



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

1 8 0 3

Caracterización de una fuente de luz no
ionizante para la medición de
concentración de Hg mediante
espectrometría de absorción atómica

Jhon Anderson Lopera Cortés

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Electrónica y
Telecomunicaciones
Medellín-Antioquia
2019

Caracterización de una fuente de luz no ionizante para la medición de concentración de Hg mediante espectrometría de absorción atómica

Jhon Anderson Lopera Cortés

Trabajo de grado presentado para optar por el título de:
Ingeniero de Telecomunicaciones.

Asesor:
Dra. Ana María Cárdenas Soto

Línea de investigación:
Óptica y Fotónica
Grupo de investigación en Telecomunicaciones Aplicadas
GITA

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Electrónica y
Telecomunicaciones
Medellín-Antioquia
2019

Agradecimientos

La primera persona a la que quisiera agradecerle es al profesor Edgar Rueda del Instituto de Física de la Universidad de Antioquia. Sin su ayuda y excelente disposición para resolver nuestras dudas, prestarnos un espacio de trabajo y el equipo necesario para los experimentos, hubiera sido bastante difícil llevar a cabo la investigación propuesta en este trabajo de grado.

Agradezco también al laboratorio de estudios ambientales de la Universidad de Antioquia y a la profesora Olga, por facilitarnos las muestras con mercurio que fueron necesarias para realizar los experimentos propuestos.

A mi amigo y compañero de carrera Daniel Ramírez, por su infinita paciencia y gran disposición para ayudarme con la fabricación de las piezas y estructuras necesarias para implementar gran parte de los esquemas experimentales necesarios para desarrollar este trabajo de grado.

Un agradecimiento muy especial al profesor Juan Diego Zapata, sus ganas de enseñarme y su vasto conocimiento, fueron una ayuda demasiado importante para establecer las bases teóricas y experimentales que fueron necesarias durante la investigación llevada a cabo.

A mi asesora Ana María Cárdenas, Por orientarme durante todo el proceso del trabajo de grado, por su disposición a aprender sobre nuevos temas, por su perseverancia ante las circunstancias inesperadas durante el proceso de aprendizaje y experimentación, y especialmente por los consejos que seguro de mucha utilidad en mi formación académica, profesional y personal.

Resumen

Las crecientes alertas de productos alimenticios contaminados con mercurio (Hg), y los riesgos para la salud que implica su consumo cuando se sobrepasan concentraciones por encima del límite permitido (1mg/kg), han motivado al gobierno colombiano a firmar el convenio de Minamata sobre el mercurio (marzo 13-2018). Al firmar este convenio Colombia se obliga a suspender el uso Hg en cualquier proceso a nivel industrial, además de promover la investigación de técnicas de medición y cuantificación que estén libres de mercurio, ya sea modificando las actuales o creando nuevas. En este trabajo de grado se propone analizar métodos para obtener fuentes de luz con longitud de onda adecuada para realizar una medida absorción atómica de Hg, implementar uno de estos métodos, realizar la debida caracterización de la fuente de luz obtenida y analizar su desempeño en la medición de estándares de mercurio. Las fuentes de luz estudiadas deben cumplir con 2 condiciones: (1) estar fuera de la región ionizante del espectro electromagnético (se quiere evitar el uso de fuentes de luz que representen un peligro para la salud del usuario), (2) que no se utilice Hg en ninguna parte del proceso de generación de la luz.

Los resultados obtenidos muestran que utilizar luz blanca junto con un dispositivo monocromador es la opción de menor costo que cumple con las 2 condiciones impuestas. El límite de detección al usar una fuente de banda estrecha alrededor de 436 nm o 546 nm es de 10 ppm cuando se utiliza Hg disuelto en ácido nítrico como muestra de análisis. Así mismo se utilizó una fuente en 408 nm, resultando ser la longitud de onda donde se tuvo mayor absorción para Hg en una solución acuosa, alcanzado absorciones del 30% en concentraciones de 10 ppm. Se usó un espectrofotómetro para la detección de los espectros.

Se desarrolló un algoritmo para diferentes sensores ópticos basados en el microcontrolador Arduino, y se realizaron pruebas de absorción en 436nm y 546 nm (líneas espectrales de mayor interés). Los resultados mostraron que la resolución de estos no es suficiente para medir absorciones inferiores al 5%.

Tabla de contenido

1	Descripción del proyecto.....	10
1.1	Motivación y contexto	10
1.2	Objetivo general.....	13
1.3	Objetivos Específicos.....	13
1.4	Estado del arte.....	14
1.4.1	Métodos para cuantificar Hg	14
1.4.2	Espectro de absorción del Hg	15
1.5	Metodología.....	16
	REFERENCIAS.....	18
2	Marco Teórico.....	19
2.1	Espectrometría de absorción atómica. Generalidades.....	19
2.2	Absorción atómica	20
2.2.1	Átomo de Bohr	20
2.2.2	Emisión espontánea	22
2.2.3	Absorción.....	23
2.3	Ley de Beer-Lambert	24
2.4	Monocromador.....	26
2.4.1	Monocromador Czerny-Turner y sus componentes.....	27
2.5	Generación de segundo armónico como alternativa al uso de sistema monocromador	34
2.5.1	Linealidades y no linealidades.....	34
2.5.2	Generación de segundo armónico.....	36
2.5.3	Eficiencia de conversión.....	37
2.5.4	¿Es viable usar SHG para generar fuente de luz?	43
	REFERENCIAS.....	44
3	Implementación del prototipo del sensor para pruebas de absorción de Hg	48
3.1	Diseño del monocromador.....	48
3.1.1	Cálculos	48
	REFERENCIAS.....	55
4	Experimento y análisis de resultados	56
4.1	Elementos para el montaje experimental	56
4.1.1	Características de los elementos	56
4.1.2	Ubicación de cada elemento en el montaje del monocromador	58
4.2	Montaje experimental del prototipo para pruebas de absorción	59

