

RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN PILOTO SIM 2.4 EN ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Carlos H. Matamoras, Guillermo Valencia

Laboratorio de Caracterización Óptica de Materiales, División de Óptica y Radiometría, CENAM
km 4,5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro, México, 76241
Tel: +52 442 2110500, Fax: +52 442 2110553, email: cmatamor@cenam.mx

Resumen: Como parte de un proyecto del Sistema Interamericano de Metrología coordinado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM) de México, donde se brindó capacitación en el área de espectrofotometría UV-VIS a laboratorios nacionales de países en Centroamérica y Sudamérica, se realizó una comparación piloto de las escalas de transmitancia espectral y longitud de onda de los sistemas espectrofotométricos con que contaban los participantes, utilizando materiales de referencia. El resultado de este ejercicio constituye una excelente experiencia para los laboratorios participantes y puso a prueba su competencia técnica; lo que permite dar un mejor soporte para la definición de las capacidades de medición y calibración de los laboratorios participantes. En el presente documento se reportan los resultados y conclusiones obtenidos en la comparación piloto.

1. INTRODUCCIÓN

Como parte de los diversos proyectos del Sistema Interamericano de Metrología (SIM), se desarrolló en el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM), del 25 febrero al 1 de marzo de 2002, un seminario sobre mediciones espectrofotométricas, con la finalidad de establecer los criterios y selección de parámetros de influencia en las mediciones espectrofotométricas, definir las capacidades de medición de los laboratorios nacionales participantes, establecer los lineamientos para una comparación y uniformizar los criterios para procedimientos de calibración y estimación de incertidumbre.

Tabla 1. Participantes en la comparación piloto.

País	Organización
México	Centro Nacional de Metrología (CENAM)
Argentina	Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)
Uruguay	Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU)
Ecuador	Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN)
Costa Rica	Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET)
Honduras	Departamento de Normalización y Metrología (COHCIT)

Debido a la imposibilidad de algunos participantes para implementar completamente las recomendaciones, al no contar en unos casos con

trazabilidad en este tipo de mediciones, se definió que la comparación sería considerada como piloto, con la finalidad de poner a prueba la competencia técnica de los participantes, realizando una evaluación específica de la influencia de los parámetros instrumentales, además de identificar la diferencia en los resultados contra una referencia conocida. Como parte del proyecto, el SIM adquirió en el CENAM tres juegos de materiales de referencia, descritos más adelante, que fueron distribuidos, después del ejercicio, entre los participantes, siendo estos materiales los empleados en la comparación, que comprendió las escalas de transmitancia espectral, en un alcance de 0,5 % a 95 %, y de longitud de onda, con un alcance de 230 nm a 750 nm, como se estableció en el protocolo correspondiente

La decisión de emplear los tres juegos de materiales fue tomada por todos los participantes y serviría para tener un amplio respaldo en las mediciones, por posible contaminación durante su uso o transporte.

La comparación piloto, registrada en la base de datos del Sistema Interamericano de Metrología como SIM 2.4, fue de forma circular iniciando con la medición de los materiales de referencia en el CENAM, laboratorio piloto de la comparación, y posteriormente circulando los materiales de referencia entre los laboratorios participantes, hasta regresar al CENAM; donde los materiales de referencia fueron evaluados nuevamente.

2. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIALES DE REFERENCIA EMPLEADOS

En la tabla 2 se muestra la instrumentación empleada por cada laboratorio participante.

Tabla 2. Equipos empleados por cada participante; se especifica el ancho de banda espectral (ABE) usado en la medición.

Participante	Marca y Modelo	ABE (nm)
México	Varian Cary 5e	1 y 2
Argentina	Perkin Elmer Lambda 25	1
Uruguay	Shimadzu UV-2201	1
Ecuador	Shimadzu UV-160A	2
Costa Rica	Varian Cary 4e	1 y 2
Honduras	Shimadzu UV-1601	2

Los materiales de referencia empleados en la comparación fueron tres juegos que incluyen cada uno: a) una celda de cuarzo sellada conteniendo disolución de óxido de holmio (Ho) y b) 7 filtros de vidrio de densidad óptica neutra (FDON). La disolución de óxido de holmio, que es contenida en una celda de cuarzo, es elaborada en las instalaciones del CENAM por el personal del Área de Metrología de Materiales, sellada en el Laboratorio de Tecnología de Fabricación y certificada por personal de la División de Óptica y Radiometría. Los filtros de densidad óptica neutra, fueron adquiridos a Starnacell, montados en celdas de aluminio con recubrimiento negro y certificados por personal de la División de Óptica y Radiometría del CENAM. Las figuras 1 y 2 muestran los espectros típicos de los materiales.

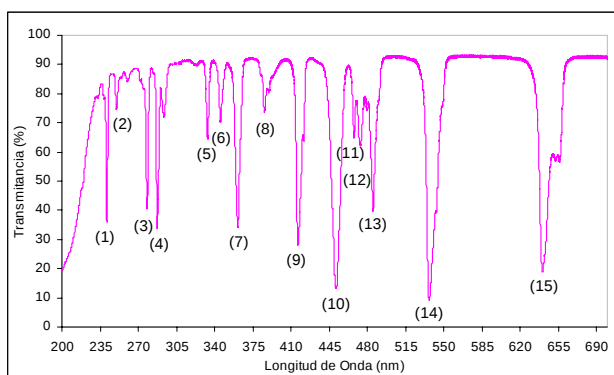


Fig. 1 Espectro típico del Ho.

