

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA



"SISTEMA AUTOMATIZADO PARA LA MEDICIÓN DE LA DISPERSIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN EN LÍQUIDOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O

E L É C T R I C O Y E L E C T R Ó N I C O

P R E S E N T A:

VÍCTOR HUGO LEYVA GARCÍA



DIRECTORA DE TESIS: DRA. CELIA A. SÁNCHEZ PÉREZ

CODIRECTOR: DR. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F. 2006

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“SISTEMA AUTOMATIZADO PARA LA MEDICIÓN DE LA DISPERSIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN EN LÍQUIDOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O

E L É C T R I C O Y E L E C T R Ó N I C O

P R E S E N T A:

VÍCTOR HUGO LEYVA GARCÍA

DIRECTORA DE TESIS: DRA. CELIA A. SÁNCHEZ PÉREZ

CODIRECTOR: DR. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F. 2006

Gracias a Dios

Dedicado a:

Mis princesas Erika, Michelle y Kaycee
Porque han sido mi motivación y mi fuerza.

A mis padres y mi hermana Karina
Porque han sido mi estímulo constante

En memoria de mi hermana Alejandra
y mi abuela Faustina

Agradecimientos

A la Unidad de Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM por proporcionarme el apoyo y la orientación en la realización de este trabajo.

A la Coordinación de Ingeniería de Procesos Industriales y Ambientales del Instituto de Ingeniería de la UNAM por el apoyo y la beca otorgada.

A la Dra. Celia A. Sánchez Pérez por su entusiasmo, paciencia, confianza y orientación.

Al Dr. Augusto García Valenzuela por sus invaluables consejos, colaboraciones y explicaciones que ayudaron a darle forma a mi tesis de licenciatura.

Al Dr. Alejandro Rodríguez Valdés porque sus consejos y apoyo han sido muy importantes en esta etapa de mi vida.

A mis amigos del Instituto de Ingeniería Virginia Palacio, Javier Aguillón, Norberto Chargoy y Martín Salinas por sus consejos y amistad sincera.

A mi esposa Erika por el gran amor y apoyo que me ha brindado. Por que has llenado mi vida de sueños, risas y alegrías. Te amo princesa.

A mis hijas, Michelle y Kaycee porque el amor y la felicidad que me han brindado. Las amo princesas.

A mi madre por tu amor y apoyo incondicional. Porque desde niño me rodeaste de ternura, besos y cariño. Porque me enseñaste a luchar y a superar mis limitaciones.

A mi padre por enseñarme con el ejemplo que los sueños se logran con trabajo. Por enseñarme a ser un hombre de provecho. Por tus besos y abrazos.

A mi hermana Karina por tu apoyo y amor incondicional. Gracias hermanita.

A mi suegra por quererme como a un hijo. A mi suegro por la confianza y el apoyo.

A mi tía Mónica y mi prima Cinthia por el cariño y el apoyo que nos han dado.

A mis cuñados Víctor, Lidia, Ricardo, Marbella y Fernando por la amistad y el cariño que me han brindado.

A mis amigos Ildefonso y Víctor Manuel.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción. 1
1.1 Problemática 1
1.2 Objetivos 2
1.3 Aportaciones 2
1.4 Metodología y estructura del trabajo 2

2. El índice de refracción y su dispersión. 3
2.1 Introducción 3
2.2 Conceptos básicos 3
2.2.1 Radiación electromagnética [10] 3
2.2.2 Dispersión del índice de refracción [11] 5
2.3 Algunos métodos para la medición del índice de refracción 7
2.3.1 Refractómetro automático de frecuencias cercanas al infrarrojo (Sarov et al. 2004) [1] 7
2.3.2 Medición del índice de refracción de líquidos usando un refractómetro de Abbe (Rheims et al. 1997) [2] 8
2.3.3 Medición del índice de refracción de líquidos usando un refractómetro Hilger-Chance (Cooper, 1983) [3] 9
2.3.4 Medición del índice de refracción de plásticos ópticos usando un prisma tipo V (Sultanova et al. 2000) [4] 10
2.4 Conclusiones 11

3. Método de medición del índice de refracción y su dispersión. .. 12
3.1 Introducción 12
3.2 Principio teórico y arreglo experimental 12
3.2.1 Principio teórico: el refractómetro de doble prisma 12
3.2.2 Arreglo experimental 15
3.3 Conclusiones 17

4. Automatización del método de medición. 18
4.1 Introducción 18
4.2 Hardware del sistema 18
4.2.1 Espectrofotómetro 18
4.2.2 Sistema de posicionamiento 19
4.2.2.1 Controlador electrónico de motores de CD 19
4.2.2.2 Platina de desplazamiento micrométrico lineal 19
4.3 Metodología de la automatización 19
4.3.1 Módulo principal 20
4.3.2 Módulo del espectrofotómetro 21
4.3.3 Módulo del sistema de posicionamiento 21
4.4 Conclusiones 24

5. Resultados 25
5.1 Introducción 25
5.2 Calibración 25
5.2.1 Calibración instrumental 25
5.2.2 Calibración analítica 28
5.3 Conclusiones 30
6. Conclusiones y Perspectivas 32
6.1 Conclusiones 32
6.2 Perspectivas 33
Bibliografía 34
Apéndice A. Código del espectrofotómetro. 36
Apéndice B. Controladores del espectrofotómetro. 40
Apéndice C. Código del sistema de posicionamiento. 43
Apéndice D. Controladores del sistema de posicionamiento. 44
Apéndice E. Integración de la aplicación. 49

1. Introducción.

1.1 Problemática

El índice de refracción de los materiales y su comportamiento espectral son de especial importancia en todas las aplicaciones ópticas [1]. En la actualidad, el uso de refractómetros para la medición del índice de refracción y su dispersión es muy utilizado en aplicaciones industriales y control de procesos, así como en laboratorios de investigación. Estas mediciones comúnmente se realizan utilizando refractómetros comerciales del tipo de Pulfrich [1] o Abbe [2]. Sin embargo, estos aparatos no permiten la medición a varias longitudes de onda ya que cuentan, en general, con lámparas de sodio ($\lambda = 589.3$ nm). Así mismo, para caracterizar la dispersión del índice de refracción, los métodos actuales utilizan varias fuentes láser [1,2] o una fuente de luz blanca y un monocromador para hacer un filtrado en longitud de onda [3,4], por lo que requieren de una enorme cantidad de operaciones manuales y repetitivas; dicha situación, aunada al factor tiempo, limita su aplicación a sólo algunos desarrollos.

En el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM (CCADET) se propuso un método de medición del índice de refracción y su dispersión a partir de la deflexión que experimenta un haz policromático al pasar por un refractómetro de doble prisma que contiene la muestra a analizar. Sin embargo, la validación experimental del método tuvo muchas dificultades originadas por la complejidad en la toma de mediciones manuales y por el gran volumen de datos que éstas generaban.

La automatización del método de medición, mediante un sistema de posicionamiento, un espectrofotómetro y un sistema de control y adquisición de datos, permitió hacer mediciones más rápidas con un sistema más simple que los sistemas propuestos por Sarov [1], Rheims [2], Cooper [3] y Sultanova [4].

1.2 Objetivos

El objetivo de este trabajo fue automatizar el método de medición del índice de refracción y su dispersión. Igualmente, tuvo como objetivo específico la calibración del sistema automatizado.

1.3 Aportaciones

La principal aportación del presente proyecto de tesis es la automatización del método de medición del índice de refracción y su dispersión. Así mismo, la automatización permite aumentar la velocidad y la precisión en la toma de mediciones y facilita la adquisición y el procesamiento de datos de forma rápida y confiable, lo que permite validar y optimizar el método de medición propuesto.

1.4 Metodología y estructura del trabajo

La metodología de trabajo se puede dividir en cinco partes: (1) Búsqueda de información e identificación del problema de investigación; se hizo un análisis de los métodos actuales de medición del índice de refracción y su dispersión con el fin de determinar el alcance y las aportaciones particulares del presente trabajo. (2) Descripción del método de medición de la dispersión del índice de refracción en líquidos; (3) programación con LabVIEW del sistema de control y adquisición de datos; (4) calibración del sistema automatizado y (5) discusión de resultados.

La tesis está dividida en seis capítulos. El primer capítulo está dedicado a la introducción. El segundo capítulo describe los conceptos básicos y algunos métodos de medición del índice de refracción y su dispersión. El tercer capítulo describe el sistema propuesto para la medición de la dispersión del índice de refracción. El cuarto capítulo describe la metodología de la automatización y el hardware utilizado. En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos en la calibración del sistema y el sexto capítulo contiene las conclusiones y perspectivas.

Así mismo, el código de la aplicación está organizado en cinco apéndices: (*A*) código del espectrofotómetro, (*B*) controladores del espectrofotómetro, (*C*) código del sistema de control de posición, (*D*) controladores del sistema de control de posición y, (*E*) el código integral de la aplicación.

2. El índice de refracción y su dispersión.

2.1 Introducción

El índice de refracción (n) relaciona la velocidad de propagación de una onda electromagnética en la materia (v) con su velocidad de propagación en el vacío (c), y está determinado por la polarizabilidad molecular del medio y, como consecuencia, es una cantidad que depende de la frecuencia de la onda [5]. La dependencia del índice de refracción con la longitud de onda es un efecto conocido con el nombre de *dispersión*.

Caracterizar el índice de refracción y su dispersión de un material óptico es un requerimiento muy importante en el diseño de sistemas ópticos y sistemas de transmisión [6,7]. Existen varias formas para medir el índice de refracción dependiendo de las características de la muestra (turbidez, fase, etc.) [8, 9]. Para los líquidos y los sólidos la mayoría de los métodos se basan en la medición del ángulo de refracción de un haz de luz monocromático que incide oblicuamente sobre la muestra; sin embargo, estos métodos son poco prácticos para caracterizar la dispersión del índice de refracción. En este trabajo se propone un nuevo método para determinar el índice de refracción y su dispersión en soluciones diluidas utilizando la deflexión que experimenta un haz policromático al pasar por un prisma hueco que contiene el medio a caracterizar.

2.2 Conceptos básicos

2.2.1 Radiación electromagnética [10]

La radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí, que se propagan a través del espacio transportando energía.

La velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas en el vacío (c) está dada por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \tag{2.1}$$

donde ε_0 y μ_0 son, respectivamente, la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío.

Así mismo, la velocidad de propagación de una onda electromagnética en la materia, en términos de la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio, ε y μ respectivamente, está definida como:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \tag{2.2}$$

Cuando una onda electromagnética pasa de un medio con índice de refracción n_1 a un segundo medio con índice de refracción distinto, n_2, experimenta un cambio en su dirección de propagación que es conocido como *refracción*. La *Ley de Snell* describe la relación entre los ángulos de incidencia y de refracción, θ_1 y θ_2 respectivamente, en la frontera entre los dos medios con diferentes índices de refracción y está dada por:

$$n_1 sen\theta_1 = n_2 sen\theta_2 \tag{2.3}$$

donde el *índice de refracción* (n) está definido como el cociente de las velocidades de una onda electromagnética en el vacío y en la materia:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} \tag{2.4}$$

Para la mayoría de los materiales que son transparentes en el espectro visible, los cuales son esencialmente no magnéticos, su permeabilidad magnética es poco diferente del valor en el espacio libre, por lo que el índice de refracción puede expresarse como $n = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0} = \sqrt{\varepsilon_r}$, donde ε_r es la permitividad relativa del medio y determina la respuesta de un material dieléctrico a un campo eléctrico aplicado. La permitividad relativa del medio y el índice de refracción están determinadas por la *polarizabilidad molecular del medio* y, como consecuencia, son cantidades que dependen de la frecuencia. Se conoce como *dispersión del índice de refracción* a la variación del índice de refracción con la longitud de onda.

Para analizar teóricamente la dispersión, es necesario incorporar la naturaleza atómica de la materia.

2.2.2 Dispersión del índice de refracción [11]

La gran mayoría de las transiciones espectroscópicas, por ejemplo, absorción, emisión y esparcimiento, son el resultado de la interacción entre los momentos dipolares eléctricos con la componente eléctrica de una onda electromagnética.

Para un sistema de partículas cargadas es posible cuantificar el momento dipolar:

$$p = \sum_i q_i x_i \tag{2.5}$$

donde q_i es la carga asociada de la *i-esima* partícula y x_i es la distancia de la partícula al origen del sistema de referencia.

La *polarizabilidad* de un átomo o molécula (α) representa su capacidad de experimentar un momento dipolar (p_{ind}) a causa de un campo eléctrico externo (E) y está definida como:

$$\alpha = \frac{p_{ind}}{E} \tag{2.6}$$

La polarizabilidad es función de la frecuencia debido a que los movimientos moleculares, que se generan como respuesta al campo, tienen sus propias frecuencias naturales. El modelo atómico de Lorentz permite obtener una expresión correcta para $\alpha(\omega)$. Dicho modelo se basa en la idea de que el átomo está ligado al núcleo y la fuerza de atracción entre ambos se rige por la Ley de Hooke. Esto es, la fuerza de restauración es proporcional al desplazamiento x y está dada por $F_{Hooke} = -kx = -m\omega_0^2 x$ donde la constante de fuerza k está relacionada con la masa m y la frecuencia armónica del átomo ω_0.

El modelo atómico de Lorentz se expresa con la siguiente ecuación de movimiento:

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE(t) - m\omega_0^2 x(t) - \Gamma\frac{dx}{dt} \tag{2.7}$$

Las tres contribuciones en el lado derecho de la ecuación son la fuerza eléctrica, la fuerza de la Ley de Hooke y la fuerza de fricción, respectivamente. La constante Γ es el factor de amortiguamiento y e es una distribución uniforme de electrones. Asumiendo al campo y al desplazamiento como fasores, se tiene que:

$$x(t) = \frac{-(e/m)E(t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\,\omega\Gamma/m} \tag{2.8}$$

A partir de la definición de la polarizabilidad α se obtiene:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\,\omega\Gamma/m} = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega) \tag{2.9}$$

donde

$$\alpha'(\omega) = \frac{e^2}{m}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega\Gamma/m\right)^2}\text{, y} \tag{2.10a}$$

$$\alpha''(\omega) = \frac{e^2}{m}\frac{\omega\Gamma/m}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega\Gamma/m\right)^2} \tag{2.10b}$$

α' y α'' son la parte real y la parte imaginaria de $\alpha(\omega)$ y corresponden, respectivamente, a la dispersión del índice de refracción y a la absorción de la luz. La figura 2.1 ilustra las variacines de α' y α'' con respecto a la frecuencia.

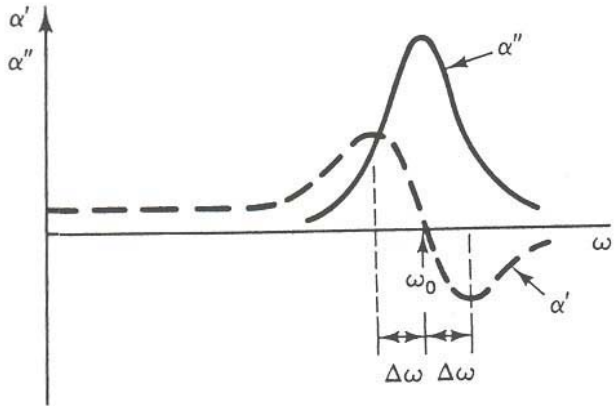


Fig. 2.1 Comportamiento de α' y α'' en función de la frecuencia angular ω [11]

2.3 Algunos métodos para la medición del índice de refracción

2.3.1 Refractómetro automático de frecuencias cercanas al infrarrojo (Sarov et al. 2004) [1]

El principio de funcionamiento del refractómetro propuesto por Sarov se basa en la determinación del índice de refracción usando el efecto de la reflexión total interna. El arreglo experimental se ilustra en la figura 2.2. El líquido a ser caracterizado se coloca entre un prisma de vidrio, con índice de refracción conocido, y una rejilla difractora. Un haz de luz monocromático se hace incidir en una de las caras del prisma. Cuando el haz incide en la interfaz vidrio/líquido, se divide en un haz reflejado y en un haz transmitido. El haz transmitido cruza el líquido y alcanza a la rejilla difractora generando un patrón de difracción que es registrado por los fotodetectores. Para cambiar el ángulo de incidencia del haz se gira el disco giratorio sobre el que está montado el prisma. Cuando el ángulo de incidencia es igual o mayor que el ángulo crítico, entonces no existe el haz refractado y, por lo tanto, desaparece el patrón de difracción generado por la rejilla. La condición de ángulo crítico es detectada por los fotodetectores y se envía una señal a la computadora la cual calcula el ángulo crítico y el índice de refracción n. Este método presenta un error de 6×10^{-4} en el cálculo del índice de refracción.