4.3	Espectros de las fuentes de luz.....	60
4.3.1	Espectros a la entrada y salida del monocromador.....	60
4.3.2	Otras fuentes para análisis de absorción (sin monocromador)	63
4.4	Pruebas de absorción.....	64
4.4.1	Pruebas con el monocromador.....	64
4.5	Pruebas de absorción con otras fuentes (sin monocromador).....	67
4.6	Sensor para Arduino 1	69
4.6.1	Códigos implementados	70
5	Conclusiones y recomendaciones.....	76

Tabla de ilustraciones

Figura 1.1 Esquema general de un proceso de análisis de Hg en pescado por espectrometría de absorción	15
Figura 1.2. Intensidad relativa de absorción vs longitud en una lámpara de Hg (gas)	16
Figura 2.1. Esquema general del funcionamiento de ASS	19
Figura 2.2. Proceso de emisión espontánea	22
Figura 2.3. Proceso de absorción atómica.	23
Figura 2.4. Absorción de intensidad debido a la presencia de partículas que absorben en la longitud de onda del haz de los rayos de luz.	24
Figura 2.5. Absorción de intensidad debido a la presencia de partículas que absorben en la longitud de onda del haz de los rayos de luz.	26
Figura 2.6. Rendija simple como fuente de radiación no puntual.	27
Figura 2.7. Espejo cóncavo como colimador.	27
Figura 2.8. Espejo esférico cóncavo.	28
Figura 2.9. Red de difracción escalonada.	29
Figura 2.10. Separación espacial de las componentes espectrales de una luz policromática.	31
Figura 2.11. Espejo focal esférico.	32
Figura 2.12. Rendija simple ubicada en el plano focal del espejo esférico.	33
Figura 2.13. Ancho de la rendija de salida en función de la longitud de onda para diferentes anchos espectrales.	34
Figura 2.14. Generación de segundo armónico.	36
Figura 2.15. Esquema de campos ópticos de SHG en fase.	39
Figura 2.16. Perfil de intensidad gaussiano (simulación con Matlab).	40
Figura 3.1. Posición angular a la salida de la red de difracción en función del ángulo de incidencia para diferentes longitudes de onda.	50
Figura 3.2. Esquema monocromador.	50

Figura 3.3. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda.	53
Figura 3.4. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda.	55
Figura 4.1. Esquema monocromador.	58
Figura 4.2. Modelo tridimensional del prototipo del sensor de Hg.	59
Figura 4.3. Imágenes reales del montaje del prototipo para pruebas de absorción.	60
Figura 4.4. Espectro de la fuente de entrada del monocromador.	61
Figura 4.5. Espectro a la salida del monocromador.	61
Figura 4.6. Espectro a la salida del monocromador. Luz Blanca a la entrada	62
Figura 4.7. Fuente para calibración del espectrofotómetro. Laser HeNe Uniphase.	62
Figura 4.8. Espectro Laser semiconductor GaN. Fabricado por RPMC.	63
Figura 4.9. Espectro Apuntador violeta/azul. Laser JBL4006.	63
Figura 4.10. Pruebas de absorción para una concentración de Hg de 1 ppm.	65
Figura 4.11. Pruebas de absorción para una concentración de Hg de 10 ppm.	66
Figura 4.12. Pruebas de absorción para diferentes concentraciones. Laser RPMC.	67
Figura 4.13. Pruebas de absorción para diferentes concentraciones.	68
Figura 4.14. Absorción vs. Concentración.	68

Lista de tablas

Tabla 1.1. Niveles máximos de Hg adoptados por algunos organismos internacionales.	12
Tabla 1.2. Métodos de detección usados frecuentemente y sus límites de detección.....	14
Tabla 3.1. Posición angular a la salida de la red de difracción (longitud de onda 404.6 nm).....	48
Tabla 3.2. Posición angular a la salida de la red de difracción (Longitud de onda 435.8 nm).....	49
Tabla 3.3. Posición angular a la salida de la red de difracción (Longitud de onda 546.1 nm).....	49
Tabla 3.4. Ángulo de escaneo dividido 2 para diferentes valores del ángulo de desviación y longitud de onda	51
Tabla 3.5. Ángulo de escaneo dividido 2 para diferentes valores del ángulo de desviación	52
Tabla 3.6. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda en función del Ángulo de incidencia	54
Tabla 4.1. Elementos para la construcción del prototipo.....	56
Tabla 4.2. Posición angular y lineal de los diferentes elementos del monocromador.....	58
Tabla 4.3. Valores de porcentaje de absorción y absorbancia en función de la concentración.....	68

Capítulo 1

1 Descripción del proyecto

1.1 Motivación y contexto

La contaminación por mercurio se ha convertido en un tema de gran impacto ambiental, no solo por su presencia en el aire en zonas cercanas a algunas industrias o por la contaminación en ríos en regiones de explotación minera, sino por las implicaciones que trae en la vida acuática que eventualmente será el alimento de muchas personas.

