

Medición de la absorbancia óptica de soluciones acuosas mediante la instrumentación virtual y el control

Optical absorbance measurement of aqueous solutions using virtual instrumentation and control

Luis Vidal Salgado¹, Carlos Vargas Hernández^{2*}

Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia

levidals@unal.edu.co

cvargash@unal.edu.co

Resumen— Se presenta el diseño de un sistema de medición de absorbancia óptica para soluciones acuosas usando adquisición de datos, control e instrumentación virtual con el lenguaje gráfico LabVIEW. El software desarrollado permite el control en paralelo de la intensidad y longitud de onda de la luz aplicada a una solución acuosa translúcida y la medición de potencia óptica. El programa visualiza en tiempo real la posición de un servomotor y grafica los datos de potencia óptica como función de longitud de onda, se permite realizar medidas de medio ciclo y de ciclo completo para conocer la histéresis óptica, también se permite controlar el tiempo entre medidas para tener en cuenta fenómenos de relajación. El aplicativo genera reportes en archivos de texto. Los resultados obtenidos en soluciones buffer muestran una relación entre la absorción óptica y el pH que proyectan el desarrollo de un nuevo método no invasivo para la medición del pH.

Palabras clave— Instrumentación virtual, Adquisición de datos, control PID, medición de potencia óptica, soluciones acuosas, medición de pH

Abstract— It is presenting the design of a system of measuring optical absorbance, which is using in aqueous solutions using data acquisition, control and instrumentation virtual LabVIEW graphical language. The software developed allows parallel control of the intensity and wavelength of the light applied to a translucent aqueous solution and measuring optical power. The program displays in real time the position of a servomotor and graphic optical power data as a function of wavelength, it can measure the half-cycle and full cycle for knowing the optical hysteresis also lets you control the time between measurements to consider relaxation phenomena. The applicative generates reports in text files. The results obtained in buffer solutions show a relationship between the optical absorption and pH that projected the development of a new non-invasive method for measuring the pH.

Keywords —Virtual Instrumentation, Data Acquisition, PID control, optical power measurement, aqueous solutions, pH measurement

I. INTRODUCCIÓN

La instrumentación virtual presenta una nueva forma de desarrollar aplicaciones en el ámbito del control y la medición, permitiendo manejar los datos y todas las señales de una forma digital, en lugar del uso de hardware, especialmente en las etapas de control, comandos y visualización [1]. De este modo, el hardware se reduce a sensores, actuadores y acondicionamiento de las señales, y el resto del sistema de medición o de control se hace de forma digital a través de programación. En el sistema desarrollado se usan etapas de control PID [2], contadores y frecuencímetros completamente programáticos. Otra de las ventajas de la instrumentación virtual es la de tener digitalizadas todas las medidas lo que permite la fácil manipulación de los datos para su análisis matemático y estadístico, así como disponer de ellos de manera instantánea y en cualquier lugar a través de la red.

Las soluciones acuosas son mezclas homogéneas de sustancias en iguales o distintos estados de agregación en las que el solvente generalmente es agua [3]. Las soluciones acuosas son las más comunes en todo campo imaginable desde la medicina hasta la industria química y de alimentos, y sus propiedades más importantes son la concentración, temperatura y pH, y que pueden ser medidas por métodos ópticos. Dentro de las ventajas de utilizar métodos ópticos para obtener los parámetros de la soluciones, se encuentran: Es una técnica no invasiva, rápida respuesta a la perturbación, fácil adquisición de datos y control. Actualmente se desarrolla instrumentación y control alrededor de procesos químicos

relacionados con las técnicas para la obtención de productos de alta calidad y una de las dificultades radica en el control del pH asociado en algunas etapas del proceso donde se involucran reacciones acuosas. Estas dificultades están relacionadas con el uso de pHmetros invasivos debido al uso de puntas sensoras de tipo metálicas con tiempos de respuestas alrededor de los minutos, que producen contaminación y retrasos en los procesos.