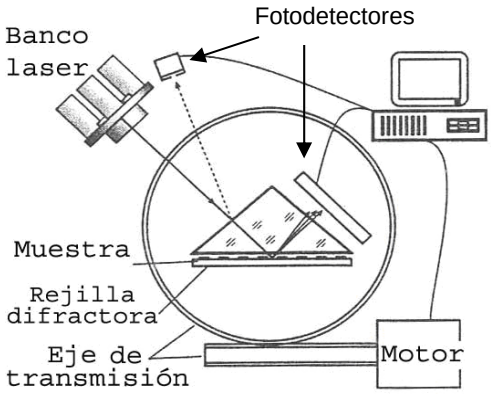


Fig. 2.2 Refractómetro automático de frecuencias cercanas al infrarrojo [1]

2.3.2 Medición del índice de refracción de líquidos usando un refractómetro de Abbe (Rheims et al. 1997) [2]

En este experimento se realizaron mediciones del índice de refracción de diferentes líquidos usando un refractómetro de Abbe modificado. El principio de funcionamiento del refractómetro de Abbe se basa en la determinación del índice de refracción (n) usando el efecto de la reflexión total. La sustancia a ser analizada, sólida o líquida, se coloca entre dos prismas de vidrio altamente refractante con índice de refracción N. Un haz de luz pasa a través del prisma de iluminación e incide en la interfaz con la muestra. Si el ángulo de incidencia, expresado con respecto a la normal de la interfaz, es mayor que el valor del ángulo crítico ($\theta c = angsenN/n$) y $N>n$, entonces ocurre la reflexión total en la interfaz y no se transmite luz a través de la muestra. Si el ángulo de incidencia es menor al ángulo crítico, la luz se transmite a través de la muestra y del prisma de medición, formándose un patrón de luz-oscuridad en el ocular del refractómetro. En el ángulo δ, en el cual ocurre la transición entre la reflexión total y la transmisión del haz, se proyectará una imagen con una separación bien definida entre el patrón de luz y oscuridad. Variando el ángulo de observación, el usuario ajusta la separación con el punto de intersección de la lente. El índice de refracción de la muestra se determina a partir de la medición del ángulo δ mediante el uso de una escala.

El arreglo experimental propuesto por Rheims se muestra en la figura 2.3. Un haz de luz láser (830 nm) se hace incidir en la muestra. Se conecta una cámara CCD (300-1000nm) en el ocular del espectrofotómetro y el patrón de luz-oscuridad se transmite a un monitor. El usuario ajusta la separación del patrón con el punto de intersección de la lente y determina el índice de refracción con el procedimiento descrito en el párrafo anterior. El error reportado en las mediciones del índice de refracción es de $\pm 3 \times 10^{-4}$.

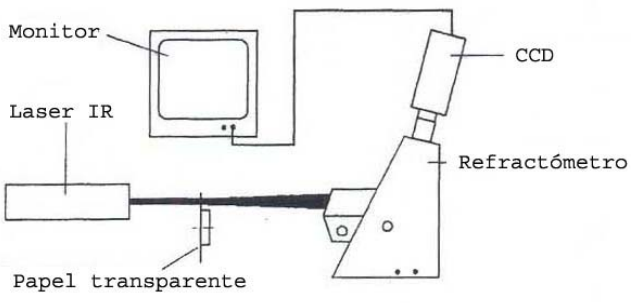


Fig. 2.3 Medición del índice de refracción en el espectro cercano al IR usando un refractómetro tipo Abbe [2]

2.3.3 Medición del índice de refracción de líquidos usando un refractómetro Hilger-Chance (Cooper, 1983) [3]

En este experimento se realizaron mediciones del índice de refracción de líquidos, 589- 1674 nm, usando un refractómetro Hilger-Chance modificado. El principio de funcionamiento del refractómetro Hilger-Chance se basa en la determinación del índice de refracción (n) de la muestra a partir de la medición de la desviación angular (θ) de un haz de luz monocromático que atraviesa la muestra contenida en un prisma tipo-V con caras externas paralelas y con índice de refracción n_{prisma}.

El arreglo experimental propuesto por Cooper se muestra en la figura 2.4. Un haz de luz monocromático, obtenido de una fuente de luz blanca y de filtros de interferencia, se hace incidir perpendicularmente en una de las caras externas del prisma, sufriendo el haz una desviación angular θ al atravesar la muestra. La desviación angular del haz se determina con ayuda de un monitor y una cámara vidicón (400-2000 nm) conectados en el ocular del espectrofotómetro. El índice de refracción n se determina de la siguiente manera:

$$n = \left[n_{prisma} + \sin\theta \left(n_{prisma}^2 - \sin^2\theta \right)^{1/2} \right]^{1/2} \qquad (2.11)$$

El error reportado en las mediciones del índice de refracción es de $\pm 3 \times 10^{-4}$.

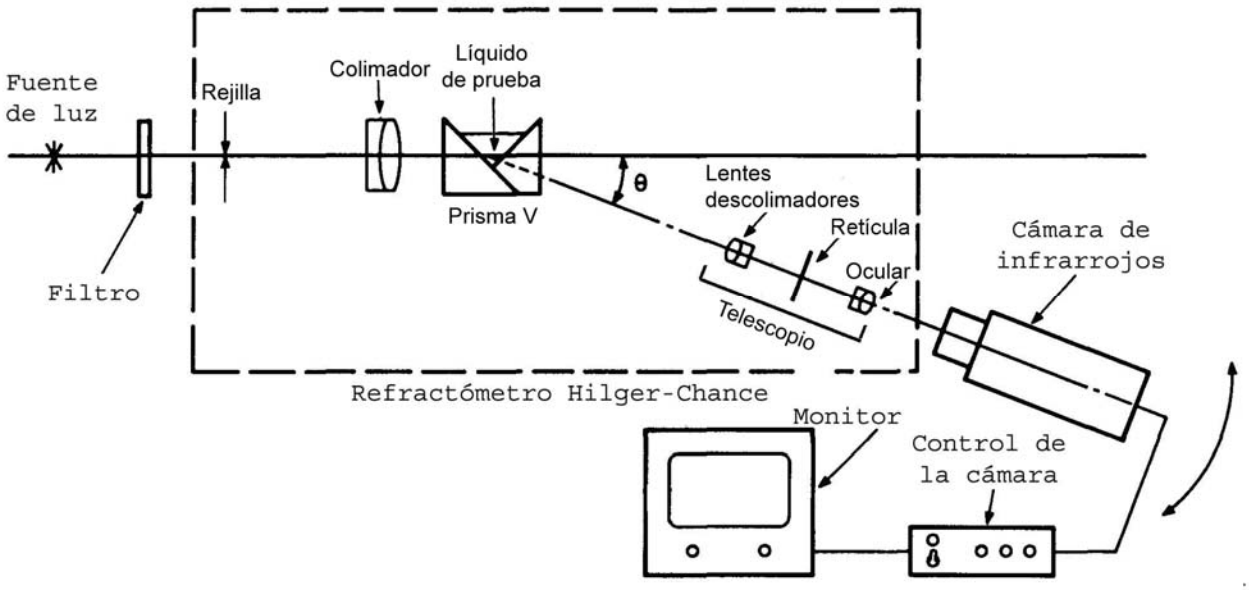


Fig. 2.4 Medición del índice de refracción en líquidos [3]

2.3.4 Medición del índice de refracción de plásticos ópticos usando un prisma tipo V (Sultanova et al. 2000) [4]

En este experimento se determinó el índice de refracción de plásticos ópticos, dentro del rango espectral de 548-1052 nm. A partir de la medición de la desviación angular θ que sufre un haz monocromático al atravesar la muestra, con índice de refracción n, contenida en un prisma tipo-V con caras externas paralelas y con índice de refracción n_{prisma}.

El arreglo experimental propuesto por Sultanova se muestra en la figura 2.5. Un haz de luz monocromático, obtenido mediante una lámpara de halógeno y filtros de interferencia, se hace incidir perpendicularmente en una de las caras externas del prisma, sufriendo una desviación angular γ al atravesar la muestra. La posición del haz reflectado se determina mediante un sistema de detección (fotodetector, amplificador e indicador) y se mide la desviación angular con ayuda de un goniómetro.

El índice de refracción de la muestra se determina de la siguiente manera:

$$n_\lambda^2 = N_\lambda^2 - \cos\gamma\sqrt{N_\lambda^2 - \cos^2\gamma}\,, \qquad \gamma = 90^o - \alpha \tag{2.12}$$

donde N_λ es el índice de refracción del prisma. Se reporta un error de 1×10^{-3} en el cálculo del índice de refracción.

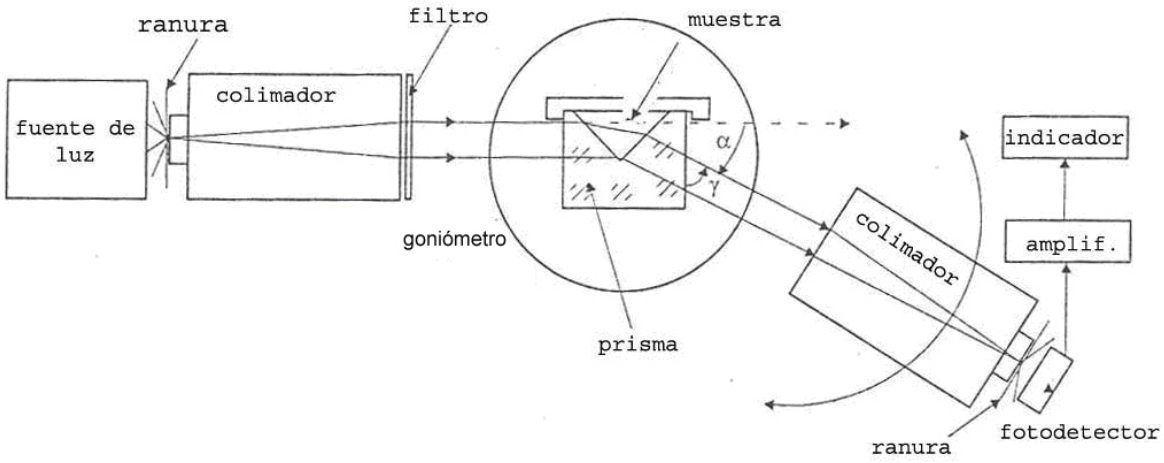


Fig. 2.5 Medición del índice de refracción de plásticos ópticos [4]

2.4 Conclusiones

El índice de refracción es una propiedad óptica básica de los materiales y su determinación exacta, así como la caracterización de su dispersión, es de gran importancia en muchas áreas de la ciencia y la industria. En este contexto, se han desarrollado diversos métodos para medir el índice de refracción; sin embargo, ninguno de los métodos permite caracterizar de forma simple la dispersión del índice de refracción.

Los métodos que se han presentado en este capítulo no proporcionan una referencia completa de los métodos actuales de medición del índice de refracción. Sin embargo, a partir de estos antecedentes se concluye que es posible determinar el índice de refracción de un material midiendo la deflexión que experimenta una señal óptica que atraviesa el medio.

Es importante recordar que el índice de refracción es un parámetro que varía con la frecuencia de la señal y que los métodos actuales de medición están limitados a señales monocromáticas, por lo que la caracterización de la dispersión del índice de refracción resulta ser un proceso largo y complejo.

En el siguiente capítulo se describe el sistema propuesto para la determinación de la dispersión del índice de refracción que se basa en la medición del desplazamiento lateral de un haz policromático que atraviesa la muestra a analizar y que está contenida en un refractómetro de doble prisma. El haz refractado es descompuesto en longitud de onda por medio de un espectrofotómetro lo que permite hacer mediciones de la deflexión de cada longitud de onda. Esta característica simplifica la medición de la dispersión del índice de refracción en comparación con los métodos descritos.

3. Método de medición del índice de refracción y su dispersión.

3.1 Introducción

Como se ilustró en el capítulo dos, existen varios métodos para medir el índice de refracción a partir de la deflexión que experimenta un haz monocromático al atravesar el medio a caracterizar. En este capítulo se presenta un método nuevo que permite determinar cambios en el índice de refracción y su dispersión de soluciones diluidas utilizando la deflexión que experimenta un haz policromático al pasar por un prisma hueco que contiene el medio a caracterizar. Mediante un sistema de barrido y un espectrofotómetro se obtiene el perfil del haz policromático con el que se calcula el corrimiento espacial de cada longitud de onda.

3.2 Principio teórico y arreglo experimental

3.2.1 Principio teórico: el refractómetro de doble prisma

El arreglo que se ocupa en este trabajo se basa en el uso de un refractómetro de doble prisma (figura 3.1), que está compuesto por dos primas equiláteros huecos hechos de placas delgadas de vidrio. Ambos prismas contienen una solución matriz con índice de refracción n_m utilizada como medio de referencia.

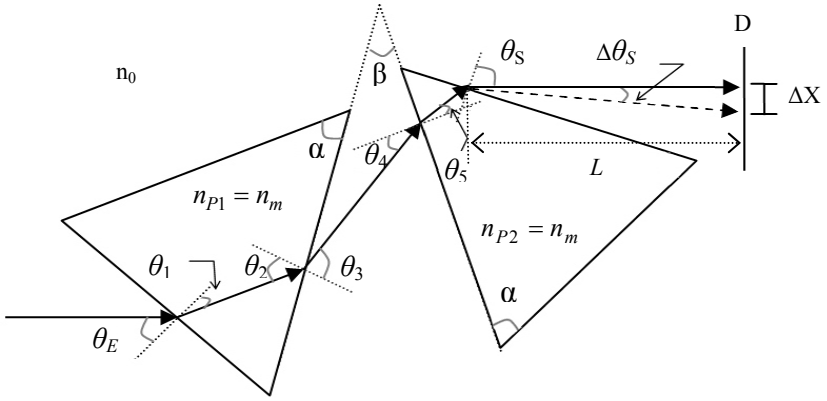


Fig. 3.1 Refractómetro de doble prisma.

Cuando un haz policromático incide en el refractómetro con un ángulo θ_E, el haz es refractado por el prisma *P1* con un ángulo θ_3 dado por:

$$\theta_3 = \sin^{-1}\left\{\frac{n_{P1}}{n_0}\sin\left[\alpha - \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_{P1}}\sin\theta_E\right)\right]\right\} \tag{3.1}$$

Después, el haz incide en el prisma *P2* con un ángulo θ_4 y experimenta una segunda refracción θ_S que está dada por:

$$\theta_S = \sin^{-1}\left\{\frac{n_{P2}}{n_0}\sin\left[\alpha - \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_{P2}}\sin\theta_4\right)\right]\right\} \tag{3.2}$$

donde

$$\theta_4 = \theta_3 - \beta = \sin^{-1}\left\{\frac{n_{P1}}{n_0}\sin\left[\alpha - \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_{P1}}\sin\theta_E\right)\right]\right\} - \beta \tag{3.3}$$

Por lo tanto, el ángulo de salida θ_S expresado en términos del ángulo de entrada θ_E es:

$$\theta_S = \sin^{-1}\left\{\frac{n_{P2}}{n_0}\sin\left[\alpha - \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_{P2}}\sin\left[\sin^{-1}\left\{\frac{n_{P1}}{n_0}\sin\left[\alpha - \sin^{-1}\left(\frac{n_0}{n_{P1}}\sin\theta_E\right)\right]\right\} - \beta\right]\right)\right]\right\} \tag{3.4}$$

Ahora bien, si los índices de refracción de las soluciones contenidas en los prismas varían, esto es, si $n_{P1} = n_m + \Delta n_{P1}$ y $n_{P2} = n_m + \Delta n_{P2}$, entonces habrá un desplazamiento angular del haz a la salida de cada uno de los prismas:

$$\Delta\theta_3 = \frac{\partial\theta_3}{\partial n_{P1}} \cdot \Delta n_{P1} \tag{3.5}$$

$$\Delta\theta_S = \frac{\partial\theta_S}{\partial\theta_4} \cdot \Delta\theta_4 + \frac{\partial\theta_S}{\partial n_{P2}} \cdot \Delta n_{P2} \tag{3.6}$$

Además, el cambio en el ángulo de salida del primer prisma ($\Delta\theta_3$) es igual al cambio en el ángulo de entrada al segundo prisma ($\Delta\theta_4$), esto es:

$$\Delta\theta_3 = \Delta\theta_4 \tag{3.7}$$

Por lo tanto, el desplazamiento angular del haz a la salida del refractómetro está dado por:

$$\Delta\theta_S = \frac{\partial\theta_S}{\partial\theta_4}\cdot\frac{\partial\theta_3}{\partial n_{P1}}\cdot\Delta n_{P1} + \frac{\partial\theta_S}{\partial n_{P2}}\cdot\Delta n_{P2} \tag{3.8}$$

Esta última ecuación determina la refracción adicional $\Delta\theta_S$ que experimenta un haz policromático que atraviesa al refractómetro de doble prisma y es función de los cambios en los índices de refracción y su dispersión de las soluciones contenidas en los prismas.