En agosto de 2017, el periódico El Colombiano¹ informó que el Invima dio una alerta sobre 2 lotes (3270 latas) de atún Vam Camp's dispuestos para el consumo, que habían sobrepasados los límites de mercurio establecidos por resolución 148 de 2007, esto es, 1 mg de mercurio por cada kg de atún. Adicionalmente, se informó que es la segunda vez que el Invima encuentra una infracción a la norma por parte de la misma empresa, ya que en octubre del 2016 tuvieron que retirar un lote de atún que sobrepasaba la concentración máxima permitida.

El mercurio (Hg) aunque puede ser lanzado al aire por actividad volcánica, en su mayoría es producto de actividades humanas como quema de residuos industriales, amalgamado del oro y fabricación de cemento. Debido a que su punto de ebullición es bajo (360 °C aproximadamente), el Hg es fácilmente convertido en vapor, lo que le permite transportarse por la atmósfera hasta precipitarse en ríos y mares, donde puede tener un gran impacto en la vida humana, ya que los peces y otras formas de vida acuática poseen la capacidad de transformar el mercurio inorgánico en orgánico (metilmercurio) y almacenarlo en sus tejidos a lo largo de su vida mientras consumen alimentos que se encuentren contaminadas con Hg. Este proceso se conoce como bioacumulación y trae como consecuencia un problema aún mayor: la biomagnificación, que consiste en el incremento de las cantidades de Hg a medida que se escala en la cadena trófica, es decir, si un pez se alimenta de otras formas de vida, por ejemplo, otros peces que se encuentren contaminados con Hg, dicho pez almacenará todo el Hg que sus presas consumieron a lo largo de su vida, lo cual puede incrementar de forma considerable la concentración de Hg presente en un único pez, llegando así a concentraciones que pueden ser peligrosas para el consumidor final [1].

La detección de Hg en pescado es un importante tema de estudio debido a la facilidad con la que estos pueden contaminarse y al peligro que representa el Hg para las personas, incluso en concentraciones relativamente bajas (1 mg/kg según la ley 148 de 2007), ya que una vez en el organismo puede deprimir mecanismos enzimáticos que interfieren con el metabolismo y algunas funciones celulares. El Hg se distribuye en los diversos órganos de forma selectiva dependiendo de la cantidad, el grado de oxidación y la forma (elemental, orgánico o inorgánico). Por ejemplo, la forma orgánica tiende a distribuirse en órganos que son ricos en lípidos (es liposoluble), tales como el cerebro, el hígado, los riñones y el tejido adiposo. Además, tiene la capacidad de atravesar barreras biológicas, como la placenta y la barrera hematoencefálica, afectando la formación del feto, el

¹ Tomado de: <http://www.elcolombiano.com/colombia/salud/efectos-en-la-salud-de-consumir-atun-contaminado-por-mercurio-AN7168389>

sistema nervioso, e incluso causar alteraciones morfológicas en el cerebro [2]. También puede producir problemas auditivos, visuales, de habla, parálisis e incluso la muerte en pocas semanas luego de que aparecen los síntomas. Además, una vez ingerido, el tiempo de vida medio del Hg en un cuerpo adulto es de 60 a 70 días [3,4]. De aquí el interés de analizar el pescado que consumimos, principalmente proveniente de lugares donde se sabe hay extracción minera, por los altos riesgos de su contaminación con mercurio.

Algunos organismos internacionales han dedicado esfuerzos a regular y estandarizar los niveles máximos de concentración Hg que deberían tener diferentes tipos de pescados para que puedan ser consumidos sin generar ningún problema en la salud, los cuales de una forma muy general varían entre 0.5 mg/kg y 1 mg/kg dependiendo del estándar [3].

Existen muchas técnicas que permiten determinar la concentración de Hg incluso en muestras orgánicas, el problema con algunas de ellas es que requieren una preparación de la muestra previa a las medidas (que puede tomar mucho tiempo) y que los dispositivos finales, aunque pueden detectar concentraciones muy pequeñas, son tan robustos que se vuelven costosos y no portables [3,4,5].

Los métodos de detección y cuantificación de Hg más simples que existen son los que basan en técnicas espectrométricas. Una de las más comunes y simples es la espectrometría de absorción atómica (ASS); que mide la concentración de un material basado en la cantidad de luz que absorbe en una determinada longitud de onda. En el caso particular del Hg, la longitud de onda que se usa suele ser 253.7 nm (región Ultravioleta -UV del espectro electromagnético), esto se debe a que en esa longitud de onda el Hg absorbe fuertemente (si la absorción es fuerte se pueden medir concentraciones más pequeñas) [2, 6, 7].

Sin embargo, hay dos motivaciones que justifican un análisis de fuentes de emisión fuera de la región del UV.