La absorbancia es una medida de la radiación que absorbe una sustancia cuando sobre ésta incide las ondas electromagnéticas generalmente en la región visible de una determinada longitud de onda [4-5]. La absorbancia varía con la composición y la concentración de los elementos en una muestra, por lo que se emplea comúnmente en la química analítica para la caracterización de líquidos y gases. Cuando la medición de la absorbancia se hace a una longitud de onda específica la técnica es conocida como colorimetría, y si se usan todas las longitudes de onda del espectro visible o incluyendo el ultravioleta se le conoce como espectrofotometría [6].

El sistema desarrollado en este trabajo se encarga de la aplicación de luz monocromática en el espectro visible y la medición de la potencia óptica que absorbe la muestra para obtener el espectro de absorbancia.

La absorbancia A se puede calcular en función de las intensidades de la luz transmitida y recibida por la muestra, tal como se expresa en la ecuación 1. La absorbancia tiene una fuerte dependencia con la longitud de onda incidente que interacciona con la muestra. Esta interacción es débil o fuerte dependiendo de cómo es el acople de la radiación electromagnética con la estructura molecular del sistema en estudio. En los sistemas de medición comercial se emplea para relacionar la absorbancia con respecto a la intensidad emitida y detectada la siguiente ecuación:

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad [1]$$

Donde I_0 es la intensidad incidente sobre la solución e I_1 es la intensidad que sale de la solución y λ es la longitud de onda de la luz aplicada.

Cuando la luz interacciona con los materiales puede ocurrir los siguientes procesos: Reflexión (I_R), Absorción (I_A) y Transmisión (I_T), que se encuentran fundamentados en la conservación de la energía de tal forma que:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

Las configuraciones experimentales para medir los parámetros anteriores, dependen de la interacción de la muestra con la radiación electromagnética. Cuando una muestra es poco reflectiva es aconsejable utilizar la configuración de absorción

o transmisión óptica, de tal forma que el detector se ubica detrás de la muestra. Cuando la muestra es fuertemente reflectiva o de película delgada es aconsejable utilizar el detector del mismo lado del emisor de luz.

Para un sistema de medición Emisor-Muestra Detector, como el que se emplea en este trabajo, es de vital importancia considerar la intensidad de la radiación que llega al detector debido a que la respuesta de este depende de la intensidad sobre él. Una alta intensidad de radiación incidente sobre el detector produce saturación en la respuesta, y con el propósito de proteger el dispositivo optoelectrónico es necesario el empleo de filtros de densidad neutra o conocidos como filtros de densidad óptica, cuya finalidad es reducir la potencia de la luz incidente en una proporción igual para todas las longitudes de onda incidentes.

La Densidad óptica es la absorbancia por unidad de longitud que recorre la luz al atravesar la sustancia y se obtiene a partir de la ecuación 2 como sigue,

$$DO_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{l} = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I_1} \quad [2]$$

Donde l corresponde al espesor de la muestra.

La medición de estos parámetros sirve para identificar y determinar una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas, lo que hace de este método de medición uno de los más importantes para el análisis cuantitativo en laboratorios químicos.

Otro de los dispositivos de vital importancia en los sistemas de espectrometría óptica lo constituyen las rejillas de difracción, que funcionan como un prisma y su papel es la separación de la luz en sus respectivos colores o longitudes de onda. Existen rejillas de difracción por transmisión o por reflexión en nuestro caso se utilizarán las de reflexión por considerar que se ajustan al diseño empleado.