La ventaja de trabajar con el refractómetro de doble prisma es que permite cancelar la dispersión cromática del líquido de referencia que suponemos conocida. Esta condición de cancelación se presenta cuando los prismas tienen las mismas características (ángulos internos, índices de refracción, etc.), contienen una misma solución y el ángulo de incidencia en ambos prismas es el mismo, con lo cual $\frac{\partial\theta_3}{\partial n_{P1}} = \frac{\partial\theta_S}{\partial n_{P2}}$ y $\Delta n_{P1}=\Delta n_{P2}$, entonces la ecuación 3.8 se reduce a:

$$\Delta\theta_S = \left[\frac{\partial\theta_S}{\partial\theta_4}+1\right]\frac{\partial\theta_3}{\partial n_P}\Delta n_P \tag{3.9}$$

La ecuación 3.9 determina la cancelación de la dispersión cromática debida a la solución matriz contenida en los prismas y se presenta cuando:

$$\frac{\partial\theta_S}{\partial\theta_4} = -1 \tag{3.10}$$

En un arreglo de doble prisma considerando prismas equiláteros ($\alpha=60^o$) y como solución matriz agua tridestilada ($n_m=1.33$) se tiene compensación cromática cuando $\theta_4 = 42^o$.

Ahora bien, si al medio matriz del prisma *P2* se le agrega la sustancia a caracterizar en forma de solución, con lo cual $n_{P1}=n_m$ y $n_{P2}= n_m+\Delta n_{P2}$, entonces de la ecuación 3.8 se obtiene que la refracción adicional del haz está dada por:

$$\Delta\theta_S = \frac{\partial\theta_S}{\partial n_{P2}}\cdot\Delta n_{P2} \tag{3.11}$$

Dado que $\Delta n_{P2} <<< n_m$ y $\Delta n_{P2} <<< 1$, si el haz de salida es proyectado en el plano *D* de un detector, colocado a una distancia *L* de la interfaz de salida del refractómetro, el cambio en la deflexión puede ser medido como un desplazamiento lateral ΔX :

$$\Delta X = L \cdot \Delta\theta_S = L \cdot \frac{\partial \theta_S}{\partial n_{P2}} \cdot \Delta n_{P2} \tag{3.12}$$

Esta última ecuación describe una relación lineal entre el desplazamiento lateral (ΔX) del haz policromático y el cambio en el índice de refracción (Δn_{P2}) de la solución contenida en el prisma *P2*, donde el cambio en el índice de refracción de la solución es función de la longitud de onda incidente y del cambio en la concentración de la solución (Δc). Para un haz monocromático y bajo condiciones isotérmicas, el cambio en el índice de refracción de una solución debido a su cambio en concentración está dado por:

$$\Delta n_{P2} \cong \frac{dn}{dc} \cdot \Delta c \tag{3.13}$$

El parámetro *dn/dc,* llamado *incremento específico del índice de refracción* y cuyas unidades son *ml/g*, es característico de cada sustancia y es función de la longitud de onda incidente.

3.2.2 Arreglo experimental

La configuración experimental se muestra en la Fig. 3.2. Se tiene una fuente de luz blanca con un rango espectral de 300-900 nm que, mediante un objetivo y una platina de microposicionamiento, se acopla a una fibra óptica multimodal cuya salida es colimada mediante un colimador convencional de fibra óptica y un par de lentes esféricas (*L1* y *L2*). El haz incide en un refractómetro de doble prisma. A la salida del prisma *P2* se coloca una lente *L3* que enfoca el haz policromático en la fibra óptica de entrada al espectrofotómetro. Esta fibra está fija al carro de posicionamiento de una platina de desplazamiento lineal que permite la obtención de los espectros de la señal como función de la posición. A partir de los espectros medidos se construye el perfil de la señal a cada longitud de onda utilizando una interfaz programada en MATLAB. La distancia del refractómetro al plano de la platina (*D*) es *L=140 mm*, que corresponde a la distancia focal de la lente *L3*. El control de la platina lineal y del espectrofotómetro, así como la adquisición de datos se realiza de manera automatizada

mediante una computadora convencional; el capítulo cuatro describe la automatización de estos dispositivos.

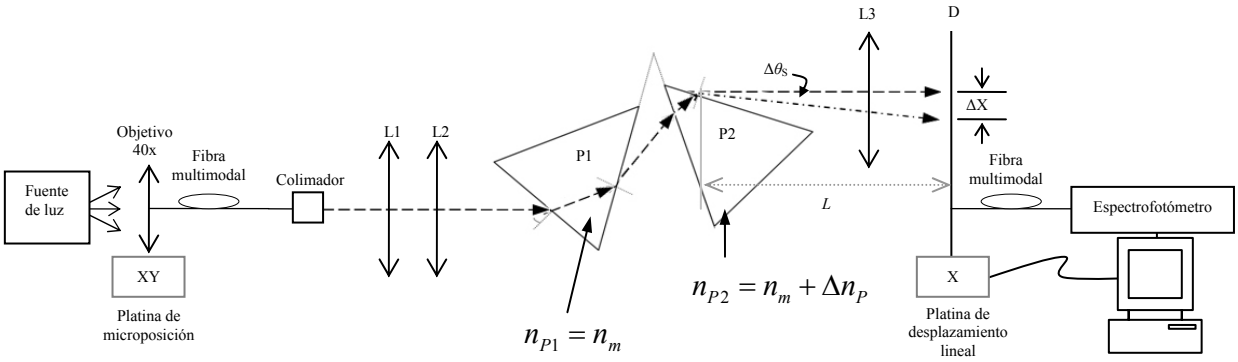


Fig. 3.2 Configuración experimental.

El método que se propone consiste en llenar los prismas con agua tridestilada, elemento matriz con índice de refracción $n_m=1.33$, y medir los espectros a la salida del refractómetro. Posteriormente, el prisma *P2* se vacía y se le agrega la sustancia a caracterizar diluida en agua tridestilada ($n_{P2}= n_m+\Delta n_{P2}$), por lo que el haz tendrá una refracción adicional $(\Delta\theta_S)$ debido al cambio en el índice de refracción (Δn_{P2}) de la muestra contenida en el prisma *P2*, y nuevamente se miden los espectros de salida. A partir de estos espectros se construyen los perfiles de cada longitud de onda y se determinan las posiciones de sus centroides. Estos resultados permiten calcular el desplazamiento lateral (ΔX) que experimenta cada longitud de onda debido al cambio en el índice de refracción de la muestra. El cambio en el índice de refracción se calcula para cada longitud de onda a partir del desplazamiento lateral (ecuación 3.12).

La calibración es una etapa fundamental para asegurar la veracidad de los resultados proporcionados por los instrumentos de medición. En el capítulo cinco se muestran los resultados de la calibración instrumental y analítica del sistema. Por medio de la calibración instrumental se garantiza la repetibilidad en las mediciones de un mismo patrón; la calibración analítica relaciona la respuesta instrumental, medición del desplazamiento lateral en función de la longitud de onda, con el cambio en el índice de refracción de la muestra.

3.3 Conclusiones

En este capítulo se describió un método que permite determinar el índice de refracción y su dispersión en soluciones diluidas a partir de la medición del desplazamiento lateral que sufren las componentes frecuenciales de un haz policromático que ha sido refractado por la muestra contenida en un refractómetro de doble prisma.

Mediante un espectrofotómetro, una platina de desplazamiento micrométrico lineal y un sistema de control y adquisición de datos se obtienen los espectros del haz refractado como función de la posición. Con estos resultados es posible medir el desplazamiento lateral (ΔX) que experimenta cada longitud de onda debido al cambio en el índice de refracción (Δn) de la muestra.

La sensibilidad del método depende, entre otros factores, de la precisión con la que se pueda medir el desplazamiento lateral del haz, por lo que es necesario que el perfil sea obtenido con una resolución de micras, lo que se logra con la automatización del sistema de medición y posicionamiento.

En el siguiente capítulo se describe la automatización del sistema de control de dispositivos y adquisición de datos.

4. Automatización del método de medición.

4.1 Introducción

El objetivo principal de este capítulo es describir la automatización del sistema de control y adquisición de datos del método de medición del índice de refracción y su dispersión descrito en el capítulo tres; se hace una descripción del hardware utilizado, así como de la metodología seguida para su integración y programación mediante LabVIEW.

La función principal del sistema automátizado es analizar espectralmente en una sola medición el haz policromático a la salida del refractómetro de doble prisma, y así obtener el perfil de la señal a cada longitud de onda dentro del rango espectral del espectrofotómetro; la información generada por el espectrofotómetro, para cada desplazamiento de la platina, se almacena en archivos de datos para su análisis.

4.2 Hardware del sistema

4.2.1 Espectrofotómetro

Para el muestreo de la señal óptica se emplea un espectrofotómetro de la compañía Ocean Optics, Inc.

Las principales características del espectrofotómetro son:

Modelo:	USB2000
Rango del detector:	200 - 1100 nm
Tiempo de integración:	3 ms - 65 s
Detector CCD:	Sony ILX511 linear silicon CCD array, 2048 pixeles
Convertidor A/D:	ADC1000-USB de Ocean Optics, Inc.

4.2.2 Sistema de posicionamiento

El sistema de posicionamiento está compuesto por un dispositivo electrónico de control de velocidad y posición de motores de corriente directa (CD) y por una platina de desplazamiento micrométrico lineal, ambos de la compañía National Aperture, Inc.

4.2.2.1 Controlador electrónico de motores de CD

El posicionamiento de la platina se controla mediante un dispositivo electrónico de control de velocidad y posición de motores de CD. Las características principales del controlador son:

Modelo:	MVP 2001, MicroMini Controller
Entradas:	Entrada analógica (0 – 5 VDC, 10 bits)
Salidas:	Salida analógica de 12 bits (±10VDC)
Convertidor D/A:	Convertidor digital analógico de 12 bits (±10VDC)
Otras características:	Mecanismos de paro de emergencia.

4.2.2.2 Platina de desplazamiento micrométrico lineal

Las características de la platina son las siguientes:

Modelo:	MM-3M-F
Motor:	10 mm diam., 6-12 VDC servo
Longitud del riel:	50.8 mm
Repetibilidad:	±2 µm
Precisión:	±2 µm
Resolución:	0.49609 µm/cuenta

Los extremos de la platina se han definido como los puntos de referencia X_0 y X_{end}.

4.3 Metodología de la automatización

El control del espectrofotómetro y del sistema desplazamiento lineal, así como la visualización, manejo y almacenamiento de los datos generados por el espectrofotómetro y los asociados con la posición relativa de la platina en cada lectura del espectrofotómetro se

lleva a cabo a través de la aplicación programada en *LabVIEW* (apéndice E). Esta aplicación se desarrolló a partir de los controladores de cada uno de los sistemas en mención.

4.3.1 Módulo principal

El panel principal de la interfaz de usuario, figura 4.1, le permite a éste definir el modo de operación del sistema, el cual puede ser: (1) monitoreo en pantalla del espectro óptico, (2) calibración del espectrofotómetro, (3) posicionamiento de la platina en alguno de los puntos de referencia, X_0 o X_{end}, y (4) una secuencia sincronizada de posicionamiento de la platina, adquisición de datos espectrales y almacenamiento de la información en un archivo de texto. Así mismo, mediante el panel de configuración, al cual se llega a través del panel principal, el usuario puede definir los parámetros de configuración del sistema, como son: (*i*) parámetros de comunicación entre el controlador MVP 2001 y la computadora, puerto de comunicación y velocidad de transferencia de datos, (*ii*) resolución del paso de la platina de desplazamiento lineal, (*iii*) parámetros de calibración del espectrofotómetro, y (*iv*) carpeta de almacenamiento de archivos de datos y nombres de los archivos de los espectros de calibración. La figura 4.2 ilustra el diagrama de bloques del módulo principal. Los módulos identificados como “Módulo del espectrofotómetro” y “Módulo de posicionamiento de la platina” se describen en las secciones 4.2 y 4.3, respectivamente.

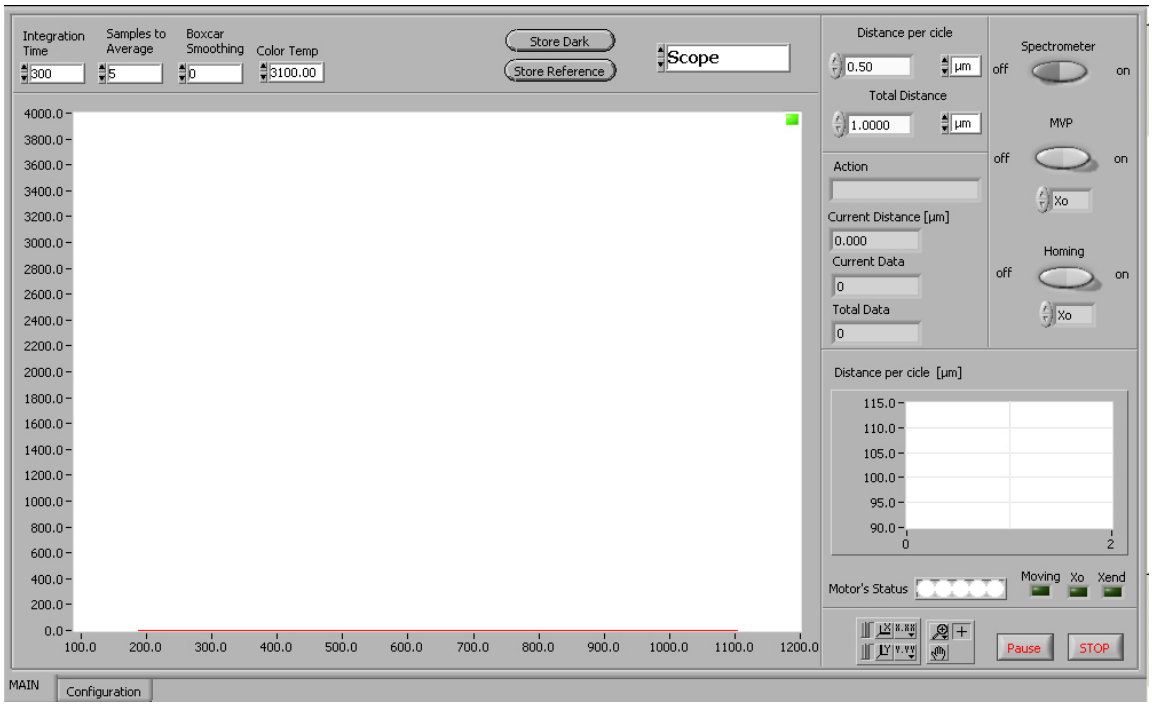


Fig. 4.1 Panel principal

4.3.2 Módulo del espectrofotómetro

Este módulo es el responsable de (1) presentar en pantalla los datos generados por el espectrofotómetro, (2) almacenar los valores espectrales en un archivo de datos y (3) calibrar el espectrofotómetro. El usuario debe definir el tipo de espectro a visualizar y analizar: lineal (*Scope*), irradiancia (*Irradiance*), transmitancia (*Transmitance*) o absorbancia (*Absorbance*), así como el tiempo de integración (*Integration Time*, IT), los muestreos a promediar (*Samples to Average*, SA), el nivel de suavizado (*Boxcar Smoothing*, BS) y la temperatura del color (*Color Temp*, CT).