La primera está relacionada con un tratado mundial conocido como el convenio de Minamata sobre el mercurio, al cual se vinculó Colombia el 23 de marzo de 2018 ², y cuyo objetivo es proteger la salud humana y el medio ambiente de los efectos adversos del mercurio. Vincularse a este tratado fortalece y complementa las políticas públicas colombianas, como la ley 1658 de 2013 (o ley del mercurio), que en principio tiene el mismo objetivo que el convenio; reducir la contaminación por Hg. Tanto la ley 1658 como el convenio de Minamata coinciden en varios puntos que son el principal motivo para realizar esta investigación; La mejora en las técnicas de análisis y monitoreo de Hg en diferentes matrices ambientales, y la prohibición del uso de mercurio en todo proceso industrial en un plazo no mayor a 10 años. En esta prohibición están contemplados todos aquellos dispositivos, productos y técnicas que usen Hg. [8,9,10]. Entre algunos de estos productos, incluidos en la parte I del anexo A del convenio, se encuentran:

- Lámparas fluorescentes con un contenido de mercurio superior a 5 mg por lámpara; fósforo en halofosfato de M 40 vatios con un contenido de mercurio superior a 10 mg por lámpara.
- Lámparas de vapor de mercurio a alta presión (HPMV) para usos generales de iluminación.

²Noticia oficial disponible en :<http://www.wwf.org.co/?uNewsID=325172>

- Lámparas fluorescentes de cátodo frío y lámparas fluorescentes de electrodo externo (CCFL y EEFL) para pantallas electrónicas, contenido máximo según la longitud de onda, el contenido máximo de mercurio es de a 13 mg por lámpara.
- Aparatos de medición no electrónicos, a excepción de los aparatos de medición no electrónicos instalados en equipo de gran escala o los utilizados para mediciones de alta precisión, cuando no haya disponible ninguna alternativa adecuada sin mercurio: barómetros; higrómetros; manómetros; termómetros; esfigmomanómetros.

La lista actual de exclusiones del Anexo A del Convenio incluye: Productos para investigación, calibración de instrumentos, para su uso como patrón de referencia³.

Esto significa que será necesario innovar en el campo del análisis de Hg; particularmente en las técnicas espectrométricas que se usan para medir la concentración de este metal, ya que estas suelen usar lámparas de Hg para obtener la longitud de onda usada generalmente en dicho análisis [7,11,12].

La segunda razón consiste en evitar el uso de fuentes de luz ionizantes en las técnicas espectrométricas usadas para cuantificar Hg (como las lámparas de Hg que emiten en UV), ya que estas se consideran un riesgo para la salud del usuario, sobre todo si se piensa en la posibilidad de fabricar un dispositivo que no requiera mano de obra calificada, ni equipos de seguridad para realizar un análisis de Hg.

El objetivo de este trabajo de grado es estudiar y caracterizar fuentes de luz a una longitud de onda no UV que permita realizar un análisis espectrométrico de concentración de Hg. Con esta caracterización se desea determinar el límite de detección al usar una fuente de luz con dicha longitud de onda y analizar si es posible fabricar un dispositivo (del menor costo posible, con miras a un uso doméstico) que pueda cuantificar como mínimo, los valores de concentración máxima permitidos por los organismos reguladores que se citan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Niveles máximos de Hg adoptados por algunos organismos internacionales [3].

Organización	Tipo de pescado	Hg total (mg/kg)	Hg orgánico (mg/kg)
Comisión EU	Peces no carnívoros y crustáceos		0.5
	Peces carnívoros		1
Codex Alimentarius	Peces no carnívoros y crustáceos		0.5
	Peces carnívoros		1

3

http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/publications/informe_Minamata_LAC_ES_FI_NAL.pdf

US FDA	Pescados, mariscos, crustáceos y otra comida acuática		1
China	Peces no carnívoros y crustáceos		0.5
	Peces carnívoros		1
Japón	Todos los peces, mariscos y productos acuáticos	0.4	0.3
Australia	Peces no carnívoros, crustáceos y moluscos	0.5	
	Peces carnívoros	1	
Canadá	Peces no carnívoros crustáceos y moluscos	0.5	
	Peces carnívoros	1	

Se estudiarán diversas formas de obtener fuentes de luz con la longitud de onda que mejor se adapte a la técnica espectrométrica de interés y se analizará cuál de estas presenta una mejor relación costo-beneficio en función del objetivo principal; detectar la concentración máxima que permiten los estándares citados en la tabla 1 al menor costo posible, es decir, se desea saber que tanto se puede sacrificar la sensibilidad de las medidas para reducir los costos. Como es indispensable incluir el sensor para determinar si es posible garantizar que la nueva longitud de onda permita medir estos valores de concentración (lo cual también depende de la resolución de los sensores que se usen), el alcance del presente trabajo se limita a caracterizar la fuente en función de la absorción de luz, con la proyección de hacer un segundo estudio futuro que incluya los sensores

1.2 Objetivo general

Caracterizar una fuente de luz no ionizante que sirva para realizar medidas de concentración de Hg, en muestras líquidas o gaseosas, a partir de una técnica de espectrometría de absorción.