Cada uno de los materiales fue medido por CENAM en un espectrofotómetro calibrado con trazabilidad, en la escala de longitud de onda, hacia la emisión de líneas espectrales de una lámpara de gas de baja presión de Hg-Ar^[1,2,3]; y para la escala

fotométrica se utilizaron materiales de referencia certificados por el NIST. Adicionalmente, el CENAM ha participado en dos comparaciones internacionales: SIM 2.2^[4] y QM.P6^[5] y más recientemente en un estudio coordinado por NIST para la identificación de bandas secundarias en la disolución de óxido de holmio^[6]. CENAM en su carácter de laboratorio piloto proporciona el valor de referencia y el enlace a estas comparaciones.

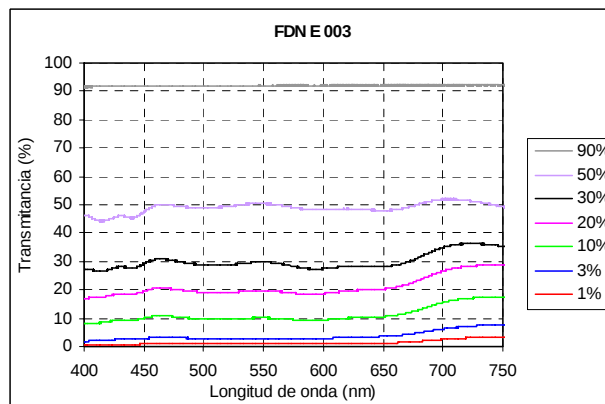


Fig. 2 Espectro típico de los FDON.

3. RESULTADOS

Cada participante realizó 10 mediciones de cada uno de los materiales de referencia incluidos en los tres juegos de materiales evaluados, con excepción del INEN, que por una circunstancia fortuita sólo midió los FDON. Conforme se definió en el protocolo de la comparación piloto, se determinaron las longitudes de onda, en nm, donde se identificaba el mínimo de transmisión para cada banda del Ho, y para los FDON el valor de transmitancia, informado en porcentaje, obtenido en longitudes de onda puntuales; informando a su vez las condiciones de medición. Los Ho son medidos con ancho de banda espectral (ABE) acorde con las características instrumentales de cada participante.

Con la información de cada participante, se realizó el promedio de las 10 mediciones, se determinó la diferencia de cada promedio contra el valor de referencia, establecido por CENAM, en cada escala evaluada, y se determinó la variabilidad de datos, referida en este documento como S, cuyo valor está integrado considerando la resolución de cada instrumento y la dispersión de las lecturas de cada participante, en suma cuadrática. Los resultados numéricos de cada participante, así como gráficas de cada material, pueden consultarse en el informe correspondiente^[7].

Las figuras 3 a 6 presentan las gráficas de resultados representativos de la comparación piloto, donde se observa la diferencia contra el valor de referencia (CENAM) y se representa el valor de S en cada punto de medición mediante barras

verticales, además de presentarse el valor de incertidumbre (con $k=2$) que el CENAM reporta típicamente en la certificación de los materiales (línea negra).

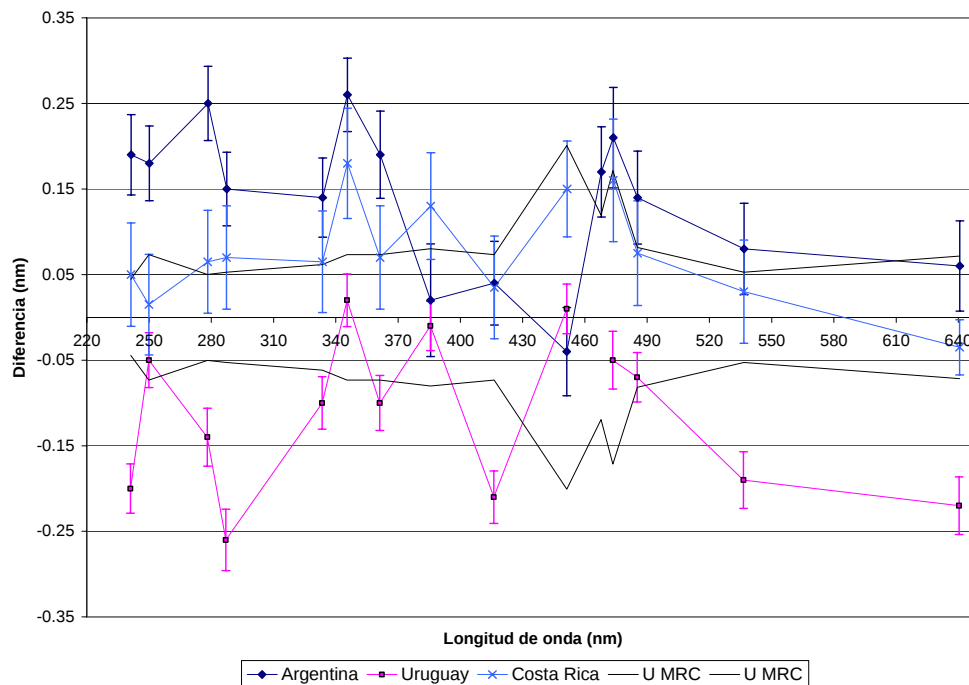


Fig. 3a Diferencia contra el valor de referencia (CENAM) en longitud de onda a los mínimos de transmitancia del H_o , con ABE de 1 nm, identificado con la etiqueta verde.