El código de programación de este módulo se muestra en el apéndice A, el cual fue programado a partir de los controladores del espectrofotómetro; para tener una mayor referencia de los mismos, consulte el apéndice B. La figura 4.3 ilustra el diagrama de bloques para este módulo.

4.3.3 Módulo del sistema de posicionamiento

Este módulo permite controlar la operación del sistema de posicionamiento. Existen dos modos de operación para el sistema de posicionamiento que son (1) posicionamiento en alguno de los extremos de la platina y (2) desplazamiento relativo. Para el primer caso (*Homing: ON*), el usuario debe definir el punto de referencia en el que se colocará la platina, X_0 o X_{end}. Para el segundo caso se debe definir la magnitud de los desplazamientos (*Desired distance per cicle, DD*), el desplazamiento total que recorrerá la platina (*Total Distance, TD*), la unidad de los desplazamientos (μm *o mm, UD*) y el sentido del desplazamiento (*to* X_0*/to* X_{end}*, D*).

El código se programación de este módulo se muestra en el apéndice C, el cual fue programado a partir de los controladores del módulo MVP 2001; para tener una mayor referencia de los mismos, consulte el apéndice D. La figura 4.4 ilustra el diagrama de bloques para este módulo.

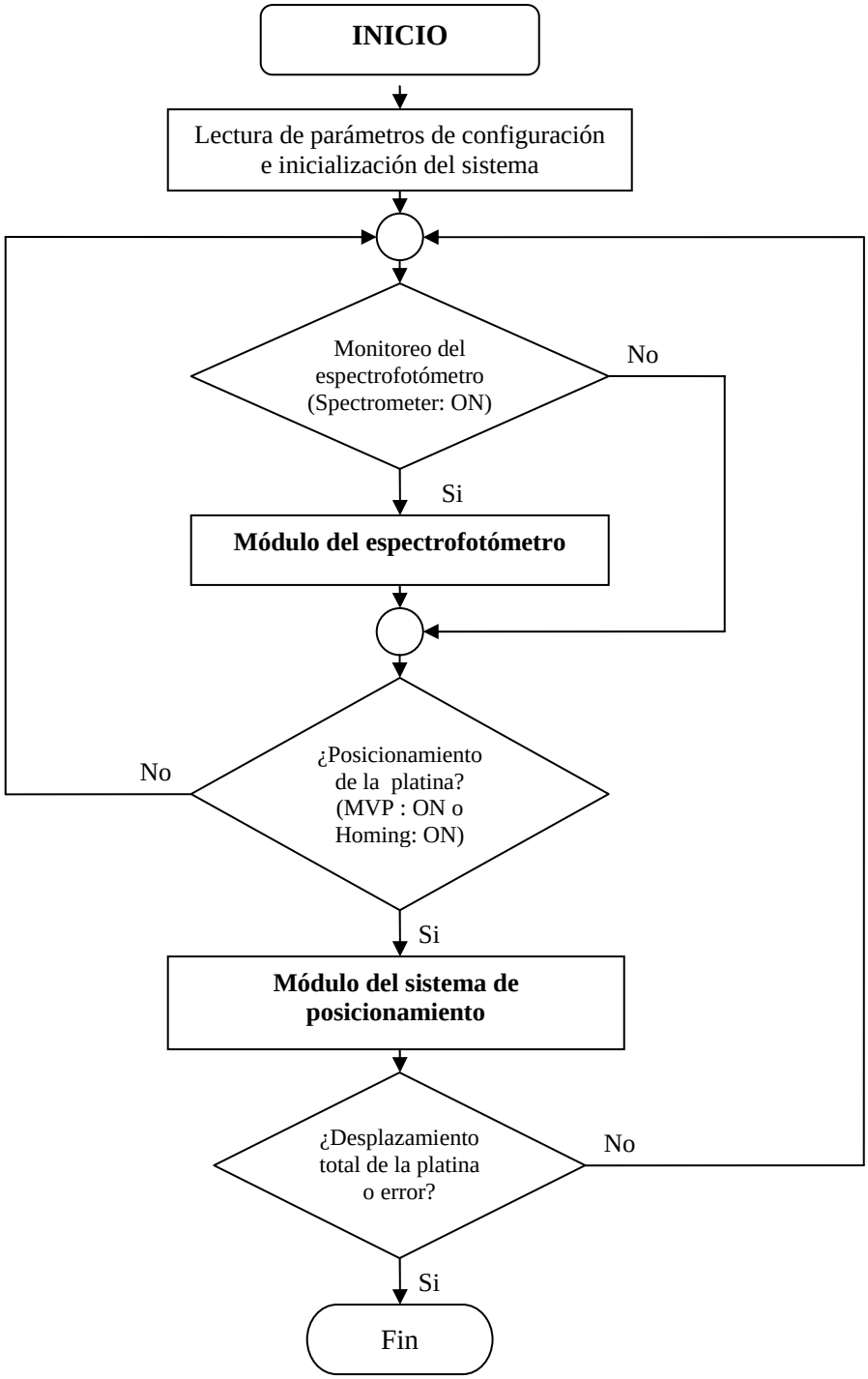


Fig. 4.2 Diagrama de bloques del módulo principal

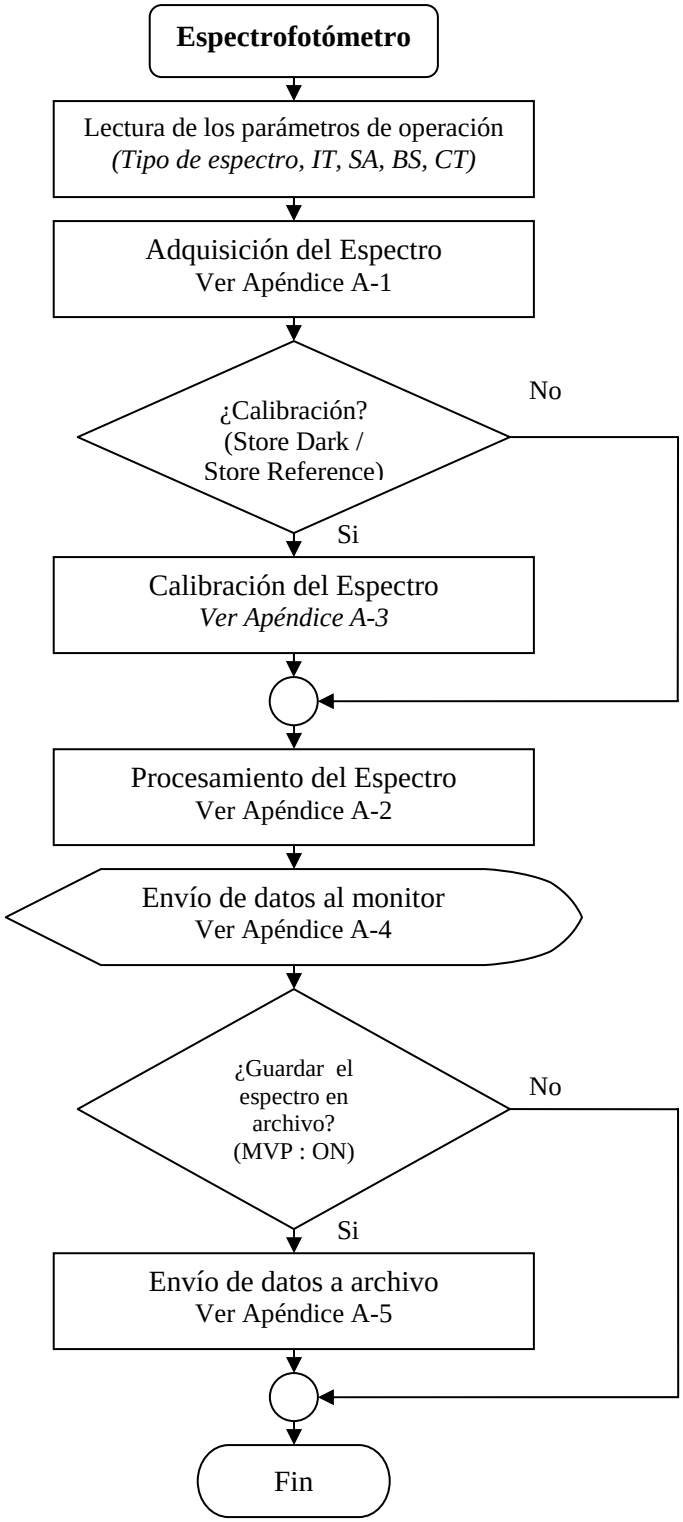


Fig. 4.3 Diagrama de bloques del módulo de control del espectrofotómetro

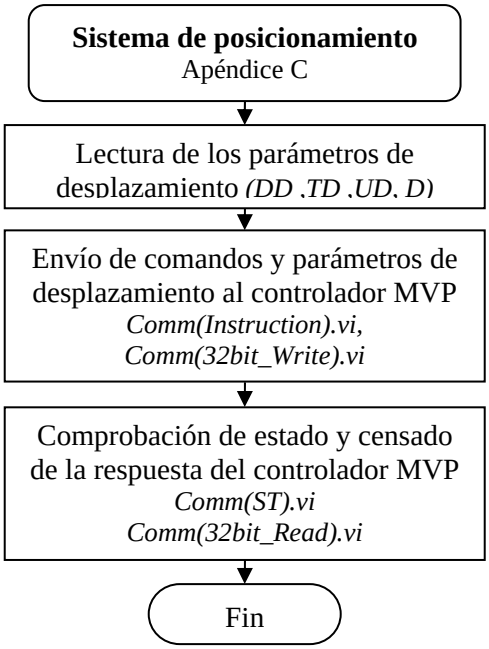


Fig. 4.4 Diagrama de bloques del sistema de posicionamiento

4.4 Conclusiones

El método de medición del cambio en el índice de refracción descrito en el capítulo tres requiere de un espectrofotómetro y una platina para la exploración transversal del *spot* del haz policromático refractado y la construcción de los perfiles de las señales. La precisión de este método requiere de una construcción fina de los perfiles por lo que es necesaria una exploración micrométrica del haz. En este sentido, el método requiere una enorme cantidad de mediciones, mismas que generan un gran volumen de datos.

Por este motivo, la automatización del sistema —en cuanto a control de la platina y del espectrofotómetro, así como la adquisición y almacenamiento de datos— adquiere un papel fundamental en el desarrollo del método de medición propuesto, ya que permite disminuir los tiempos de medición y procesamiento de datos, de varias horas a unos cuantos minutos, así como el error experimental que se originaba al controlar manualmente a la platina. Otra ventaja inherente del método es que le permite al investigador enfocar su atención y energías en el análisis de resultados más que en la operación de los dispositivos.

La precisión de la platina tiene un papel fundamental en el desarrollo del método; dado que el posicionamiento sugerido para la construcción de los perfiles es en pasos de 100 μm, se concluye que la precisión de la platina, que es prácticamente de 0.5 μm/cuenta, satisface los requerimientos del método.

5. Resultados

5.1 Introducción

Los capítulos tres y cuatro describen, respectivamente, el método de medición del índice de refracción y su dispersión, así como la automatización del mismo. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la calibración del sistema de medición automatizado.

La calibración se define como el "conjunto de operaciones que establecen, en unas condiciones específicas, la relación que existe entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una magnitud medida" [12].

Es importante puntualizar que en medidas químicas el concepto de calibración tiene un doble significado, ya que además de la calibración instrumental existe la calibración analítica donde se relaciona la respuesta instrumental con la propiedad que se está buscando, normalmente mediante un modelo de línea recta [12].

5.2 Calibración

5.2.1 Calibración instrumental

El proceso de calibración instrumental permitió estimar el margen de error del sistema de posicionamiento; en esta etapa fue necesario realizar una comparación de medición del sistema. El objetivo fue garantizar la repetibilidad en las mediciones de una misma solución; la calibración instrumental incluye al sistema de posicionamiento y la medición simultánea del espectro (figura 5.1), así como el procesamiento de datos para la obtención de los perfiles (figura 5.2); los perfiles se construyeron con posicionamientos de la platina de $100\ \mu m$.

En la figura 5.1 se muestra el espectro de transmisión medido en una posición de la fibra que correspondía a un punto cercano al centro del *spot* de salida. En esta figura es posible apreciar que el rango espectral de las mediciones es de 400 a 800 nm. Así mismo, se observa que no hay simetría en los espectros y que existe una deformación en el pico de la curva, por lo que se utiliza su centroide como punto de referencia; al considerar el centroide del perfil como su punto de referencia, se eliminan los posibles errores en la medición originados por ruido no compensado, por ejemplo, ruido electrónico del espectrofotómetro.

En los perfiles de la figura 5.2 se observa que para la longitud de onda $\lambda=700\ nm$ la intensidad de la señal es más baja debido a que la fuente tiene una emisión menor a esta longitud de onda que a $610\ nm$, lo que también se puede observar en el espectro de transmisión de la figura 5.1.

Para la calibración instrumental medimos los espectros como función de la posición del haz refractado por el sistema de doble prisma conteniendo agua tridestilada en ambos; estos resultados permiten calcular para cada longitud de onda la posición de su centroide medido sobre el eje de la platina. Este proceso de medición se repitió cuatro veces y se determinó para cada longitud de onda la variación de la posición de su centroide, lo que representa el error de posicionamiento (e_x) de la platina.

La figura 5.3 ilustra la variación de e_X para las mediciones dos a cuatro referenciadas a la primera medición, en función de la longitud de onda. El error promedio para el sistema de posicionamiento es $\bar{e}_x = -0.48$ μm con una desviación estándar de $\sigma_x = 1.42$ μm.

El error que presenta el sistema de posicionamiento está determinado por la repetibilidad de la platina. Sin embargo, para las concentraciones y longitudes de onda de operación del sistema, este error tiene una aportación despreciable en el cálculo del cambio del índice de refracción.

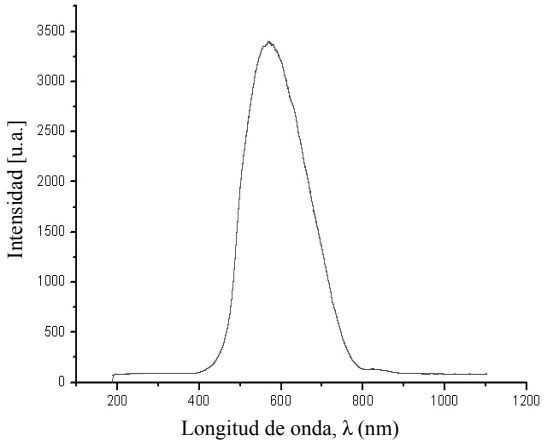


Fig. 5.1 Espectro de transmisión para agua tridestilada medido sobre un punto arbitrario sobre el eje de la platina

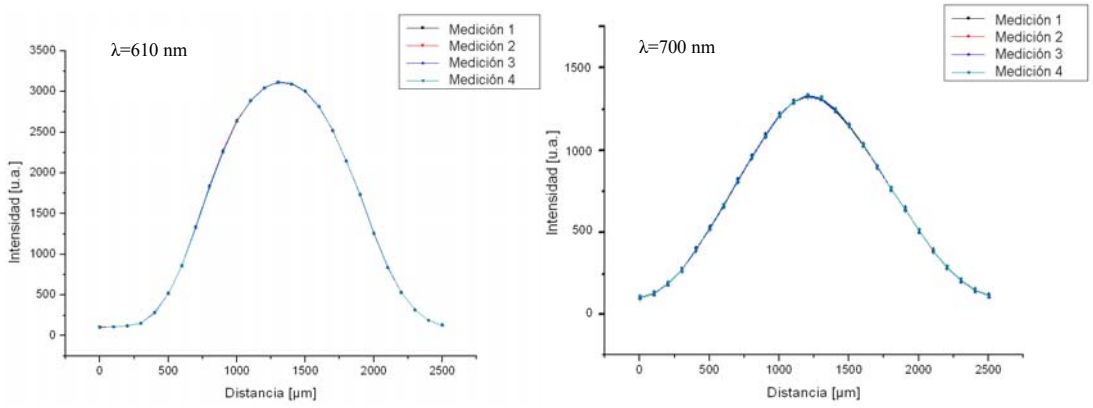


Fig. 5.2 Perfiles de onda para λ=610 nm y λ=700 nm obtenidos para una misma muestra de agua tridestildada

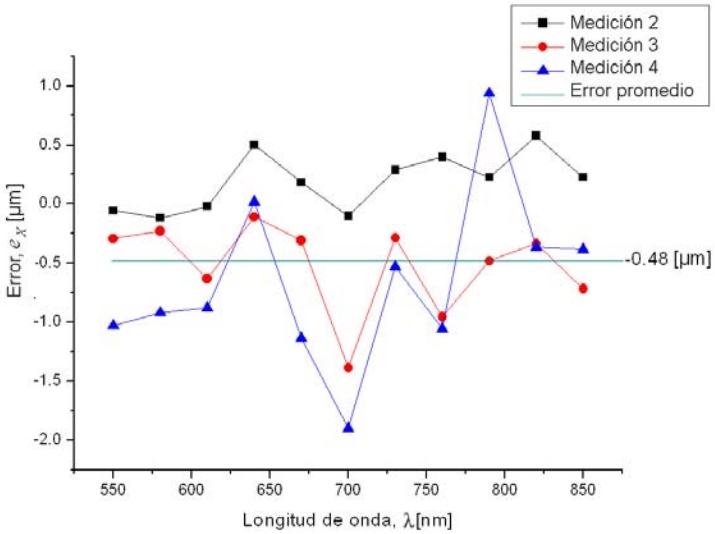


Fig. 5.3 Error del sistema de posicionamiento

5.2.2 Calibración analítica

La calibración analítica del sistema se realizó con soluciones de sucrosa dado que en la literatura se encuentran valores experimentales de su índice de refracción y del incremento específico del índice de refracción, *dn/dc=0.145 ml/g* reportado para λ=633 nm [1]. Un aspecto importante desde el punto de vista práctico es el número mínimo de puntos experimentales que debe poseer la recta de calibrado; si bien con sólo dos puntos se puede establecer una recta, se utilizaron 3 niveles de concentración de sucrosa diluida en agua tridestilada para establecer la linealidad. Las tres soluciones de sucrosa representan un cambio en el índice de refracción de la solución contenida en el prisma *P2* (ecuación 3.13) siendo $\Delta n_1 = 1 \times 10^{-4}$, $\Delta n_2 = 5 \times 10^{-4}$ y $\Delta n_3 = 1 \times 10^{-3}$.