1.3 Objetivos Específicos

Evaluar la fiabilidad del uso de fuentes no ionizantes como alternativa a las fuentes UV (253.7 nm) que se utilizan normalmente en ASS.

Probar diferentes sensores de luz implementados para la tarjeta microcontroladora Arduino, y determinar si su sensibilidad es suficiente como para determinar un cambio intensidad de luz debido a la absorción por partículas de mercurio.

Obtener la constante de absorción del Hg para la longitud de onda empleada y trazar basados en esta, la curva de absorbancia vs. concentración de Hg.

Programar un algoritmo que procese los valores de intensidad obtenidos por el sensor de luz, y basado en éstos calcule la concentración de Hg en una muestra, para su posterior envío a una base de datos en la nube.

1.4 Estado del arte

1.4.1 Métodos para cuantificar Hg

Existen diversos métodos para la detección de Hg total o de metilmercurio (tabla 2), los cuales, de forma muy general, difieren en la complejidad del dispositivo, el costo, el límite de detección, el tiempo de análisis y la necesidad de realizar una preparación previa de la muestra antes de las medidas. El criterio de elección de un método u otro depende de la cantidad de mercurio que se quiera medir y del estado de la muestra que se esté tratando, es decir, si se harán mediciones sobre gases, sólidos o líquidos.

Tabla 1.2. Métodos de detección usados frecuentemente y sus límites de detección [11].

Método	Límite de detección para Hg total
Método colorimétrico de ditizona	0,01-0,1 mg/g
Espectrometría de absorción atómica - horno de grafito (GF AAS)	1 ng/g, 0,01-1 ng/g, 0,001-0,01 ng/g
Radioquímica (RNAA)	0,01-1 ng/g
Análisis por activación neutrónica-instrumental (INAA) Radioquímica (RNAA)	1-10 ng/g
Cromatografía gaseosa - detector de captura electrónica	0,01-0,05 ng/g
Detector de emisión atómica	~ 0,05 ng/g
Espectrometría de masas	0,1 ng/g
Cromatografía líquida de alta eficiencia - detector de UV	1 ng/mL
CVAAS (Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy)	0,5 ng/mL
CVAFS (Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy)	0,08 ng/mL
Electroquímico	0,1-1 ng/mL
Plasma acoplado inductivamente-espectrometría masas (ICP MS)	0,01 ng/mL
Espectrometría de emisión atómica (ICP AES)	2 ng/mL
Espectrometría foto-acústica	0,05 ng
Fluorescencia de rayos X	5 ng/g - 1 mg/g
Métodos electroquímicos	0,1-1 mg/g

Dentro de los métodos de análisis de Hg citados en la tabla 2, los de principal interés son los que se basan en técnicas espectrométricas, tales como: la espectrometría de absorción

atómica de vapor frío (CV AAS), espectrometría de fluorescencia atómica (CV AFS) con vapor frío, espectrometría de masas (ICP-MS) con plasma acoplado inductivamente [11].

El método más usado, entre las técnicas espectrométricas, es la espectrometría de absorción atómica con vapor frío y esto se debe a que puede cuantificar cantidades de Hg muy pequeñas. La desventaja de este método es que su tiempo de análisis es grande, y esto se debe en parte, a que es necesario un pre-procesado de la muestra (digestión) para convertir todas las formas de Hg presentes en Hg²⁺ [11].

Otra forma de separar el mercurio de la muestra es utilizando la combustión, y analizar el vapor resultante usando espectrometría de absorción atómica (AAS). Se han reportado límites de detección para este método en un rango entre 0.9 ng/g y 1 nm/g (ver [5] y tabla 2).

Usar técnicas de combustión de la muestra en lugar de métodos digestión (disolver la muestra en algún compuesto), reduce significativamente los tiempos de análisis, según se indica en algunos de los equipos comerciales ⁴.

Revisando algunas de estas técnicas que detectan mercurio por combustión de la muestra y espectroscopia, se pueden distinguir cuatro fases, mostradas en la figura 1.1:

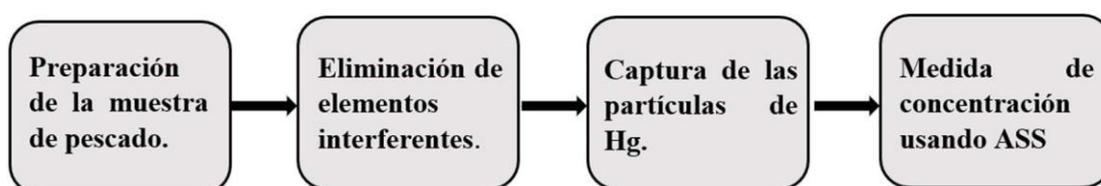


Figura 1.1 Esquem general de un proceso de análisis de Hg en pescado por espectrometría de absorción

Esta investigación se centra en la última parte del diagrama mostrado en la figura 1.1, es decir, la medición de concentración usando el análisis espectrométrico, solo que en vez de fuentes de luz UV se utilizarán longitudes de onda alternas, posiblemente en la región visible del espectro electromagnético. Para decidir cuál longitud de onda usar, es necesario conocer el espectro de absorción del Hg.