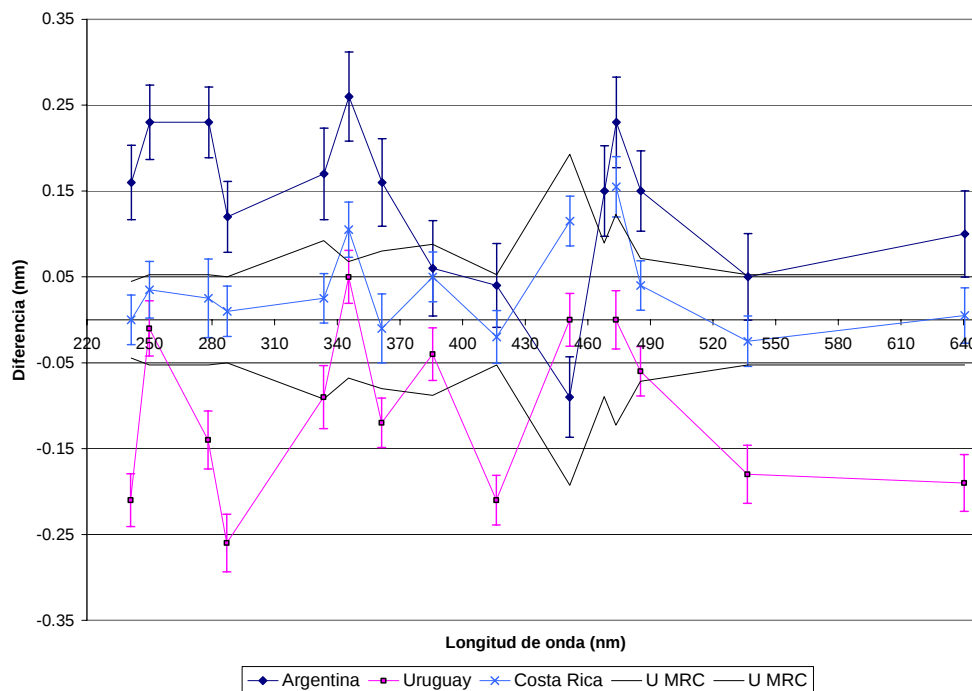


Fig. 3b Diferencia contra el valor de referencia (CENAM) en longitud de onda a los mínimos de transmitancia del H_o , con ABE de 1 nm, identificado con la etiqueta roja.

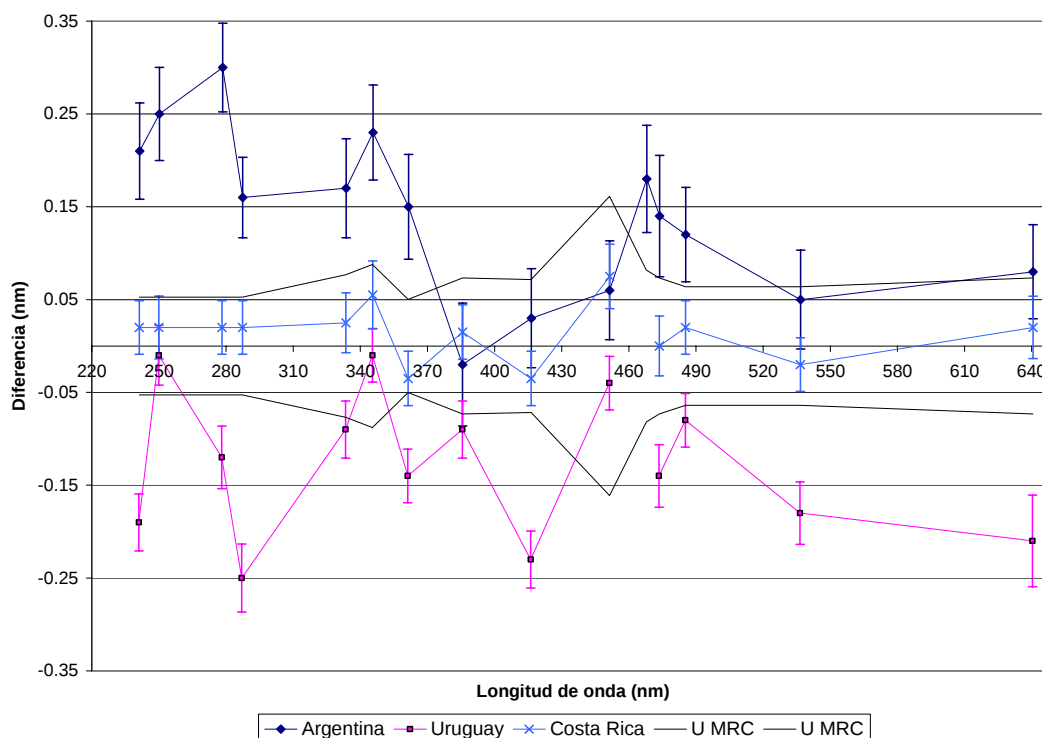


Fig. 3c Diferencia contra el valor de referencia (CENAM) en longitud de onda a los mínimos de transmitancia del Ho, con ABE de 1 nm, identificado con la etiqueta amarilla.