Se obtuvieron los espectros de transmisión y se calcularon los perfiles y sus centroides, con los prismas *P1* y *P2* conteniendo agua tridestilada. Posteriormente, el prisma *P2* se vació y se llenó con las diferentes soluciones de sucrosa para las que se llevaron a cabo las mismas mediciones. Los espectros de transmisión y los perfiles construidos de algunas longitudes de onda se muestran en las figuras 5.4 y 5.5, respectivamente, en función de la concentración de la solución.

En la figura 5.4 se muestra el espectro de transmisión para una posición de la fibra que correspondía a un punto cercano al centro del *spot* de salida. Nuevamente se observa que no hay simetría en los espectros y que existe una deformación en el pico de la curva, lo que valida la utilización de su centroide como punto de referencia. Por otra parte, la figura muestra un comportamiento espectral diferente para cada una de las concentraciones de sucrosa, observándose un desplazamiento mayor a concentraciones mayores.

En la figura 5.5 se puede apreciar que los perfiles de las distintas concentraciones tienen un desplazamiento espacial con respecto al perfil del agua. Para la primera solución ($\Delta n_1 = 1 \times 10^{-4}$) es notablemente más pequeño que para las otras soluciones ($\Delta n_2 = 5 \times 10^{-4}$ y $\Delta n_3 = 1 \times 10^{-3}$).

Estos resultados experimentales permitieron construir las rectas de calibrado $\Delta X = b_0 + b_1 \cdot \Delta n$ para cada longitud de onda, donde cada punto se encuentra definido por el

cambio en el índice de refracción (Δn) del medio diluido contenido en el prisma *P2* y por el desplazamiento lateral (ΔX) que experimenta la señal. La figura 5.6 muestra las curvas de calibración para once longitudes de onda. La tabla 5.1 indica los valores de las constantes b_0 y b_1 para cada recta de calibrado; así mismo, se indican los coeficientes de correlación *R* que permiten comprobar el ajuste de las rectas a los datos experimentales, dado que sus valores son muy cercanos a 1.

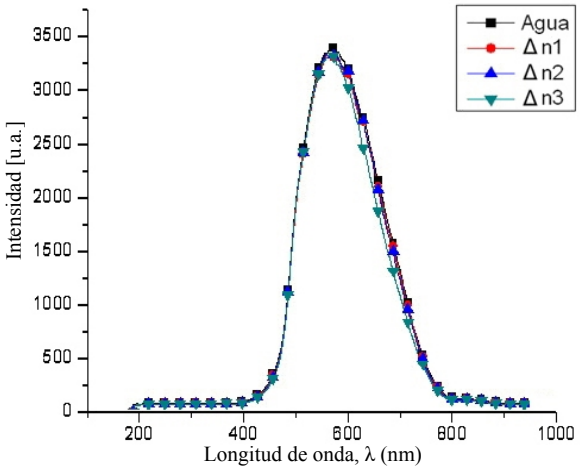


Fig. 5.4 Espectro de transmisión para agua tridestilada y para diferentes concentraciones de sucrosa medido sobre un mismo punto sobre el eje de la platina

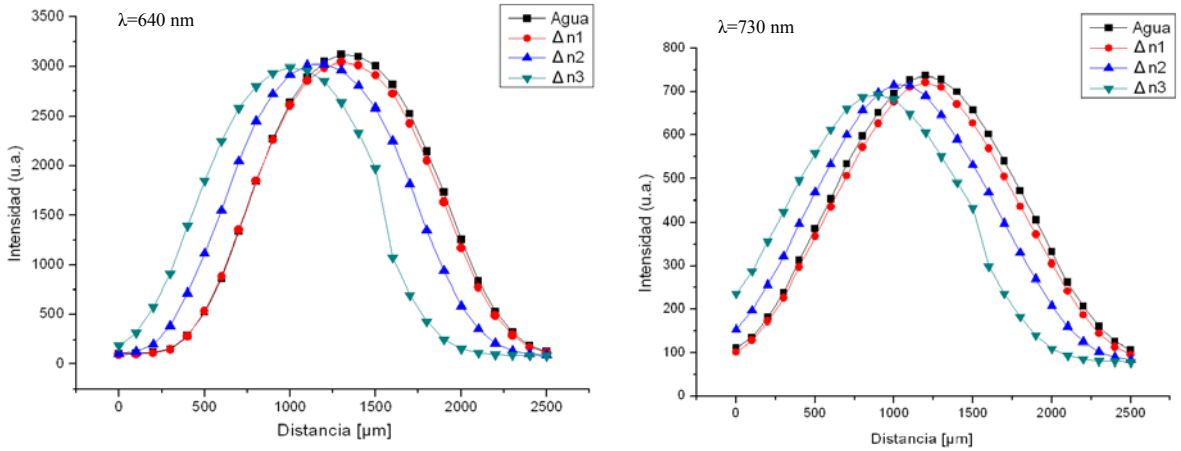


Fig. 5.5 Perfil de la señal, 640 y 730 nm, para diferentes concentraciones de sucrosa

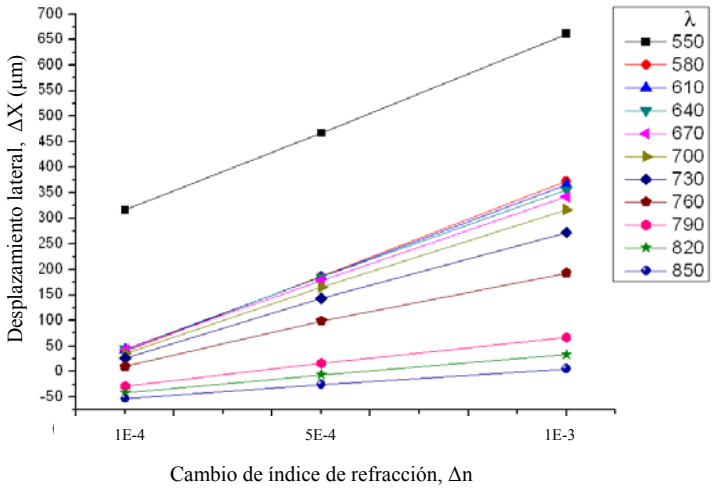


Tabla 5.1
Parámetros de las curvas de calibración

$\Delta X = b_0 + b_1 \cdot \Delta n$

λ[nm]	b_0 (μm)	b_1 (μm)	R
550	277.41	383062.92	0.99997
580	1.8	370616.37	0.99999
610	6	359902.04	0.99999
640	10.16	346422.66	0.99997
670	11.08	331832.63	0.99997
700	6.08	312318.21	0.99984
730	1.78	273060.45	0.99949
760	-7.19	202488.09	0.99895
790	-38.39	106097.37	0.9996
820	-49.28	83178.39	0.99936
850	-58.55	64043.91	0.99917

R: Coeficiente de correlación

Fig. 5.6 Curvas de calibración, desplazamiento espacial del haz debido a un cambio de índice de refracción de la solución en el prisma P2

5.3 Conclusiones

En este capítulo se demostró la viabilidad de aplicación del sistema automatizado propuesto para la medición del índice de refracción y su dispersión de muestras líquidas. A partir de los resultados experimentales se comprobó que el sistema de medición automatizado presenta una relación lineal entre el cambio en el índice de refracción y el desplazamiento lateral del haz refractado en función de la longitud de onda, con lo que se comprueba la validez del planteamiento teórico del método de medición propuesto en el capítulo 3 mediante la ecuación 3.12.

La calibración analítica del sistema se realizó con tres soluciones de sucrosa diluida en agua tridestilada, con diferente concentración. Para cada una de las concentraciones se calculó el correspondiente cambio en el índice de refracción referenciado al agua tridestilada, considerando el valor de *dn/dc* de la sucrosa reportado para λ=633 nm, *dn/dc=0.145 ml/g*; los valores calculados son $\Delta n_1 = 1\times10^{-4}$, $\Delta n_2 = 5\times10^{-4}$ y $\Delta n_3 = 1\times10^{-3}$.

La figura 5.6 muestra las rectas de calibración en función de la longitud de onda, $\Delta X = b_0(\lambda) + b_1(\lambda) \cdot \Delta n$, donde cada punto se encuentra definido por el cambio en el índice de refracción (Δn) del medio diluido y por el desplazamiento lateral (ΔX) que experimenta la señal. La tabla 5.1 muestra los parámetros de los ajustes lineales; estos datos muestran que el mejor coeficiente de correlación se obtuvo alrededor de la longitud de onda λ=610 nm debido a que se tomó como referencia el valor de *dn/dc* reportado para λ=633 nm; por esta razón es que para longitudes de onda alejadas de 633 nm se incrementa el error en la determinación de los coeficientes de las rectas de calibración.

Así mismo, la tabla 5.1 muestra que las ordenadas al origen (b_0) de las rectas de calibrado tienen un valor diferente de cero; esta situación pudo originarse por la ionización de las soluciones, así como por las condiciones ambientales no controladas durante el proceso de medición, lo que provocó cambios en el índice de refracción de las soluciones.

Para el caso de la calibración instrumental se demostró que el error promedio del sistema de posicionamiento es $\bar{e}_x = -0.48$ [µm]; sin embargo, este error tiene una aportación despreciable en el cálculo del índice de refracción de las soluciones.

6. Conclusiones y Perspectivas

6.1 Conclusiones

El objetivo de esta tesis fue proponer un sistema refractométrico automatizado para la caracterización del índice de refracción y su dispersión en soluciones diluidas. Con el sistema propuesto es posible medir cambios del índice de refracción dentro del rango de 1×10^{-4} y 1×10^{-3} para longitudes de onda comprendidas entre 400 y $800\ \mathrm{nm}$.

Mediante la automatización del método de medición se logró disminuir el tiempo de medición y procesamiento de datos de varias horas a unos cuantos minutos, así como el error experimental que se originaba en la operación manual de los dispositivos. El sistema automatizado esta compuesto por un espectrofotómetro, una platina de desplazamiento lineal y una computadora convencional para el control y la adquisición de datos.

El cambio en el índice de refracción se determina a partir del desplazamiento lateral del haz policromático que es refractado por la muestra en estudio, contenida en un refractómetro de doble prisma. Mediante el sistema automatizado se mide el perfil del haz de salida; a partir de estos datos se determinan las magnitudes de los desplazamientos en función de la longitud de onda dentro del rango espectral del espectrofotómetro.

El planteamiento teórico en el que se fundamenta el sistema establece una relación lineal entre el cambio en el índice de refracción y la desviación que sufre una señal a cada longitud de onda (ecuación 3.12), esto es, en función de la dispersión del índice de refracción.

Las curvas de calibración del sistema permitieron validar este planteamiento teórico ya que las rectas obtenidas se ajustan correctamente a los puntos experimentales, lo cual está determinado por los coeficientes de correlación cuyos valores son muy cercanos a 1.

Un factor de error en la determinación de las rectas de calibración es el uso de un solo valor de dn/dc, reportado para $\lambda=633\ nm$, en la determinación de las rectas de calibrado para todas longitudes de onda consideradas. Por este motivo es que el mejor ajuste de las rectas de calibrado se encontró en longitudes de onda cercanas a los 633 nm.

Las ordenadas al origen de las rectas de calibrado tienen un valor diferente de cero; esta situación pudo originarse por la ionización de las soluciones, así como por las condiciones ambientales no controladas durante el proceso de medición, lo que provocó cambios en el índice de refracción de las soluciones de referencia.

El sistema de posicionamiento presentó un error promedio de 0.48 μm, lo que no representa una aportación importante en el cálculo del índice de refracción.

6.2 Perspectivas

El alcance del sistema con las características actuales permitirá:

- Llevar la calibración a mediciones más exhaustivas.
- Medir cambios en el índice de refracción de algunos líquidos conocidos
- Mostrar la potencialidad del método para el monitoreo de procesos dinámicos crómicos, como en el caso del cambio de refracción del agua como función de la ionización de ésta.

Asimismo, la potencialidad del método de medición automatizado puede permitir caracterizar medios absorbentes líquidos y soluciones de partículas en forma de coloides

Bibliografía

[1] Y. Sarov, S. Sainov, I. Kostič, V. Sarova, S. Mitkov, "Automatic VIS- near IR laser refractometer", Review of Scientific Instruments, vol. 75, no. 10, p.p. 3342-3344 (2004).

[2] J. Rheims, J. Koser y T. Wriedt, “Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer”, Measurement and Science Technology, vol. 8, p.p. 601-605 (1997).

[3] Cooper, P.R., “Refractiveindex measurements of liquids used in conjunction with optical fibers”, Applied Optics, vol. 22, no. 19, p.p. 3070-72 (1983).

[4] N. Sultanova, I Nikolov; C Ivanov, "Measuring the refractometric characteristics of optical plastics", Optical and Quantum Electronics, vol. 35, no. 1, p.p. 21-34 (2003).

[5] K. Schmid y A. Penzkofer, "Refractive-index measurements with a Pellin-Broca prism apparatus," Applied Optics, vol. 22, no. 12, p.p. 1824-1827 (1983).

[6] R. Gupta y S. Kaplan, "High accuracy ultraviolet index of refraction measurements using a Fourier transform spectrometer", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol. 108, no. 6, p.p.429-437 (2003).

[7] I. Ilev, H. Kumagai, y K. Toyoda, “A fiber-optic autocollimation refractometric method for dispersion measurement of bulk optical materials using a widely tunable fiber Raman laser”, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 32, no. 11, p.p. 1897-1901 (1996).

[8] M. Musso, R. Aschauer, A. Asenbaum, C. Vasi, E. Wilhelm 1720, “Interferometric determination of the refractive index of liquid sulfur dioxide”, Measurement Science and Technology, vol. 11, p.p. 1714 – 1720 (2000).

[9] A. Reyes-Coronado, A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez y G. Barrera, "Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction", New Journal of Physics, vol. 7, no. 89 (2005).

[10] E. Hecht, “Optics”, Addison Wesley, 2nd ed., p.p. 29-30, 42-44, 66-73, 92-102 (1987).

[11] S. Wang, “Fundamentals of semiconductor theory and device physics”, Prentice Hall, 1st ed., p.p. 577-582 (1989).

[12] J. Riu, R. Boqué, A. Marot, F. Rius, “Calibración de equipos de medida”, Departamento de Química Analítica y Química Organica, Universitat Rovira i Virgili (2006).