Las rejillas de difracción, son una sucesión de rendijas o líneas paralelas trazadas sobre la superficie de un vidrio o una superficie altamente reflectiva y en general con un trasfondo de material reflectante [7]. La función de una rejilla es la de separar la luz blanca que incide sobre ella en los diferentes colores del espectro visible. Cada color corresponde a una longitud de onda, las cuales varían entre 380 nm para el violeta y 750 nm para el rojo. Mediante estas rejillas se obtienen varios órdenes de difracción del espectro visible, donde cada orden contiene los colores del rojo al violeta pero de menor intensidad a medida que el orden incrementa. La longitud de onda obtenida depende de los ángulos de incidencia (i) y reflexión (θ) de la luz, ambos medidos desde la normal a la superficie. La ecuación 3 muestra la relación existente entre la longitud de onda de la luz y los ángulos mencionados anteriormente,

$$m\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \quad [3]$$

Donde λ es la longitud de onda, d es la separación entre rendijas y m es el orden de difracción ($m=0,1,2,\dots$). Esta ecuación se usa en el proceso de calibración para obtener la longitud de onda a partir de los ángulos. La Resolución de una rejilla de difracción se puede determinar mediante:

$$R = m \times N$$

Donde m es el orden del espectro 0, 1, 2, 3,.....; N es la densidad de líneas por unidad de longitud.

II. METODOLOGÍA

Las longitudes de onda del espectro visible se separan usando una rejilla de difracción de 600 L/mm, que descompone la luz blanca en los diferentes colores. La luz blanca proviene de una bombilla alógena AC de 50W. Un diagrama de bloques del sistema se ilustra en la figura 1.

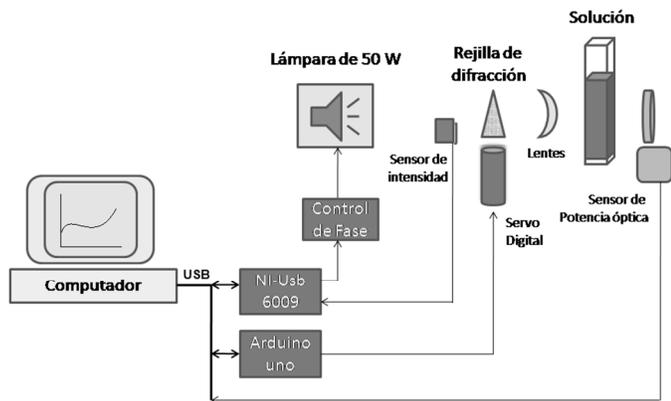


Figura 1. Diagrama de bloques del sistema para medir absorbancia óptica

Hay dos aplicativos encargados de gobernar el sistema y ambos se ejecutan en paralelo para realizar las medidas. El primero de ellos cuya interfaz de usuario se presenta en la figura 2, es el encargado del control de la potencia óptica que entrega la bombilla halógena.

Por medio de la perilla se puede ingresar el valor deseado de potencia óptica, que corresponderá al set point para el control PID, el usuario podrá sintonizar la respuesta del sistema

ingresando diferentes valores para las constantes de control proporcional, integral y derivativo. Los límites superior e inferior también son seleccionables por el usuario pero están limitados a 250mW que es el máximo que entrega la bombilla para una distancia estándar de 15 cm que hace parte del diseño del sistema. En el graficador la línea roja corresponde al set point y la línea blanca es la potencia óptica medida por el sensor.

