propiedad de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

2.2. Método de caracterización

En el presente trabajo se propone como método de caracterización una modificación al método establecido para la caracterización en escala de longitud de onda de los materiales de referencia en espectrofotometría UV-Visible conocido como

“Método de Asignación de Valores”. La modificación al método consiste en medir la línea base para generar el 100 % de transmitancia tomando como referencia el aire, después realizar una serie de cinco mediciones repetidas sobre el material tomando como referencia la línea base medida inicialmente. Posteriormente, volver a medir la línea base y realizar otro ciclo de cinco mediciones sobre el material tomando como referencia la nueva línea base. Por último, medir una nueva línea base, y realizar un ciclo final de cinco mediciones sobre la cara posterior del material. Estos tres ciclos de cinco mediciones se tomarán como pruebas de repetibilidad, reproducibilidad y homogeneidad del material, siendo modificados dos parámetros, la línea base generada por el instrumento y la cara por la que fue caracterizado el material a distinto ancho de banda espectral, 1 nm, 2 nm y 5 nm.

2.3. Análisis de las mediciones

El conjunto de los tres ciclos de mediciones se analizan según el siguiente proponiendo el siguiente modelo de estimación de la incertidumbre:

$$u_A = \sqrt{u_r^2 + u_R^2 + u_h^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_r}{\sqrt{5}}\right)^2 + \sigma_R^2 + \sigma_h^2} \quad (1)$$

Donde la incertidumbre tipo A es el resultado de la suma geométrica de las incertidumbres en condiciones de repetibilidad u_r , reproducibilidad u_r y homogeneidad u_h .

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{U_P}{2}\right)^2 + \left(\frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}}\right)^2} \quad (2)$$

Y la incertidumbre tipo B es el resultado de la suma geométrica de la incertidumbre del patrón de medida informada en su certificado de calibración y de la resolución del patrón, 0.05 nm.

Por lo tanto la incertidumbre combinada simple es la suma geométrica de la incertidumbre tipo A y la tipo B. El porcentaje de contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$c_i (\%) = \frac{u_i}{u_c} \cdot 100 \quad (3)$$

Para finalizar se calculan los grados efectivos de libertad de la caracterización, idealmente mayor o

igual a cien y el factor de cobertura real aproximadamente igual a dos.

Adicionalmente, al conjunto de 5 mediciones se les aplica la prueba de inferencia estadística $t_{student}$ para un par de muestras con número igual de eventos y suponiendo varianzas iguales para encontrar diferencias entre las mediciones en condiciones de repetibilidad, reproducibilidad y homogeneidad, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

3. RESULTADOS

Después del análisis de resultados, se obtiene que para cada banda de transmisión a diferente ancho de banda espectral, la variabilidad de cada una de ellas es diferente a las condiciones de repetibilidad, reproducibilidad y homogeneidad de los materiales.

4. CONCLUSIONES

Al estimar la incertidumbre de cada una de las bandas de mínima transmisión a los distintos anchos de banda espectrales, junto con sus grados efectivos de libertad y el factor de cobertura, se encontró que las bandas en las que existe diferencia significativa, el porcentaje de incertidumbre por reproducibilidad y/o homogeneidad excede el valor de 15 %, adicionalmente los grados efectivos de libertad están por debajo de 100, por lo que las bandas que presentan estos resultados se discriminan como patrones de medida. Cabe resaltar que cada material presenta resultados diferentes por lo que no se puede generalizar el comportamiento y este estudio debe realizarse por cada banda de transmisión por cada material sometido a caracterización.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo agradecemos a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el recurso y las facilidades para realizar el presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] NMX-CH-140-IMNC-2002, Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones, 2002.
- [2] Isidro Vargas, Araceli et al., Guía técnica de trazabilidad e incertidumbre en los servicios de en los servicios de calibración de espectrofotómetros UV-Visible, págs. 11-18, 2014.