Apéndice A. Código del espectrofotómetro.

Los procesos ilustrados en esta sección del apéndice, requieren de la ejecución de algunas subrutinas, identificadas con la extensión *.vi, que corresponden a los controladores del dispositivo (ver Apéndice B).

1 Adquisición del espectro.

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura A.1, se lleva a cabo la adquisición de la señal espectral generada por el espectrofotómetro.

Esta función requiere de la subrutina *Spectral Acquisition.vi*.

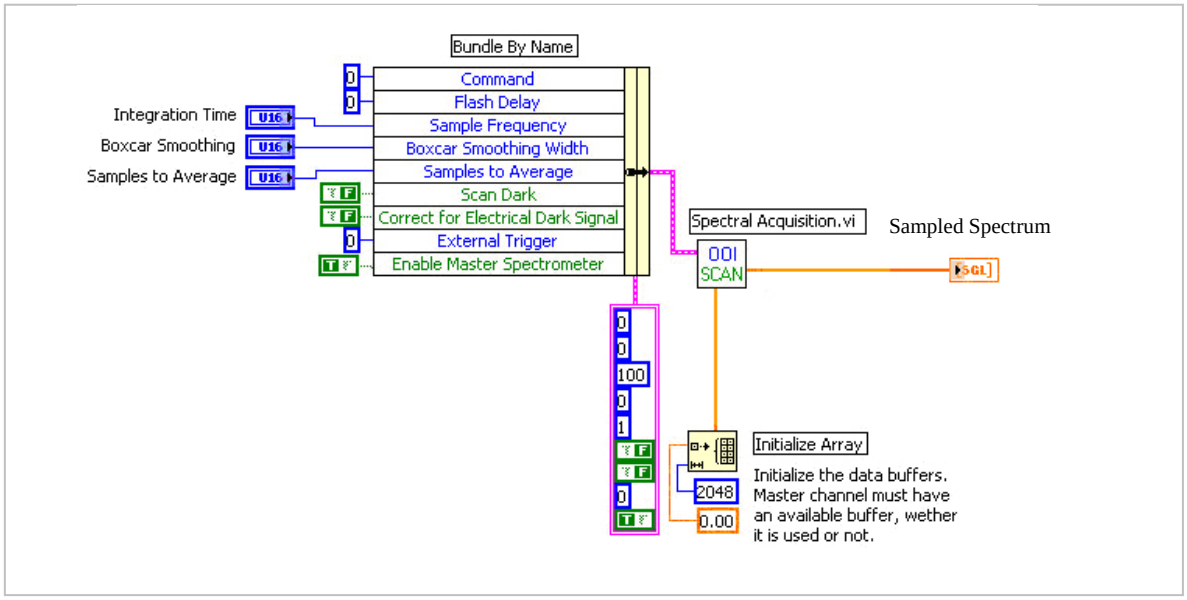


Fig. A.1 Adquisión de la señal espectral

2 Procesamiento del espectro.

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura A.2, se lleva a cabo la adquisición y el procesamiento de la señal óptica con base en el modo espectral seleccionado. Esta función requiere de las subrutinas *Spectral Adcquisition.vi*, *Spectral Processing.vi* y *Calculate Wavelengths.vi*.

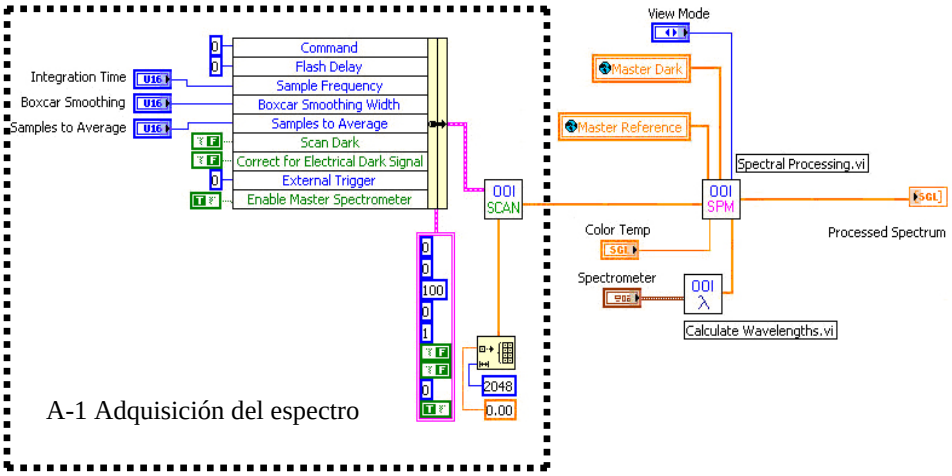


Fig. A.2 Procesamiento espectral de la señal censada

3 Calibración del espectrofotómetro.

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura A.3 se almacena el espectro leído en las variables de calibración, Master Dark o Master Referente. Esta función requiere de la subrutinas *Spectral Acquisitrion.vi*.

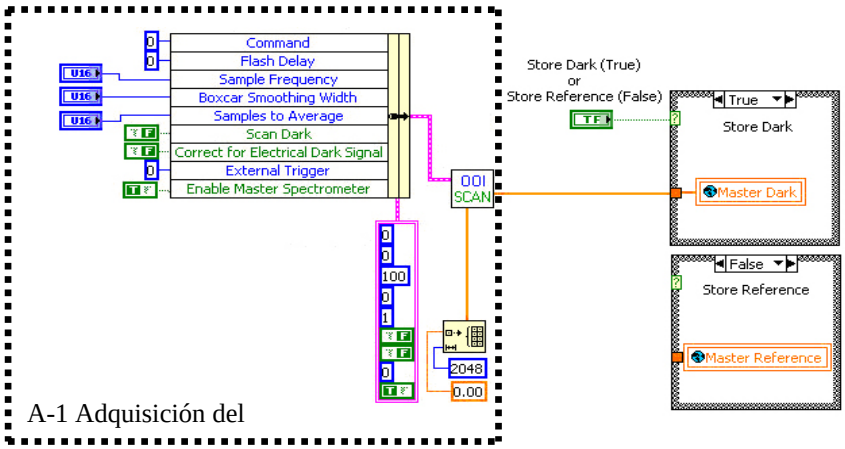


Fig. A-3 Almacenamiento de los espectros de calibración

4 Adquisición del espectro y envío de datos a pantalla.

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura A.4, se envía a la pantalla la señal espectral procesada.

Esta función requiere de las subrutinas *Spectral Adcquisition.vi, Spectral Processing.vi* y *Calculate Wavelengths.vi*.

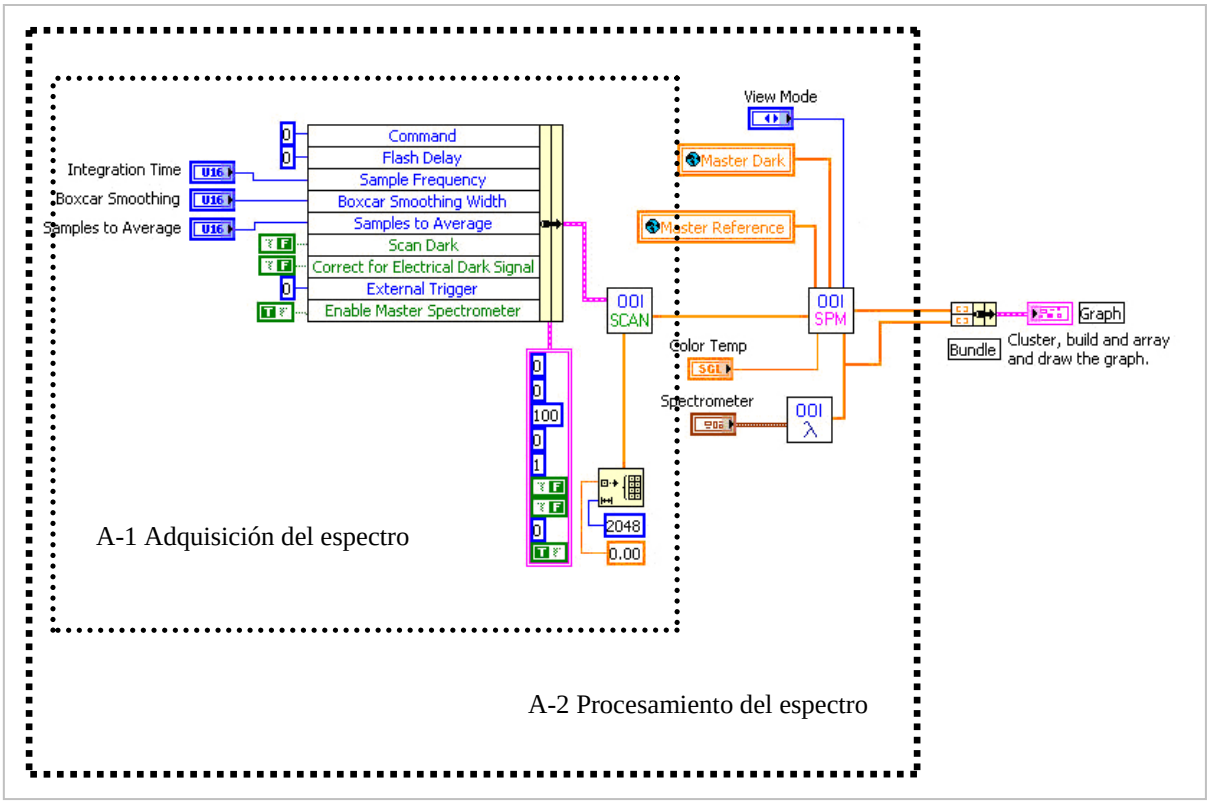


Fig. A.4 Envío de datos a pantalla

5 Adquisición del espectro y envío de datos a archivo.

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura A.5, se almacena en un archivo de texto plano la señal espectral procesada.

Esta función requiere de las subrutinas *Spectral Adcquisition.vi*, *Spectral Processing.vi* y *Calculate Wavelengths.vi*.

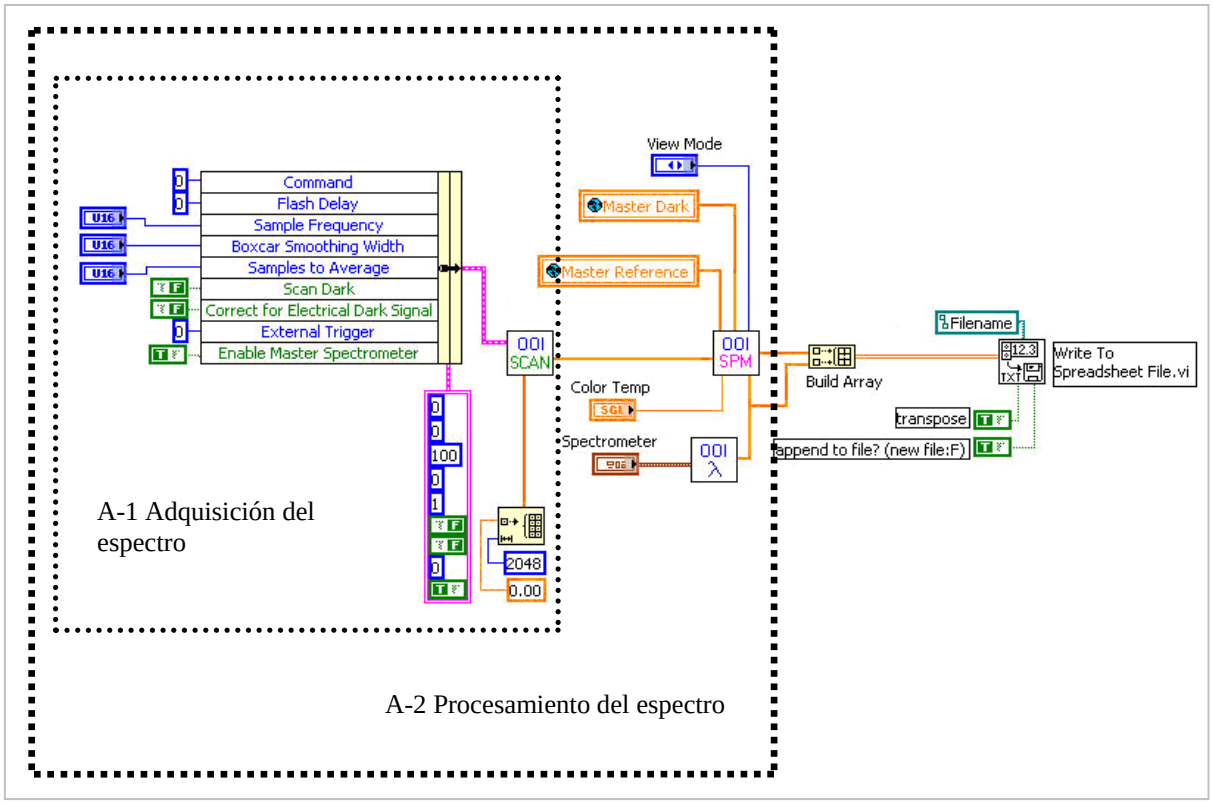


Fig. A.5 Envío de datos a archivo

Apéndice B. Controladores del espectrofotómetro.

1 Espectral Adquisition.vi.

La subrutina *Espectral Adquisition.vi* es la encargada de capturar los datos generados por el espectrofotómetro. Así mismo, es por medio de esta rutina que se define la operación del espectrofotómetro mediante los valores del tiempo de integración (*Integration Time*), muestreos a promediar (*Samples to Average*) y nivel de suavizado (*Boxcar Smoothing*).

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Input parameters	Cluster	Parámetros de operación del espectrofotómetro
CH Data Array	SGL Array (2048)	Inicialización del buffer de datos

Parámetro	Tipo	Default	Función
Sample Frecuency	U16	100	Tiempo de integración
Boxcar Smoothing Width	U16	0	Nivel de suavizado
Samples to Average	U16	1	Número de muestras a promediar

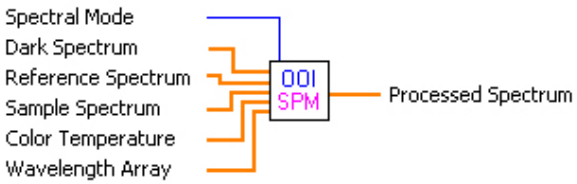
Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
Sampled Spectrum	SGL Array (2048)	Datos adquiridos por el espectrofotómetro

2 Espectral Processing.vi.

La subrutina *Espectral Processing.vi* es la encargada de procesar los datos espectrales conforme al modo de operación seleccionado: Lineal (*Scope*), irradiancia (*Irradiance*), transmitancia (*Transmission*) o absorbancia (*Absorbance*).

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Spectral Mode	Enum constant	Modo espectral
Dark Spectrum	SGL Array (2048)	Espectro de calibración Dark
Reference Spectrum	SGL Array (2048)	Espectro de calibración Reference
Sample Spectrum	SGL Array (2048)	Espectro muestreado
Color Temperatura	SGL Number	Temperatura del color
Wavelength Array	SGL Array (2048)	Longitudes de onda

Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
Processed Spectrum	SGL Array (2048)	Espectro procesado

3 Calculate Wavelengths.vi.

La subrutina *Calculate Wavelengths.vi* es la encargada de calcular la longitud de onda correspondiente a cada píxel del espectrofotómetro; dichos valores son ajustados por medio de los coeficientes de calibración del espectrofotómetro.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Spectrometer Coefficients	Cluster	Coeficientes de calibración

Parámetro	Tipo	Default	Función
Intercept	SGL Number	188.38	Coeficiente de calibración
First Coef	SGL Number	0.47	Coeficiente de calibración
Second Coef	SGL Number	-0.000011	Coeficiente de calibración
Third Coef	SGL Number	0.00	Coeficiente de calibración

Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
Spectrometer Wavelengths	SGL Array (2048)	Arreglo de longitudes de onda ajustadas.

Apéndice C. Código del sistema de posicionamiento.

Los procesos ilustrados en esta sección del apéndice, requieren de la ejecución de algunas subrutinas, identificadas con la extensión *.vi, que corresponden a los controladores del dispositivo (ver Apéndice D).

Mediante la secuencia de código que se ilustra en la figura C.1, se lleva a cabo el envío de comandos al dispositivo de control *MVP 2001*, el cual controla el posicionamiento de la platina de desplazamiento micrométrico lineal.