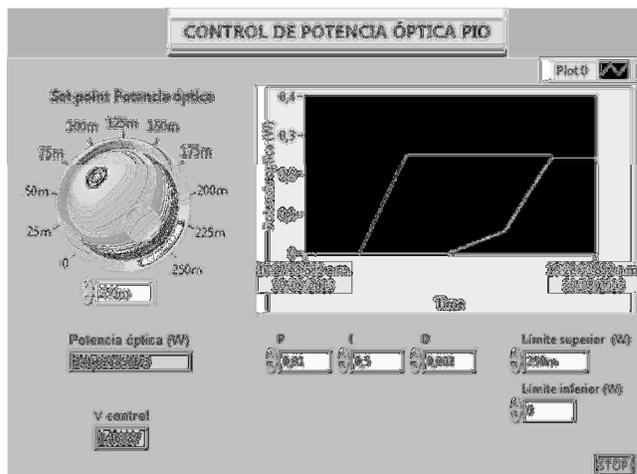


Figura 2. Interfaz de usuario del aplicativo para el control de potencia óptica

Las lecturas de potencia óptica también son visualizadas en forma numérica en un display. En otro indicador numérico se presenta el voltaje de control que se encuentra en el rango 0 - 5V y es proporcionado por una tarjeta de adquisición de datos NI-USB6009, esta tarjeta también es la encargada de la lectura del voltaje proveniente del sensor. La medida del sensor es llevada a potencia óptica por medio de una ecuación obtenida por calibración. Esta etapa también incluye un circuito de control de fase que por medio del voltaje de control proveniente de la tarjeta, dosifica la energía AC suministrada a la bombilla. Una de las ventanas del código gráfico del aplicativo se ilustra en la figura 3.

El aplicativo entrega reportes de las señales de set point y potencia óptica en archivos txt donde se agregan datos de fecha y hora de la medición.

El segundo aplicativo se encarga de la medición de la potencia óptica como una función del ángulo de la rejilla, este último se lleva a longitud de onda tras un procedimiento de calibración. El espectro de absorbancia se obtiene de los datos de potencia emitida y transmitida y la longitud de onda. La interfaz de usuario del aplicativo se muestra en la figura 4.