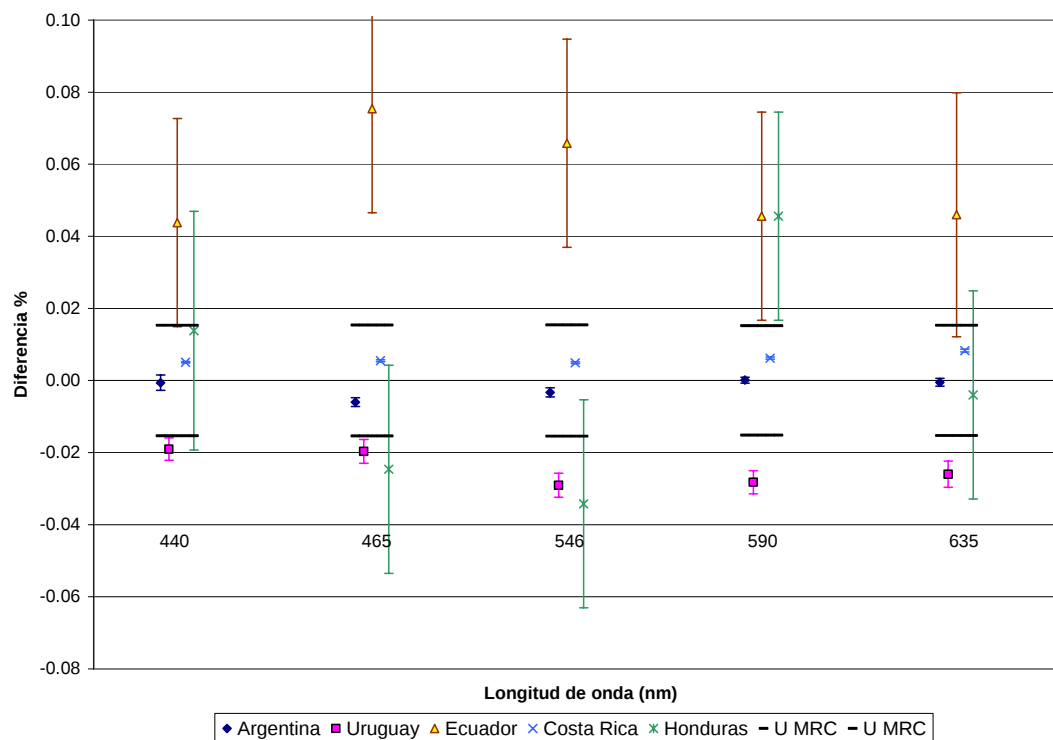


Fig. 4a Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 1 % de transmitancia, identificado con la etiqueta verde.

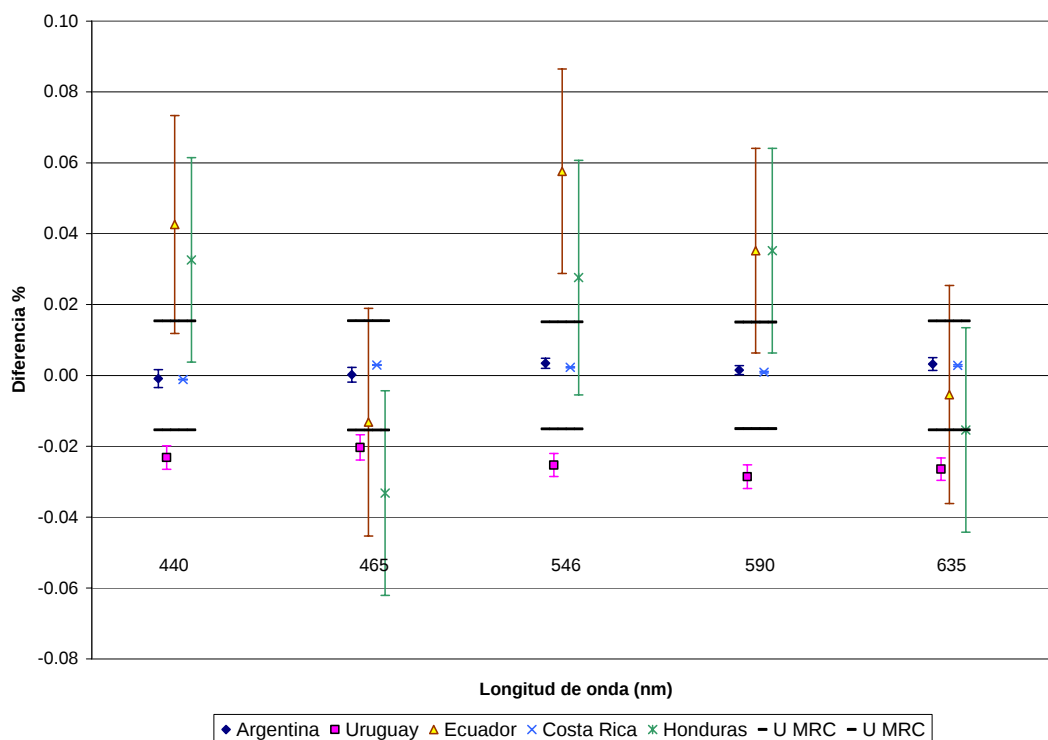


Fig. 4b Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 1 % de transmitancia, identificado con la etiqueta roja.