1.4.2 Espectro de absorción del Hg

En la figura 1.2 se muestra el espectro de Hg en estado gaseoso. El propósito es trabajar con las longitudes de onda donde la absorción (o la emisión en el caso de muestras incandescentes) sea más alto.

⁴ Espectrómetros de absorción atómica Kymos, tomado de: <https://www.agilent.com/en-us/products/atomic-absorption/atomic-absorption-systems> [consultado el 20/03/2018]

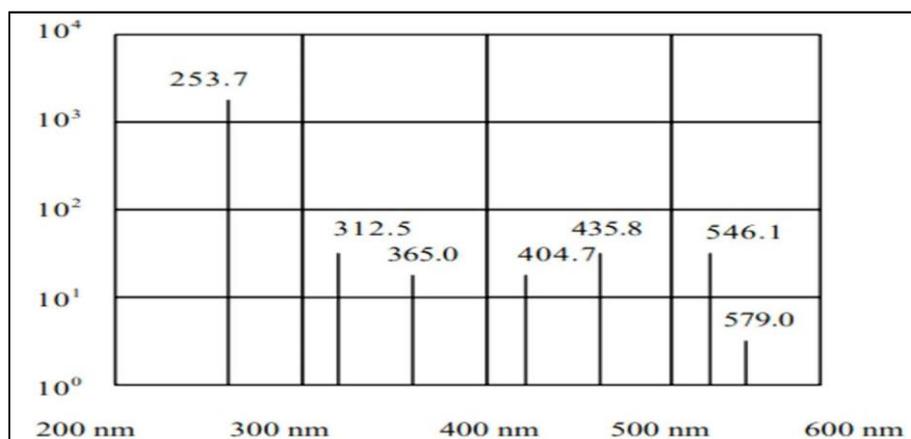


Figura 1.2. Intensidad relativa de absorción vs longitud en una lámpara de Hg (gas) [12]

En caso de no contar con muestras de Hg en estado gaseoso (ya que se requieren de unas ciertas condiciones de temperatura y presión para el análisis) se debe tener en cuenta cuando se cambia de medio también cambian las bandas de absorción; pueden ser más anchas y estar centradas en longitudes diferentes respecto a las líneas de absorción del Hg en estado gaseoso (por eso ASS lo más recomendable es trabajar con muestras vaporizadas) [13]. Si las bandas de absorción son más anchas también será necesario concentraciones mayores para detectar presencia de algún elemento, con lo cual determinar este límite de concentración para que la absorción sea apreciable [14] (al menos en las longitudes de onda visible de interés), también es un tema de interés.

Las líneas de absorción de Hg son un tema bastante estudiado ⁵, por lo cual el mayor reto es obtener una fuente de luz cuya longitud de onda posea una de las longitudes de onda donde el mercurio absorbe fuertemente (generalmente estas longitudes de onda se conocen como persistent lines) y además filtrarla de forma que su ancho espectral sea estrecho, requisito para usar la ley de Beer-Lambert, que es un modelo matemático generalmente usado por las técnicas basadas en espectroscopia de absorción (Este tema se trata con más detalle en el capítulo 2).

1.5 Metodología

Objetivo	Actividad
Evaluar la fiabilidad del uso de fuentes no ionizantes como alternativa a las tradicionales lámparas de mercurio que se utilizan en ASS.	<p>Estudiar distintos mecanismos de emisión de luz en una longitud de onda donde el Hg tenga buena absorción y se garantice que la radiación no sea peligrosa para la salud.</p> <p>Se analizarán distintas técnicas reportadas en la literatura, para obtener emisión de luz en una longitud de onda de interés de acuerdo con el espectro de absorción del mercurio. De acuerdo al estudio previo, las longitudes de onda que más prometen son 435.8 nm y 546.1 nm</p>

⁵ Mas información sobre las líneas de absorción del Hg disponible en <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable3.htm>

	Implementar un sistema monocromador para reducir el ancho espectral de la fuente.
Probar diferentes sensores de luz implementados para la tarjeta microcontroladora Arduino, y determinar si su sensibilidad es suficiente para medir el cambio intensidad de luz debido a la absorción por partículas de Hg.	Con base en la fuente de luz seleccionada, escoger y probar un sensor, de acuerdo con el criterio de sensibilidad, bajo costo y facilidad de montaje.
Obtener y validar la constante de absorción del Hg y curva de absorbancia vs. concentración de mercurio, con el fin de calibrar el prototipo.	Para hallar la constante de absorción dada en la ecuación (1), se usarán soluciones de Hg (probablemente en ácido nítrico) con concentraciones certificadas. Sobre dichas soluciones se hará incidir, desde una distancia conocida l , un haz de luz de intensidad I_0 , se medirá la intensidad (I) al otro lado del recipiente que contiene el Hg, y conociendo la concentración de mercurio en la solución se calculará la constante absorción $\alpha(\lambda)$. Con base en varias mediciones, se trazará la curva de absorbancia vs. concentración de Hg.
Programar un algoritmo que procese los valores de intensidad obtenidos por el sensor de luz, y basado en éstos calcule la concentración de Hg en una muestra, para su posterior envío a una base de datos en la nube.	Procesar los datos entregados por el prototipo del sensor (intensidades lumínicas) y obtener basados en la ley de Beer-Lambert, la concentración Hg presente en una columna de gas o disolución.