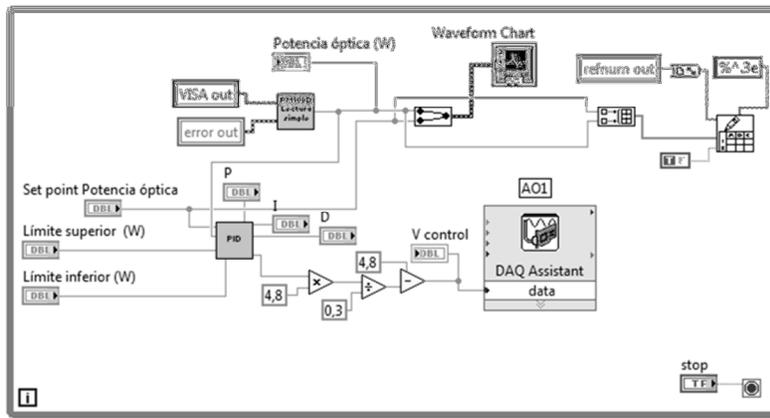


Figura 3. Diagrama de flujo del aplicativo para el control de potencia óptica

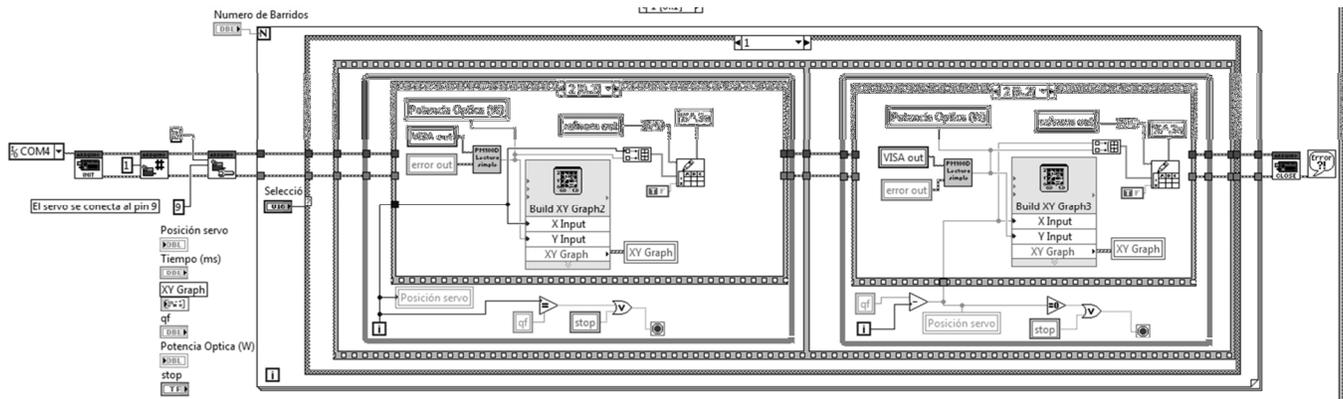


Figura 5. Código gráfico del aplicativo para medición de absorbancia óptica

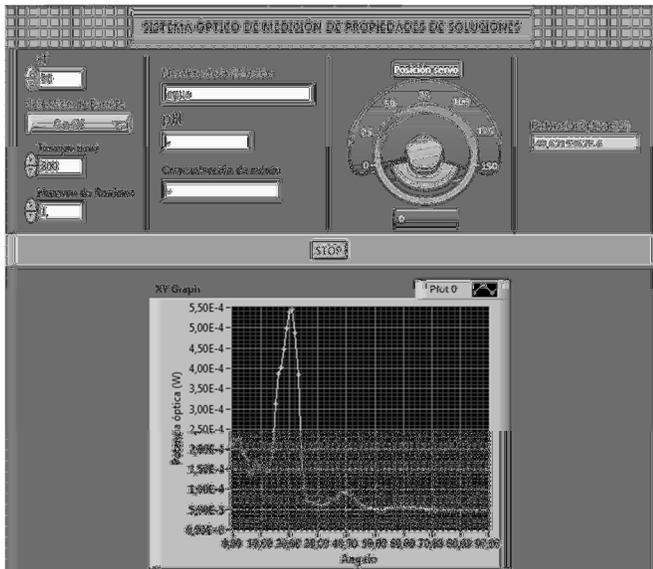


Figura 4. Interfaz de usuario del aplicativo para medición de absorbancia óptica

En esta interfaz de usuario se pueden ingresar valores para el ángulo final, tiempo entre medidas, numero de barridos, nombre de la solución, pH de la solución y concentración

de soluto, tiene la posibilidad de seleccionarse el tipo de barrido entre dos opciones, una desde 0° hasta θ_f o el ciclo completo incluyendo θ_f a 0° , por otra parte se visualizan la posición de la rejilla en grados, la potencia óptica en un display y una gráfica de potencia óptica vs ángulo. Una de las secuencias del código gráfico del aplicativo se muestra en la figura 5.

Un servomotor se encarga de hacer girar la rejilla. El control del servomotor se hace por PWM a través de la tarjeta Arduino uno, la potencia óptica se lee con un medidor Thorlab P100D basado en fotodiodo y capaz de medir potencia óptica en el rango 500nW a 500mW.

III. RESULTADOS

Se hicieron pruebas del control de intensidad lumínica para determinar las constantes de control encontrando una respuesta donde se eliminó el sobreimpulso y se obtuvo un tiempo de establecimiento corto de $t=3.5$ s con las constantes $P=0.1$, $I=0.5$ y $D=0.001$ para un set point de full escala. En la figura 6 se puede observar la respuesta para un escalón de 250mW. El tiempo de establecimiento se

considera muy adecuado ya que el sistema tarda 0.67s en actualizarse, para cambios menores en el set point se obtuvieron tiempos de establecimientos tan cortos como 1.8 segundos, lo que garantiza la estabilidad necesaria para las etapas posteriores de monocromado de la luz y medición de potencia óptica.