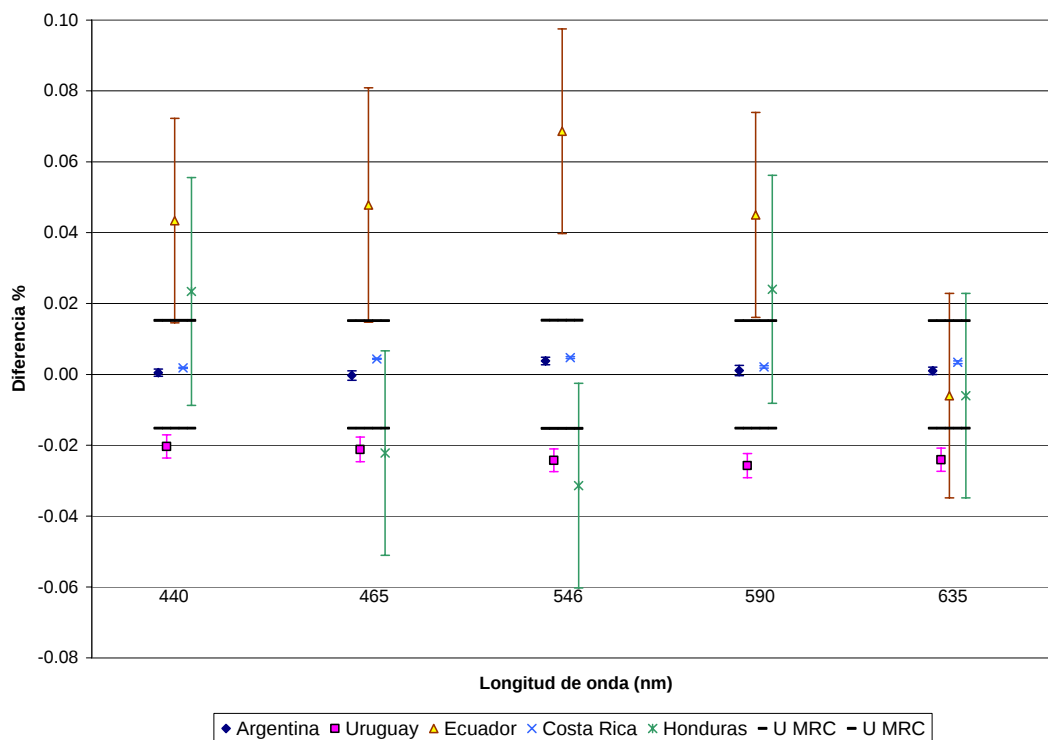


Fig. 4c Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 1 % de transmitancia, identificado con la etiqueta amarilla.

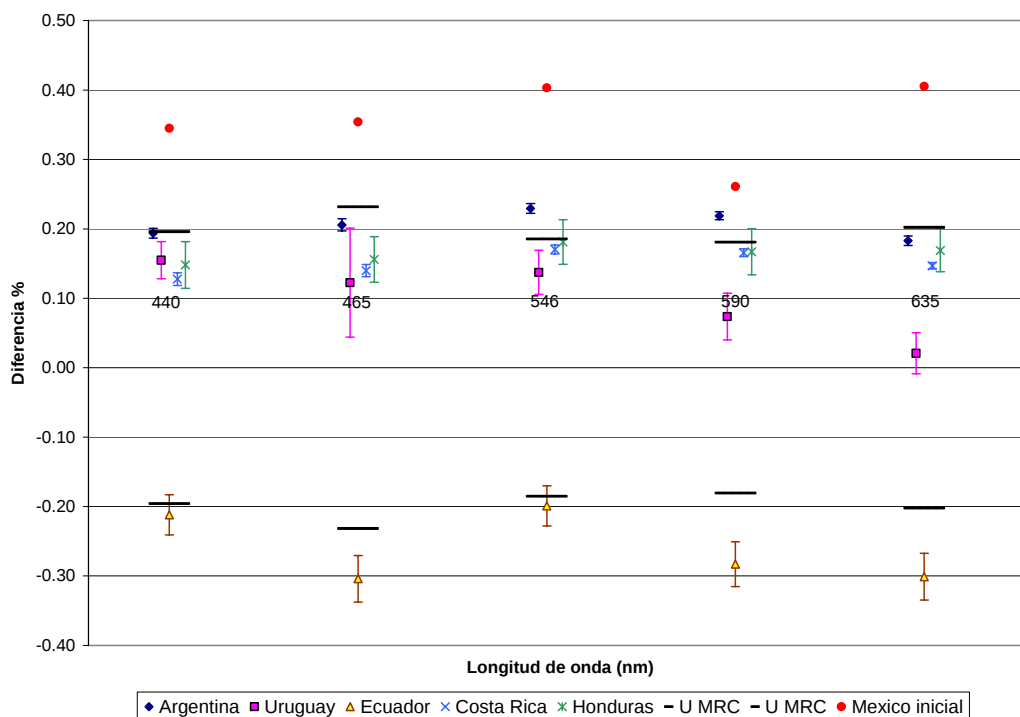


Fig. 5a Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 50 %, identificado con etiqueta verde. Adicionalmente se presenta el valor de la medición realizada en el CENAM al inicio de la comparación para ilustrar la variación observada en el material.