Esta función requiere de las subrutinas *Iniatialize_MVP2001.vi*, *Comm(Instruction).vi*, *Comm(32bit_Write).vi*, *Comm(ST).vi* y *Comm(32bit_Read).vi*, las cuales permiten la comunicación bidireccional entre la computadora y el controlador MVP 2001.

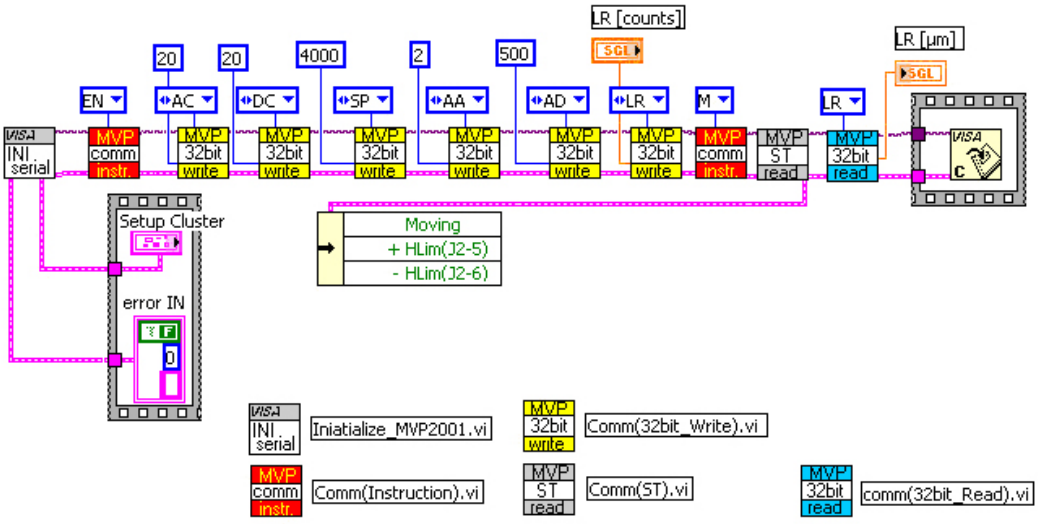


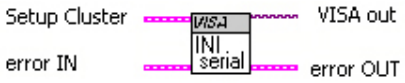
Fig. C.1 Diagrama de código del controlador MVP 2001

Apéndice D. Controladores del sistema de posicionamiento.

1 Initialize_MVP2001.vi.

Mediante esta subrutina se inicializa el controlador *MVP 2001* y se establece la comunicación entre el controlador y la computadora; se definen los parámetros de configuración como el puerto de comunicación y la velocidad de transferencia de datos.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Setup Cluster	Cluster	Parámetros de configuración (puerto de comunicación, velocidad de transferencia de datos y dirección nodal del controlador)
error IN	Cluster	Error de entrada

	Parámetro	Tipo	Default	Función
Setup Cluster	Serial Port	Enum constant	COM1	Puerto de comunicación
	Baud Rate	Enum constant	38400	Velocidad de transferencia de datos
	Address Node	U32	4	Dirección nodal del controlador MVP 2001

Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
VISA out	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error OUT	Cluster	Error de salida

2 Comm(Instruction).vi.

La subrutina *Comm(instruction).vi* es la encargada del envío de comandos al controlador *MVP 2001*.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Command	Enum constant	Comando
Visa IN	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error IN	Cluster	Error de entrada

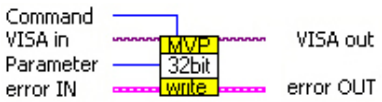
Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
VISA out	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error OUT	Cluster	Error de salida

3 Comm(32bit_Write).vi.

La subrutina *Comm(32bit_Write).vi* es la encargada del envío de comandos y parámetros al controlador *MVP 2001*.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Command	Enum constant	Comando
Parameter	I32	Parámetro
Visa IN	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error IN	Cluster	Error de entrada

Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
VISA out	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error OUT	Cluster	Error de salida

4 Comm(ST).vi.

La subrutina *Comm(ST).vi* es la encargada de determinar el estado del controlador MVP 2001.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Visa IN	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error IN	Cluster	Error de entrada

Parámetros de salida

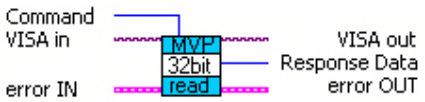
Nombre	Tipo	Descripción
VISA out	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
Status	Cluster	Estado del controlador *MVP 2001*
error OUT	Cluster	Error de salida

	Parámetro	Tipo	Default	Función
Status Cluster	Moving	Boolean	Trae	Platina en movimiento
	+HLimit	Boolean	False	Límite de desplazamiento positivo
	-HLim	Boolean	False	Límite de desplazamiento negativo

5 Comm(32bit_Write).vi.

La subrutina *Comm(32bit_Write).vi* es la encargada de censar la repuesta a un comando por parte del controlador.

Icono y diagrama de conexión



Parámetros de entrada

Nombre	Tipo	Descripción
Command	U16	Descriptor del parámetro a censar
Visa IN	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
error IN	Cluster	Error de entrada

Parámetros de salida

Nombre	Tipo	Descripción
VISA out	VISA resource name	Identificador de la sesión I/O.
Response Data	I32	Magnitud del parámetro censado
error OUT	Cluster	Error de salida

Apéndice E. Integración de la aplicación.

En la figura E.1 se ilustra el código de integración del controlador MVP 2001 y del espectrofotómetro. El código de integración está dividido en diez módulos; en la tabla E.1 se describe brevemente el objetivo de cada uno de los módulos.

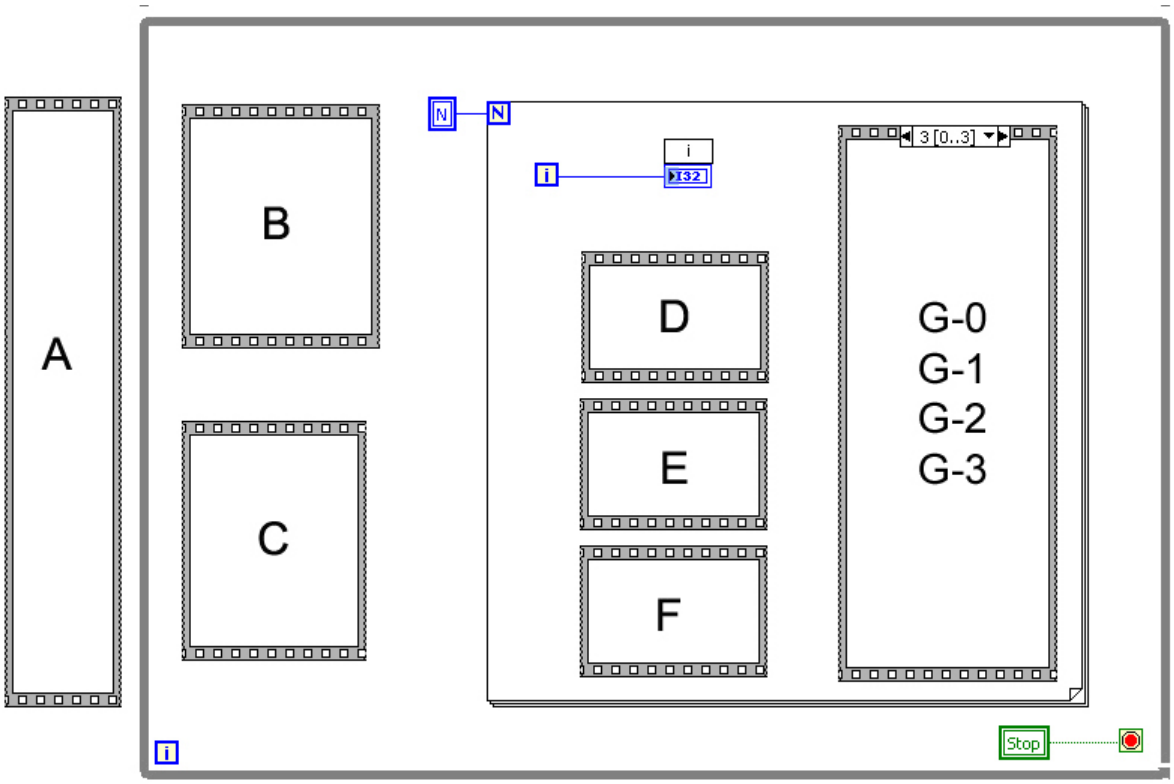


Figura E.1 Diagrama general de la aplicación

Tabla E.1 Breve descripción de la función de los módulos que integran la aplicación		
Módulo	**Función**	
A	Inicialización de variables	
B	Definición del modo de operación.	
C	Cálculo de parámetros de desplazamiento de la platina micrométrica lineal	
D	Censado de la posición de la platina	
E	Censado de la señal óptica Procesamiento de la señal en base al modo espectral seleccionado	
F	Pausa / Paro de la aplicación	
G	G-0	Visualización en pantalla de la señal espectral.
	G-1	Almacenamiento de información en archivos de texto.
	G-2	Calibración del espectrofotómetro.
	G-3	Posicionamiento de la platina micrométrica lineal

Módulo A. Inicialización de variables

Mediante este módulo se inicializan las variables de operación de la aplicación

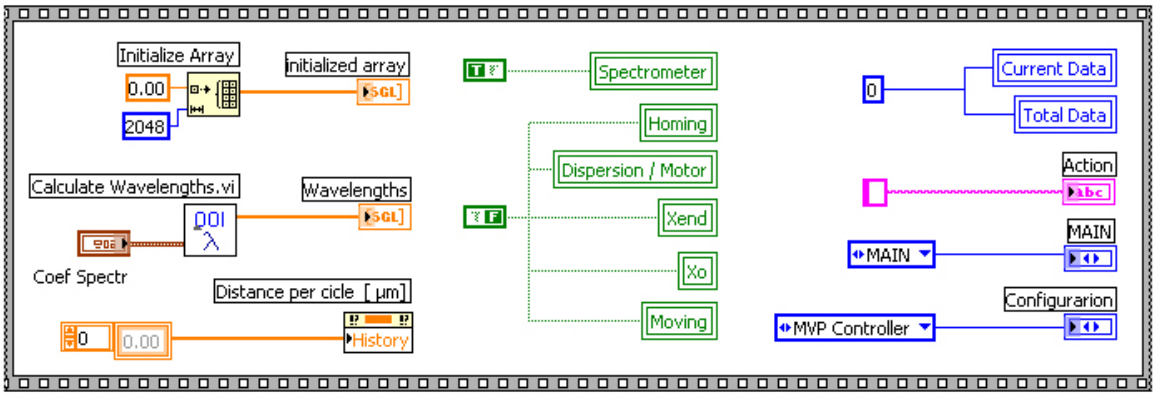


Figura E.2 Inicialización de variables

Módulo B. Definición del modo de operación

Mediante el código que se ilustra en la figura E.3 se almacena el modo de operación seleccionado por el usuario en la variable global *Operation*. La tabla E.2 describe los modos de operación del sistema.

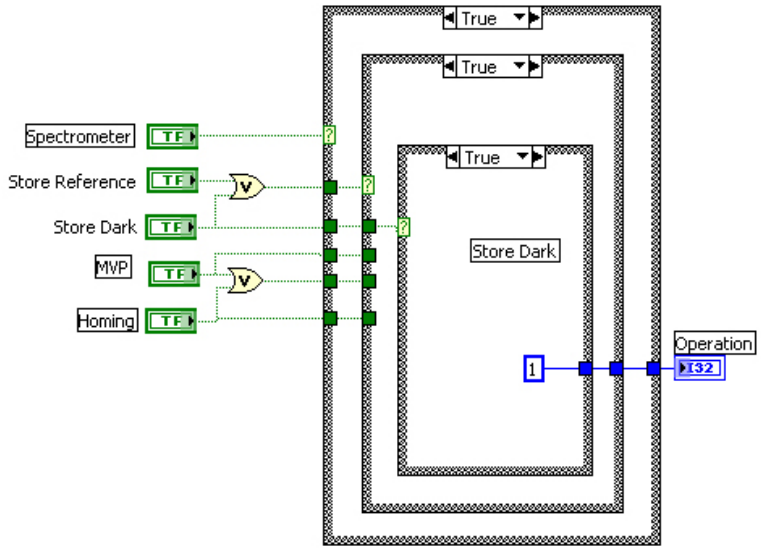


Figura E.3 Definición del modo de operación

Tabla E.2 Modos de operación del sistema

Modo de operación	Variables	Descripción
0	Spectrometer = TRUE	Lectura de espectro y despliegue de datos en pantalla
1	Store Dark = TRUE & Spectrometer = TRUE	Calibración del espectrofotómetro (Dark). Los datos se guardan en archivo
2	Store Reference = TRUE & Spectrometer = TRUE	Calibración del espectrofotómetro (Reference). Los datos se guardan en archivo
3	Homing = TRUE	Posicionamiento de la platina en punto de referencia (X_0 o X_{end})
4	MVP = TRUE & Spectrometer = TRUE	Posicionamiento de la platina y lectura del espectro. Los datos se guardan en archivos.
5	MVP = TRUE & Spectrometer = FALSE	Posicionamiento de la platina en la posición definida por el usuario. No hay adquisición de datos

Módulo C. Cálculo de parámetros de desplazamiento de la platina micrométrica lineal.

Mediante este módulo se calcula el número de "cuentas" (*Counts per cicle*) que se desplazará la platina en cada posicionamiento (*Distance per cicle*). Así mismo, se calcula el número de veces (*N*) que se desplazará la platina con base en la distancia total a recorrer (*Total Distance*)

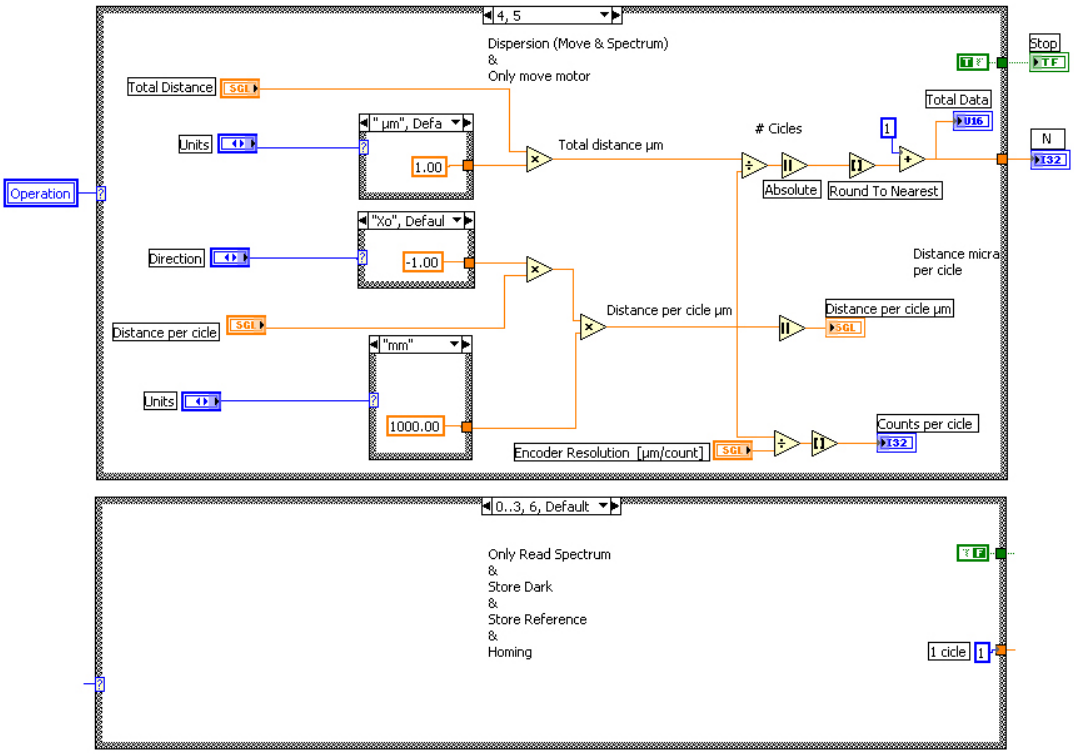


Figura E.4 Cálculo de parámetros de desplazamiento de la platina micrométrica lineal

Módulo D. Censado de la posición de la platina.