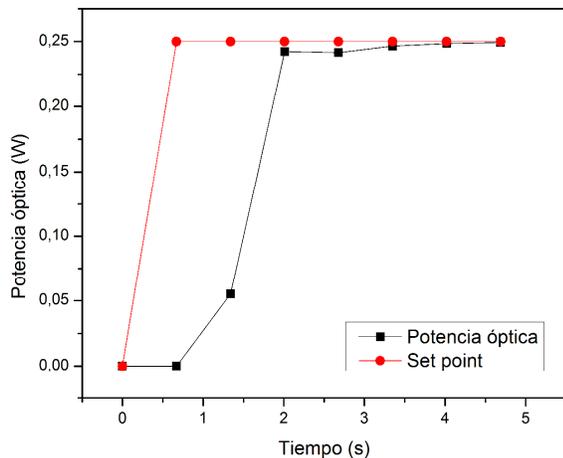


Figura 6. Respuesta del sistema de control de intensidad lumínica

Se realizó la medición de potencia óptica transmitida en dos buffers uno ácido y uno básico para determinar el cambio en absorbancia, este cambio se aprecia en la figura 7. La potencia transmitida para ambas soluciones presentó un pico cerca de los 525 nm, pero el buffer de pH menor presentó una mayor absorbancia.

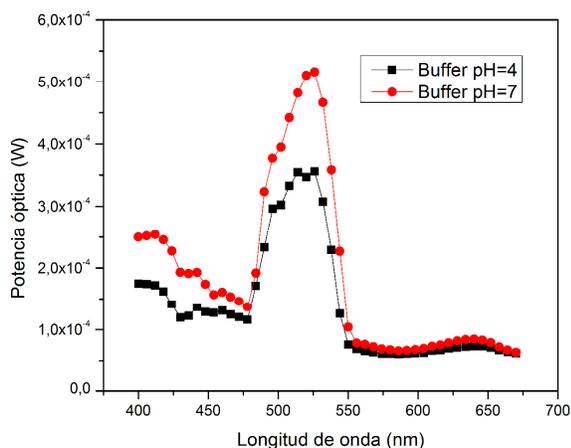


Figura 7. Espectro de transmisión de potencia óptica para dos soluciones buffers

IV CONCLUSIONES

Se diseñó e implementó con el uso de la instrumentación virtual un sistema óptico para la medición de la absorbancia óptica. El sistema mostró un desempeño

adecuado de acuerdo a los PID utilizados y permite ser usado para la determinación de los pH en soluciones acuosas dentro de los límites de desempeño de los buffer empleados.

REFERENCIAS

- [1]. J. Jerome. *Virtual Instrumentation in LabVIEW*. India: PHI, 2010, p 12.
- [2]. A. Datta, M.T. Ho, S. P. Bhattacharyya. *Structure and Synthesis of PID Controllers*, USA: Springer, 2000, p 6
- [3]. F. J. Trujillo. *Soluciones Acuosas: Teoría y aplicaciones*, Colombia: Editorial Universidad de Medellín, 2004, p 45.
- [4]. H. F. Walton, J. Reyes. *Análisis químico e instrumental moderno*, España: Reverte, 1983, p.147.
- [5]. D. A. Skoog, S. R. Crouch, F. J. Holler. *Principios de análisis instrumental*, Méjico: Cengage, 2008, p. 336.
- [6]. E. D. Olsen. *Métodos ópticos de Análisis*, España: Reverte, 1990, p87,113.
- [7]. F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti. *Introduction to optics*, USA: Prentice Hall, 1987, p 45-48.
- [8]. W. Yao, X. Liu, R. H. Byrne, "Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: Assessment and remedies", *Marine Chemistry*, 107, pg 167-172, 2007.
- [9]. A. Ghanadzadeh, A. Zeini, A. Kashef, M. Moghadam, "Concentration effect on the absorption spectra of oxazine1 and methylene blue in aqueous and alcoholic solutions", *Journal of Molecular Liquids*, 138, pg 100-106, 2008.
- [10]. N. M. Dimitrijevic, K. Takahashi, C. D. Jonah, "Visible absorption spectra of crystal violet in supercritical ethane-methanol solution", *Journal of Supercritical Fluids*, 24, pg 153-159, 2002.
- [11]. Z. Yermiyahu, I. Lapides, S. Yariv, "Thermovisible-absorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex", *Applied Clay Science*, 37, pg 1-11, 2007.
- [12]. W. Liu, A. Migdisov, A. Williams-Jones, "The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV-Visible spectroscopic experiments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94, pg 276-290, 2012.