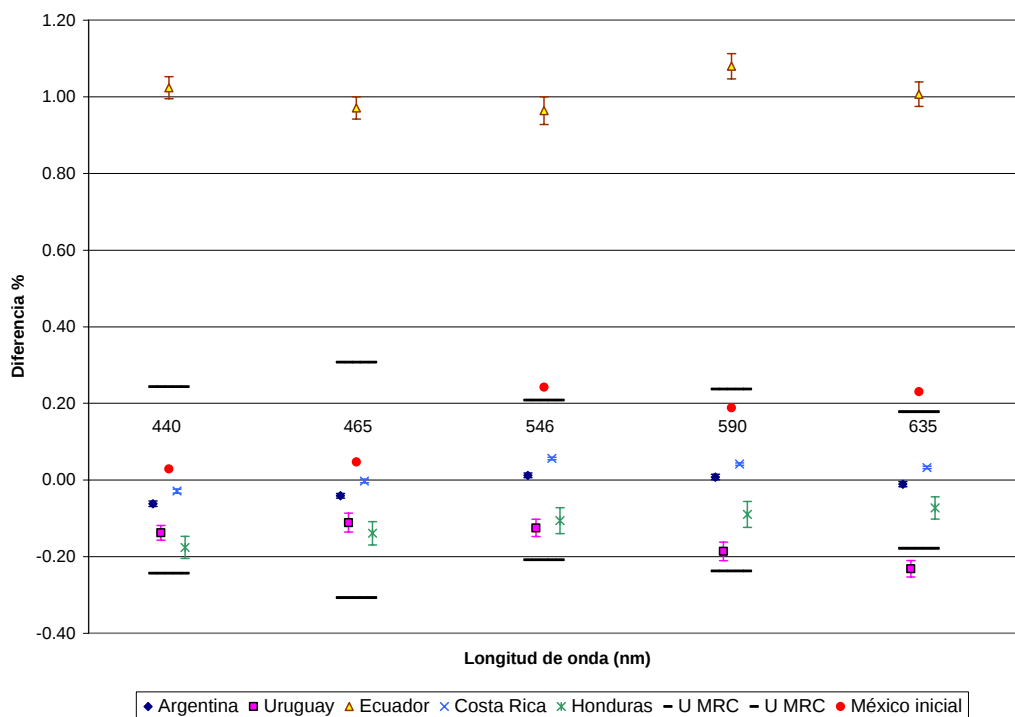


Fig. 5b Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 50 %, identificado con etiqueta roja. Adicionalmente se presenta el valor de la medición realizada en el CENAM al inicio de la comparación para ilustrar la variación observada en el material.

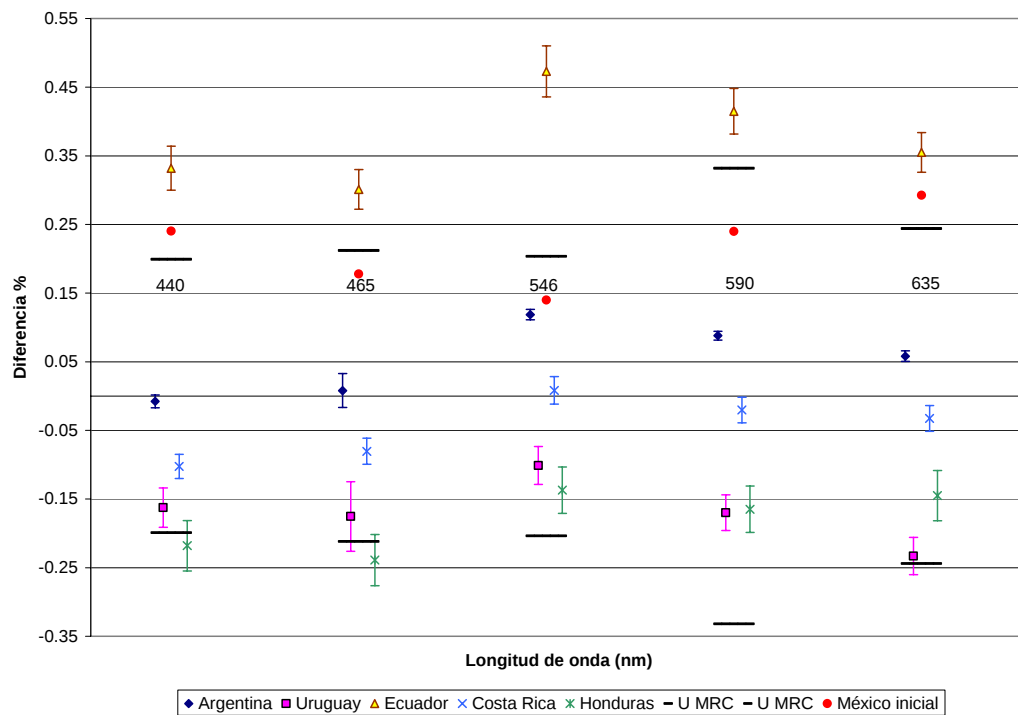


Fig. 5c Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 50 %, identificado con etiqueta amarilla. Adicionalmente se presenta el valor de la medición realizada en el CENAM al inicio de la comparación para ilustrar la variación observada en el material.

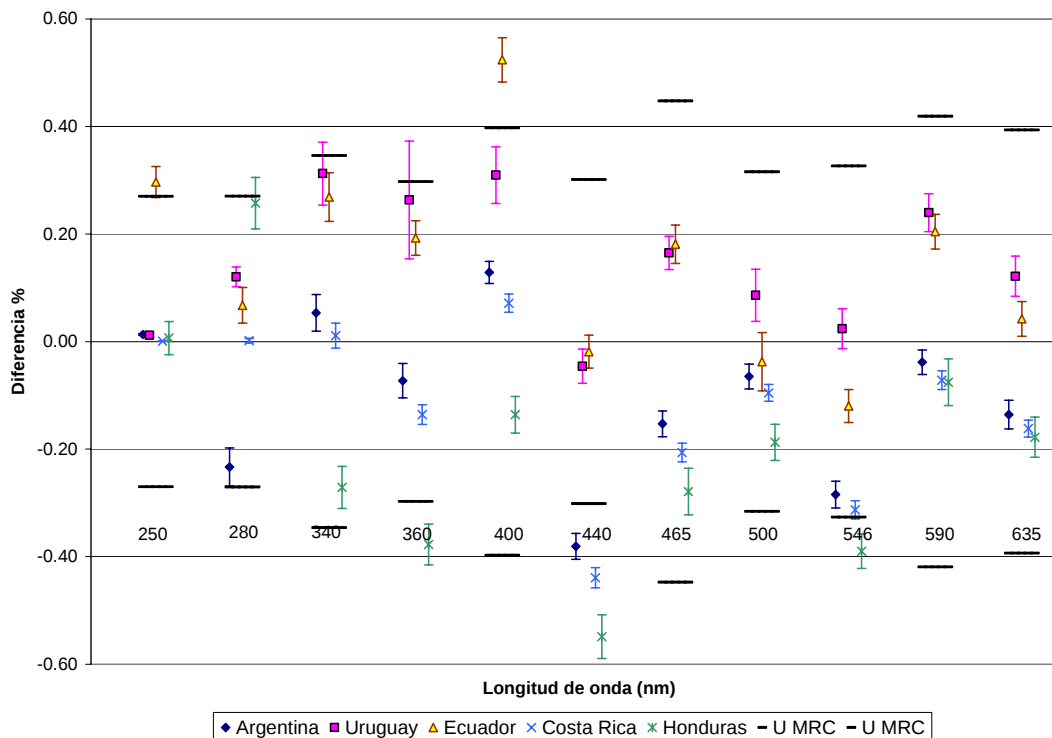


Fig. 6a Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 90 %, identificado con etiqueta verde.