Resumen del contenido del documento

A continuación, se presenta el orden en el que será tratado el presente documento:

Capítulo 1. Se tratará sobre los aspectos generales del proyecto: Motivación del proyecto y se presentará un estado del arte en técnicas de análisis de Hg con sus respectivos límites de detección.

Capítulo 2. En este capítulo se detallará el Marco Teórico, haciendo énfasis en la técnica de Espectrometría de absorción atómica, los monocromadores, y la técnica de generación de luz usando segundo armónico.

Capítulo 3. Se explicará el esquema del sensor de Hg (solo parte espectrométrica) y se mostrarán los cálculos para el diseño del monocromador: Tamaño de las rendijas, posición de los elementos y posición angular de la red de difracción y espejos.

Capítulo 4. Se presentan y discuten los resultados de las pruebas de absorción sobre disolución acuosa de Hg y finalmente,

Capítulo 5. Se presentan las conclusiones del trabajo de grado y unas recomendaciones para trabajos futuros en este tema.

REFERENCIAS

- [1] Tamara Pérez, Marc Pouilly, “Diagnóstico de la contaminación por el mercurio en la cuenca iténez parte III- bioacumulación y biomagnificación del mercurio en los peces de la cuenca Itenez”, Institut de Recherche pour le Développement, Universidad Mayor de San Simón, Universidad Mayor de San Andrés, Universidad Mayor de San Andrés, International Institute for Geo-information Science and Earth Observation, Bolivia, 2008.
- [2] J. Karliner y J. Harvie Cartilla de información, “Movimiento mundial para el cuidado de la salud libre de mercurio”, Equipo Internacional sobre Mercurio de Salud, Argentina, pp 5-14, 2007.
- [3] Rebecca Price, “Accurate Analysis of Low Levels of Mercury in Fish by Vapor Generation AA”, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK, 2016.
- [4] PSA Mercury Analyser-Detecting mercury in seafood[online]. Disponible en: <http://mercuryanalyser.com/mercury-analyzer/detecting-mercury-in-seafood/index.html>
- [5] James V. Cizdziel, Thomas A. Hinnners, and Edward M. Heithmar, “Determination of total mercury in fish tissues using combustion atomic absorption spectrometry with gold amalgamation”, Universidad de Nevada, Las Vegas, 2001.
- [6] Dr. Heinz Rüdél, Dr. Jan Kösters, Diana Homrighausen, “Determination of Mercury in Environmental Samples by Direct Solid Analysis”, Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology, 2011, V 1.0.1
- [7] C. García, Determinación de mercurio por generación de vapor frío y detección vía absorción y fluorescencia atómica, Universidad Simón Bolívar, 2010.
- [8] Congreso de Colombia, Ley 1658, Artículos 3-10, 2013.
- [9] ONU medio ambiente, Convenio de Minamata sobre el mercurio (Textos y Anexos), septiembre 2017.
- [10] V. Santana, G. Medina, A. Torre, El Convenio de Minamata sobre el Mercurio y su implementación en la región de América Latina y el Caribe (Informe), Uruguay, PNUMA, abril 2014.
- [11] I. Ruiz, Metodologías analíticas utilizadas actualmente para la determinación de mercurio en músculo de pescado, Universidad de Costa Rica, 2016.
- [12]. Princeton instruments, Mercury Pen-Ray Light Source, Model MS-416 datasheet [online], , Massachusetts, disponible <ftp://ftp.princetoninstruments.com/public/manuals/Acton/MS-416-220.pdf>
- [13] Tao, S., Gong, S., Xu, L., & Fanguy, J. C. “Mercury atomic absorption by mercury atoms in water observed with a liquid core waveguide as a long path absorption cell”. The Analyst, 129(4), 342, Jan 2004
- [14] Jeoung, Moon-Sook and Choi, Hee-Seon, “Spectrophotometric Determination of Trace Hg(II) in Cetyltrimethylammonium Bromide Media,” Bulletin of the Korean Chemical Society, vol. 25, no. 12, pp. 1877–1880, Dec. 2004.

Capítulo 2

2 Marco Teórico

Resumen

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos que rigen la investigación realizada en este trabajo de grado. En la sección 2.1 se abordan generalidades acerca de la técnica de espectrometría por absorción atómica. En la sección 2.2 se explica el proceso de absorción y emisión atómica. En la sección 2.3 se explica de forma general la ley de Beer-Lambert y las condiciones para que sea un modelo matemático válido para cuantificar concentraciones. En la sección 2.4 se explica que es un monocromador, los elementos que lo componen y la matemática necesaria para su diseño. Finalmente, en la sección 2.5 se aborda el tema de la generación de segundo armónico, que se plantea inicialmente como una alternativa para la obtener una fuente de luz con una longitud de onda adecuada para analizar Hg, junto con un breve análisis de la viabilidad del uso de este método para obtener fuentes de luz monocromáticas en el visible.