Mediante este módulo se revisa si la platina se encuentra posicionada en alguno de sus puntos de referencia (X_0 o X_{end})

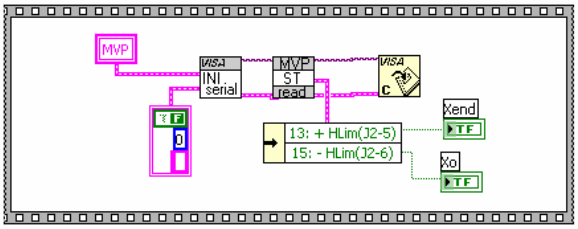


Figura E.5 Censado de la posición de la platina

Módulo E. Sensado de la señal óptica y procesamiento de la señal con base en el modo espectral seleccionado.

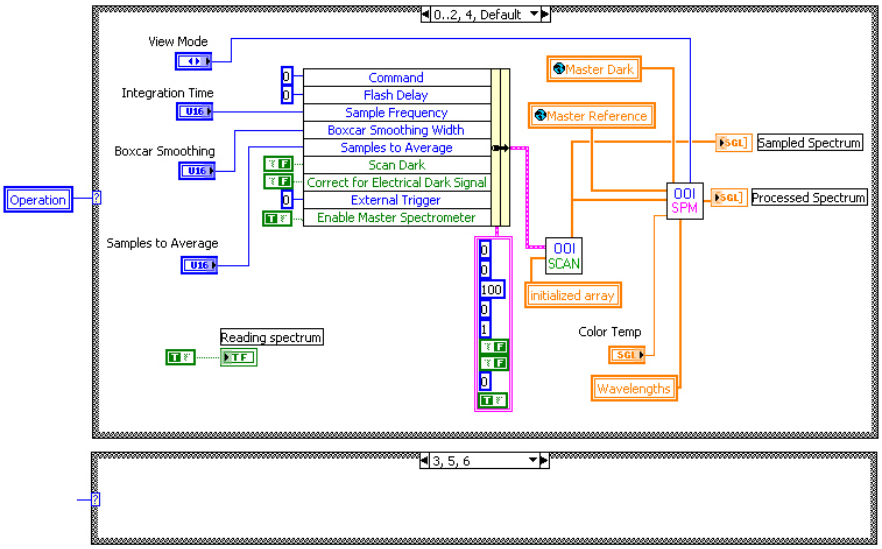


Figura E.6 Censado de la señal óptica y procesamiento de la señal con base en el modo espectral seleccionado

Módulo F. Pausa o paro de la aplicación.

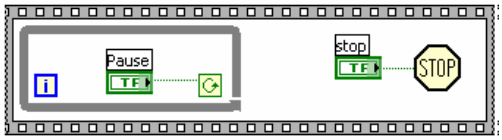


Figura E.7 Pausa o paro de la aplicación

Módulo G-0. Visualización en pantalla de la señal espectral.

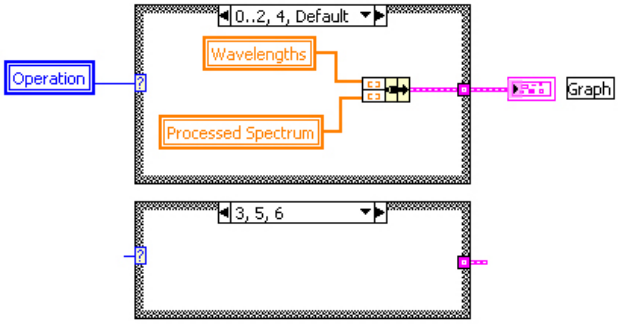


Figura E.8 Visualización en pantalla de la señal espectral

Módulo G-1. Almacenamiento de datos espectrales y de posición en archivo de datos.

Mediante este módulo se almacenan en archivo los datos espectrales y la posición en que se encontraba la platina en el momento de la lectura del espectro.

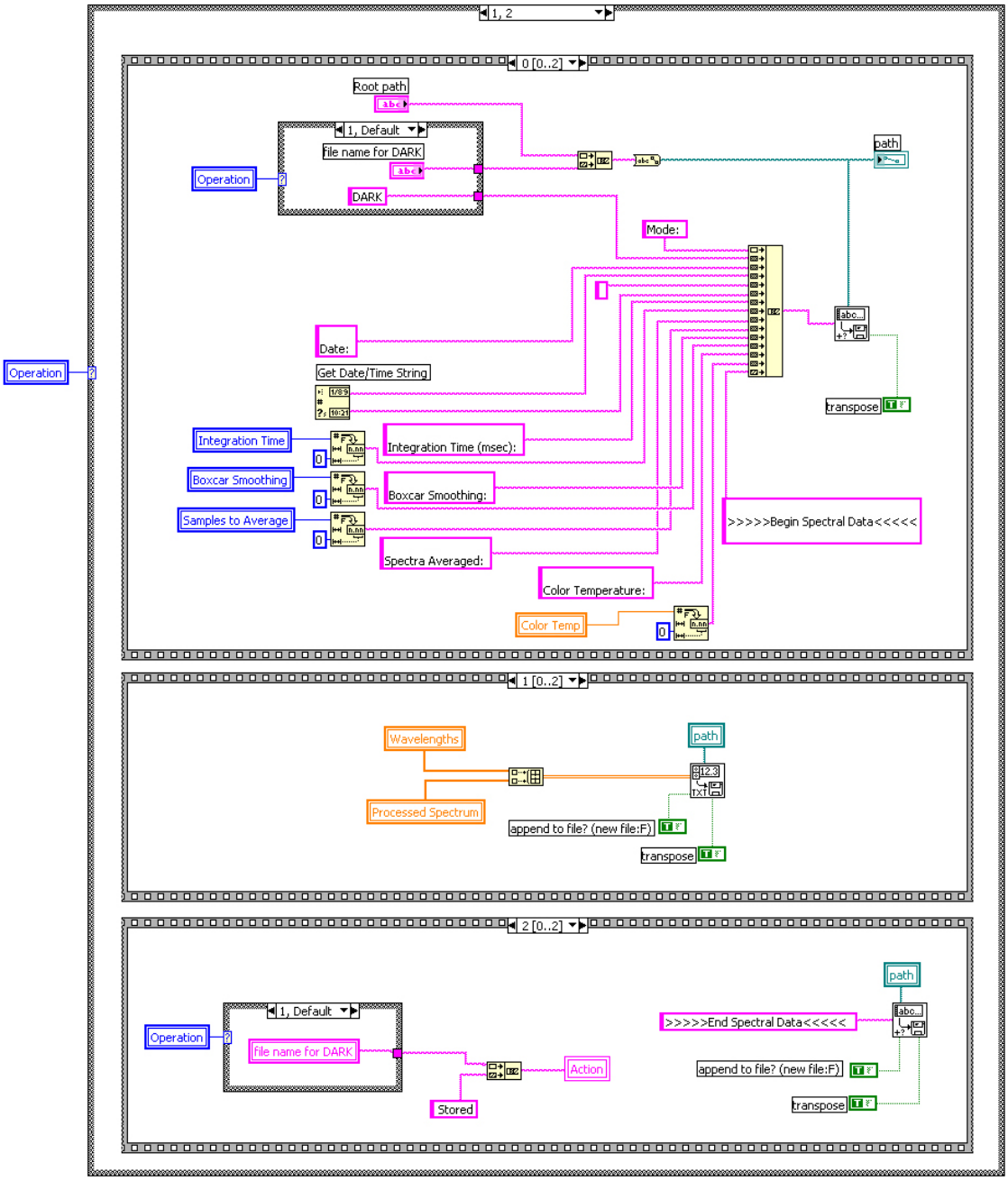


Figura E.9-a Almacenamiento en archivo del espectro de calibración seleccionado

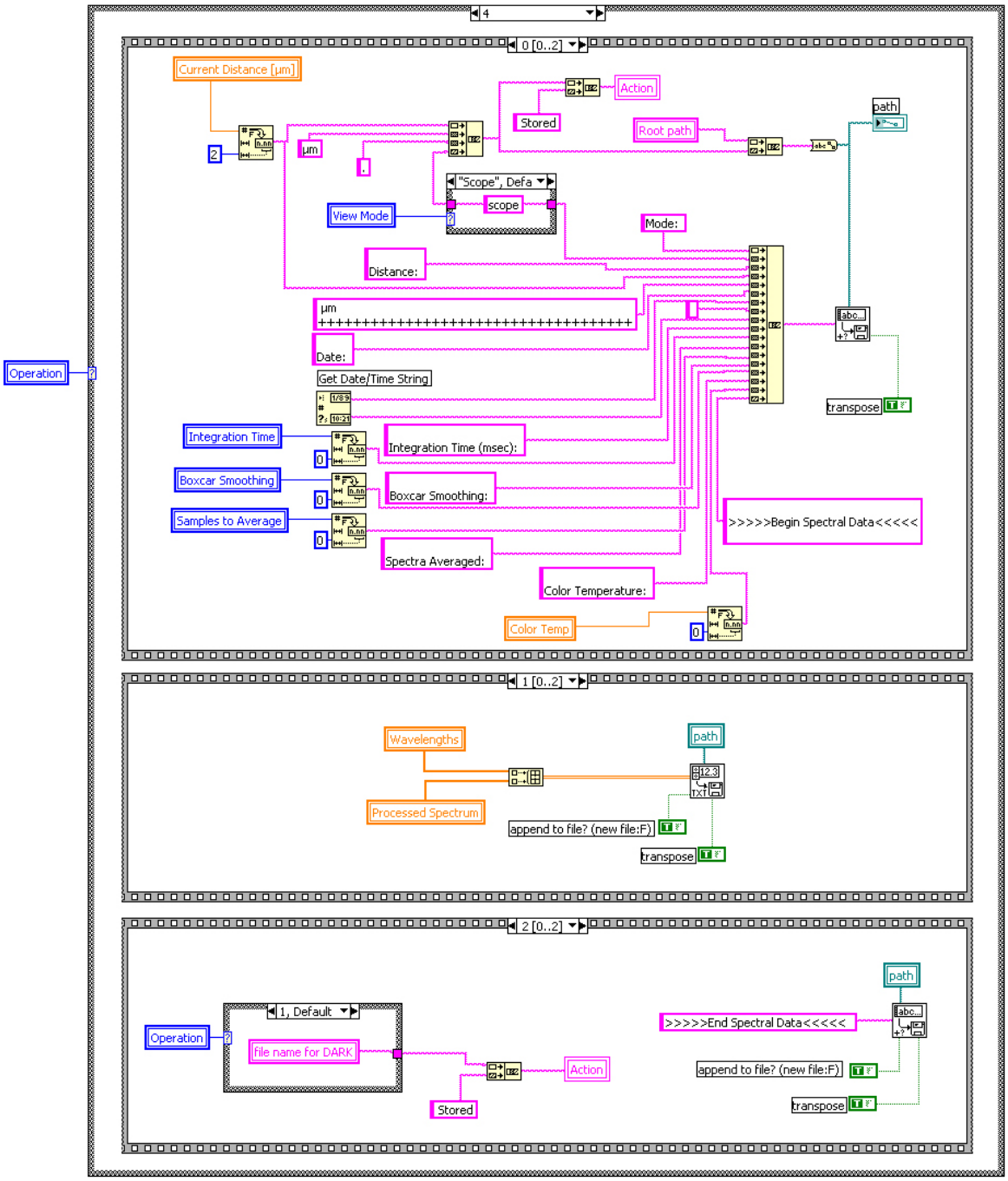


Figura E.9-b Almacenamiento del espectro y de la posición de la platina en archivo

Módulo G-2. Calibración del espectrofotómetro.

Mediante este módulo se almacena el espectro adquirido en las variables de calibración (*Master Dark* o *Master Reference*).

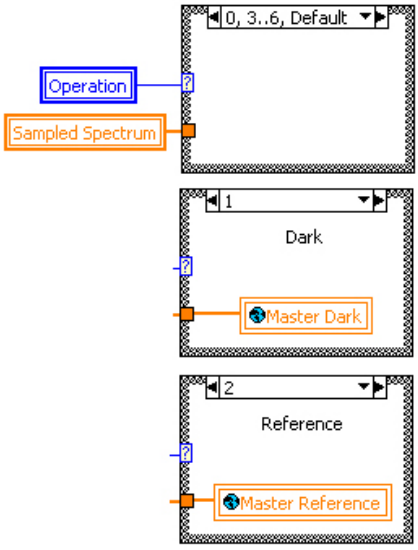


Figura E.10 Calibración del espectrofotómetro

Módulo G-3. Posicionamiento de la platina micrométrica lineal.

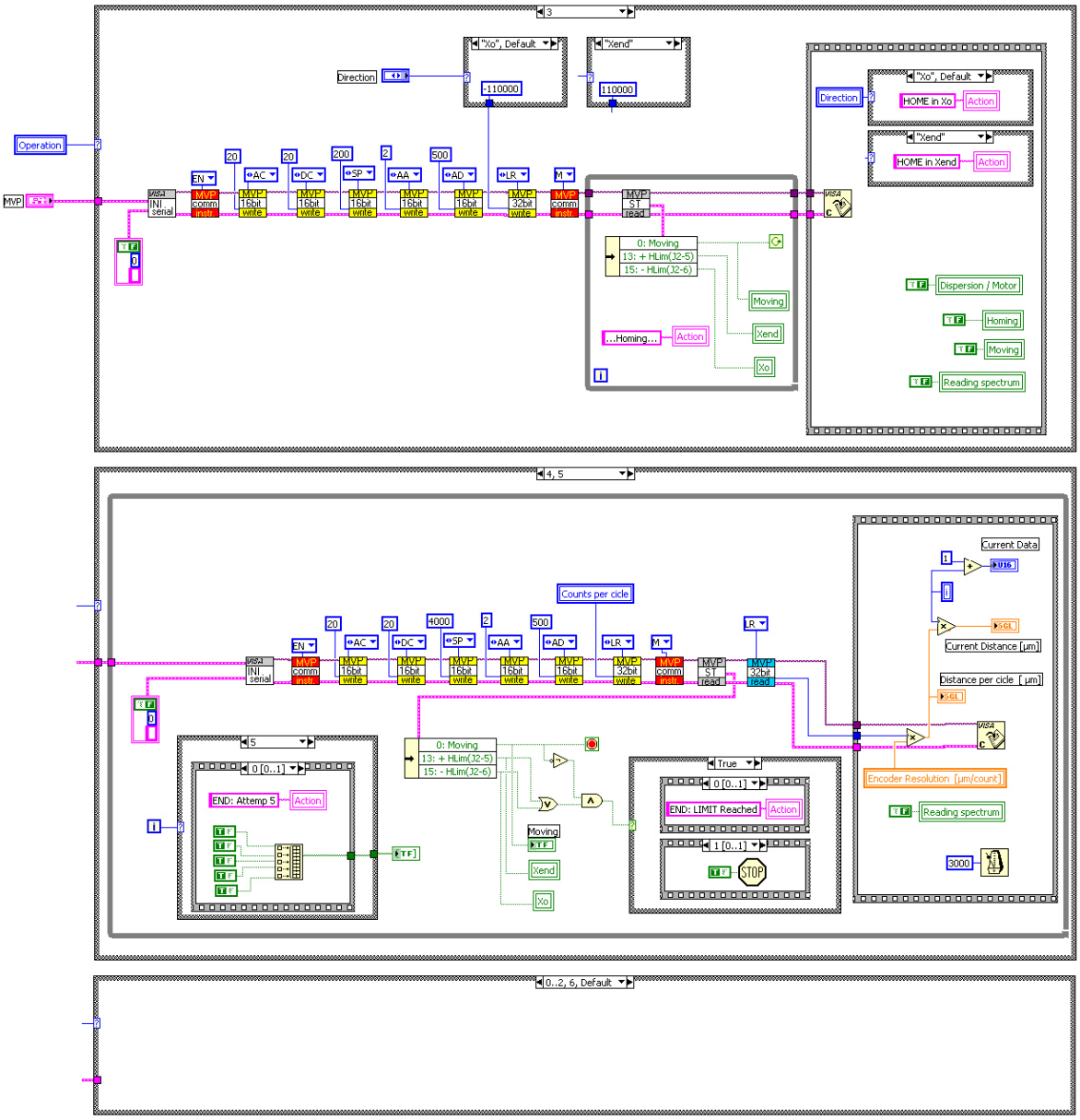


Figura E.11 Posicionamiento de la platina micrométrica linea