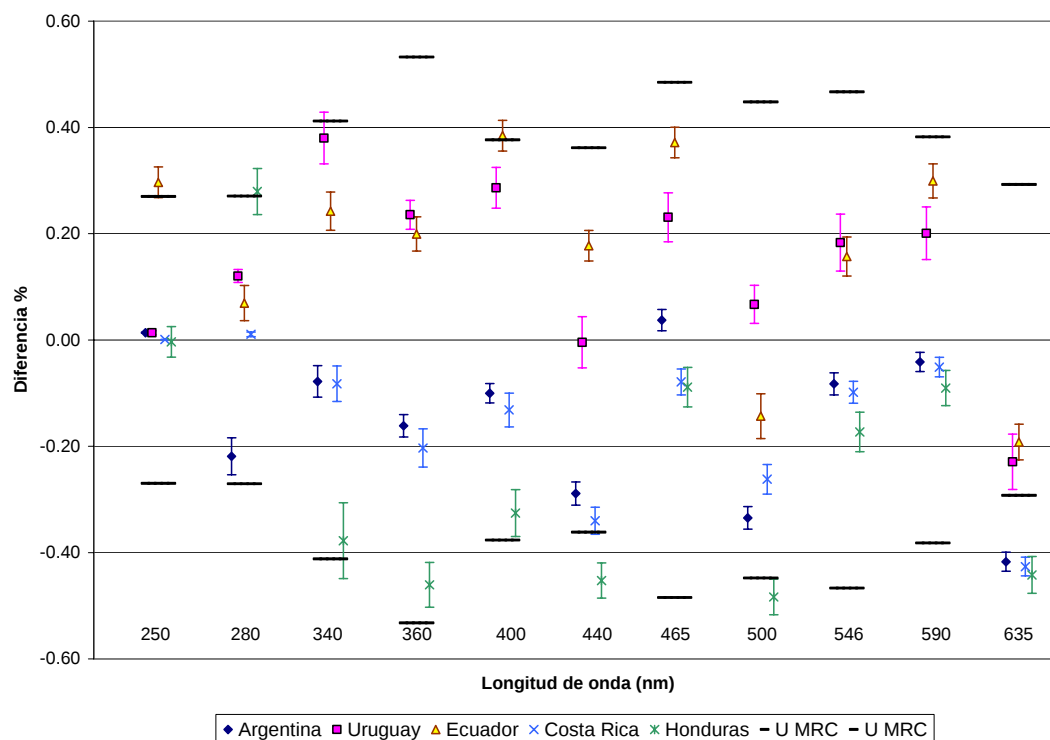


Fig. 6b Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 90 %, identificado con etiqueta verde.

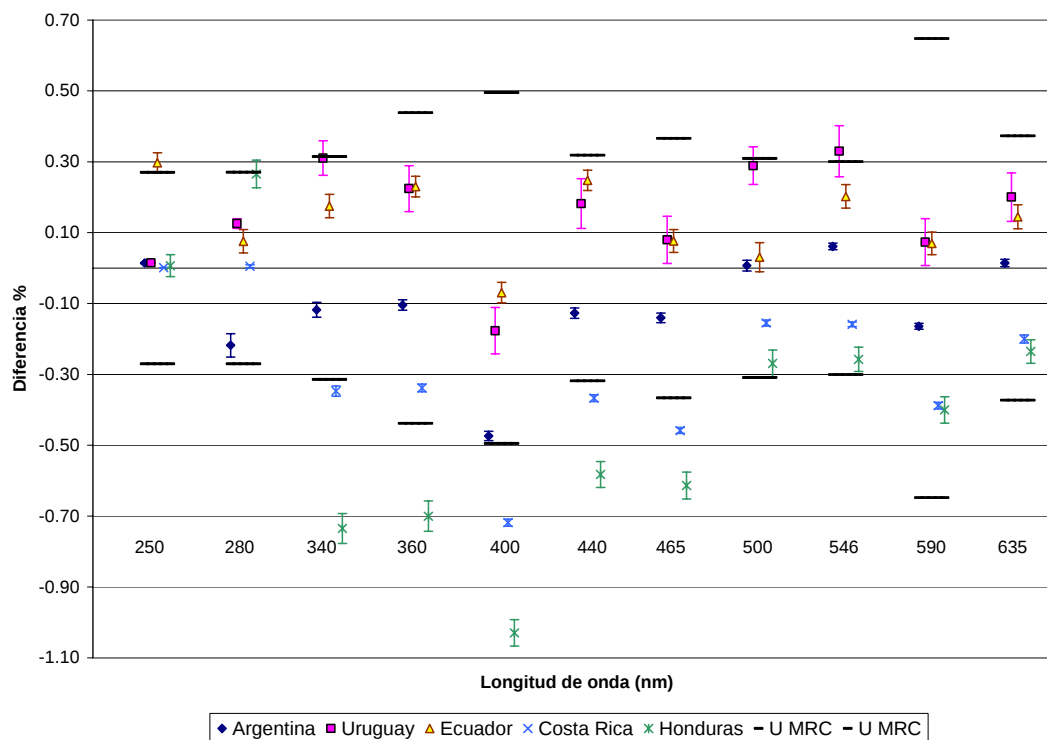


Fig. 6c Diferencia contra valor de referencia (CENAM) en la medición de la transmitancia del FDON de 90 %, identificado con etiqueta verde.

4. DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos se deduce que, al contrastar la información con las especificaciones publicadas por los proveedores de los equipos, en la escala de longitud de onda, los instrumentos presentan repetibilidades congruentes con las especificaciones. De la misma forma las diferencias encontradas contra el valor de referencia aparentemente son también consistentes con las exactitudes reportadas por los mismos fabricantes, con excepción de un equipo; donde la localización de la mayoría de las bandas salen de la especificación, en cuyo caso es necesario aplicar factores de corrección.

Ahora, en el análisis de los resultados de las diferencias en la evaluación de los FDON, muestra que las diferencias encontradas respecto al valor de referencia son poco dispersas o cercanas entre cada medición, aunque distintas entre cada punto de medición. Para el caso de Ecuador, cuyos resultados se comentarán adelante, se presentan diferencias significativas en relación al valor de referencia, además de resultados no coherentes en la medición de los FDON de 10 % y 50 %.

De los resultados en la medición en la escala de transmitancia, los instrumentos presentan variabilidades que aparentemente son congruentes con las especificaciones publicadas por el fabricante del equipo correspondiente. De la misma forma las diferencias encontradas contra el valor de referencia son también consistentes con lo reportado por los fabricantes, con la excepción ya comentada de Ecuador, cuyos resultados fueron significativamente diferentes del resto de los participantes, lo que puede deberse a problemas instrumentales no identificados.

De este análisis, cada laboratorio deberá decidir si los sistemas empleados satisfacen sus requerimientos nacionales, considerando las diferencias encontradas contra el valor de referencia, que a pesar de que pueden llegar a minimizarse mediante ecuaciones de corrección¹; sin embargo las especificaciones instrumentales pueden limitar dichas correcciones.

¹ Las ecuaciones de corrección se obtienen al realizar la calibración del sistema a través de elementos que aseguren una trazabilidad apropiada.

Para las mediciones realizadas en el CENAM antes y después del viaje de los materiales, se observó que la mayoría de los materiales no sufrieron cambios significativos en la característica evaluada, quedando las variaciones dentro de los valores de incertidumbre que el CENAM reporta, a pesar presentando de forma no uniforme manchas y fibras en su superficie. La única excepción son los FDON de 50 % de transmitancia, en los cuales se observó una diferencia contra la medición al inicio de la comparación de aproximadamente 0,2 %, como se aprecia en la figura 5. Por tal motivo se decidió emplear como valor de referencia la medición de los materiales al regreso al CENAM ya que la mayoría de los participantes presentaron resultados congruentes con este valor.

Los materiales de referencia empleados en la comparación, han demostrado su alta estabilidad bajo condiciones de manejo y uso adversas, manteniendo sus características metrológicas, sin sufrir una alteración significativa en la mayoría de ellos, con la única excepción de los materiales de 50 % de transmitancia. Las razones de ese cambio no fueron identificadas con claridad, por lo que es conveniente mejorar las condiciones de manejo y almacenamiento de los materiales, ya sea a través de contenedores más robustos para cuando son transportados por mensajería, o que dichos materiales sean manipulados exclusivamente por personal calificado y bajo condiciones controladas.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de la comparación piloto cumplieron el objetivo de poner a prueba las capacidades de medición de los laboratorios participantes. La información aquí presentada permitirá que los laboratorios emprendan las acciones requeridas para mejorar su sistema de medición, considerando que las principales contribuciones a la incertidumbre, desde el aspecto instrumental, son: resolución, repetibilidad y estabilidad. Con estas consideraciones, los laboratorios nacionales participantes pueden trabajar en una clara definición de sus capacidades de medición y calibración con un primer sustento en el presente ejercicio.

Por otro lado, los resultados de la presente comparación piloto, obtenidos con instrumentos con características diversas, hace evidente la fuerte influencia de los parámetros instrumentales antes mencionados en los resultados de mediciones espectrofotométricas de alta exactitud. En el

eventual caso de que alguno de los participantes decidiera cambiar su instrumento, se recomienda corroborar que las especificaciones técnicas del equipo satisfagan sus necesidades metrológicas nacionales.

REFERENCIAS

- [1] ASTM E 275 Practice for describing and measuring performance of ultraviolet, visible, and near infrared spectrophotometers
- [2] ASTM E 388 Standard test method for spectral bandwidth and wavelength accuracy of fluorescence spectrometers
- [3] ISO 7944 Optics and optical instruments – Reference wavelengths
- [4] Ruiz *et al*, Interamerican Metrology System (SIM 2.2) intercomparison of wavelength scale and photometric scale of spectrophotometry laboratories CENAM – NRC – INMETRO – NIST, <http://www.cenam.mx/Comparaciones/>
- [5] NISTIR 6961, Report of the results of SIM.QM-P6: UV/Visible spectrophotometry wavelength standard interlaboratory comparison, 2003
- [6] Travis *et al*, “Intrinsic wavelength standard absorption bands in holmium oxide solution for UV/visible molecular absorption spectrophotometry”, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 34, no. 1, 41 – 56, 2005
- [7] G. Valencia, C. Matamoros, Comparación piloto SIM 2.4, <http://www.cenam.mx/Comparaciones/>