2.1 Espectrometría de absorción atómica. Generalidades

La espectrometría de absorción atómica (ASS) es una técnica que permite medir indirectamente la concentración de un elemento. ASS se usa generalmente para medir la concentración en gases o soluciones. Esta técnica calcula la concentración de un elemento en función de la cantidad de luz que absorbe un átomo cuando se hace incidir sobre este un haz monocromático con la longitud de onda adecuada. El modelo matemático que se usa generalmente en este cálculo es conocido como la ley de Beer-Lambert, que relaciona una cantidad llamada absorbancia con la concentración de un elemento y con una constante que da información de la intensidad de absorción de dicho elemento en una determinada longitud de onda [1,2].

Un esquema general de ASS se mostró en el capítulo 1 en la figura 1.1, allí se ilustra que para aplicar la técnica es necesario procesar la muestra con el fin de obtener de ella un gas o una solución con la menor cantidad posible de elementos interferentes. La última parte de la figura, que es donde se aplica realmente ASS consta, grosso modo, de 5 elementos.

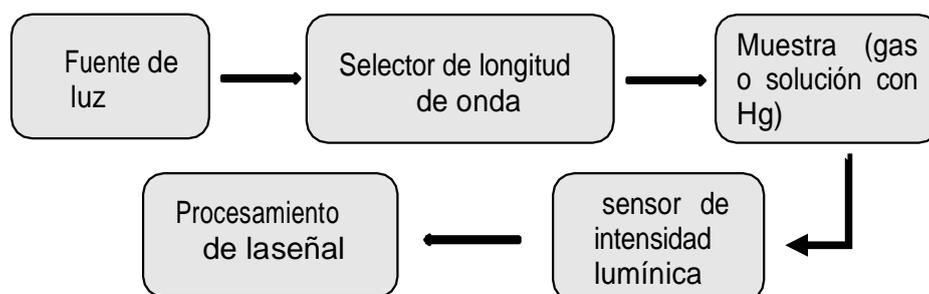


Figura 2.1. Esquema general del funcionamiento de ASS

Debido a que en ASS la concentración del analito (es decir, la sustancia bajo análisis) se calcula a partir de la cantidad de luz que se absorbe, la implementación de la fuente de luz podría ser el paso más importante en este proyecto, ya que se deben tener en cuenta 2 cosas: la longitud de onda y el ancho espectral.

Las longitudes de onda que más interesa obtener son 435.8 nm y 546.1 nm (aunque hay otras líneas con menos absorción⁶, como 405 nm, en las que se podría hacer pruebas), así que el primer paso será encontrar una fuente que emita en dichas longitudes de onda o encontrar una forma de generarlas a partir de fuentes comerciales: filtrar de una luz blanca (azul de ancho espectral grande) la longitud de onda deseada o usar láseres (en 870 nm⁷ por ejemplo) e intentar obtener un segundo o un cuarto armónico.

El modelo matemático que se usa en ASS para calcular la ley de Beer-Lambert, exige algunas condiciones en su planteamiento. Una de estas es que la fuente de luz tiene que ser de banda estrecha (idealmente monocromática). Para garantizar esto se tienen básicamente 2 opciones: a) fabricar un láser monocromático en la longitud de onda deseada o, b) usar una fuente de gran ancho espectral (como la luz blanca) e implementar un sistema monocromador, que es un dispositivo que permite seleccionar una porción bastante pequeña del ancho espectral de una fuente de luz. Dadas las condiciones actuales del laboratorio de Fotónica del grupo GITA, la segunda opción es la que resulta viable.

Los temas referentes a la ley de Beer-Labert, y el sistema monocromador se explicarán con mayor detalle en las secciones 2.3 y 2.4, respectivamente.

2.2 Absorción atómica

2.2.1 Átomo de Bohr

Los átomos de un elemento están formados (en teoría) por núcleos alrededor de los cuales hay un determinado número de electrones orbitando. Dicho número de electrones depende del elemento que se estudie (no es igual para hidrógeno que para oxígeno, por ejemplo), y está asociado a una estructura orbital que es única para cada uno ellos. La forma en la que los electrones ocupan cada uno de los orbitales del átomo se da de forma ordenada y predecible, es decir, existe un conjunto de reglas que permite saber cómo van a comportarse.

Los orbitales electrónicos se pueden entender como pisos de un edificio que se organizan por niveles de acuerdo con la energía necesaria para habitar en éste. Entrar en un determinado piso requiere de una cierta cantidad energía. Además, mientras más alto es el piso mayor será la cantidad de energía necesaria para acceder a él y más difícil será habitarlo. Dicho de otra manera, un electrón necesita ganar o perder una cantidad específica de energía para pasar de un orbital a otro, y la “altura” del orbital en la que se encuentre determinará el estado energético del electrón y su estabilidad; mientras más

⁶ Mas información sobre las líneas de absorción del Hg disponible en <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable3.htm>

⁷ Laser comercial disponible en <http://www.beamq.com/870nm-laser-diode-5mw300mw-p-596.html>

energía tenga, más inestable será el átomo. La configuración electrónica más estable corresponde a tener el átomo en su menor estado de energía posible, conocido generalmente como estado fundamental, los estados de energía por encima del fundamental se denominan estados excitados [2,3].

La “especificidad” de la energía que debe entregarse a un átomo para excitarlo es algo que puede explicarse a partir del modelo atómico de Bohr, el cual supone que el momento angular de los electrones que orbitan alrededor del núcleo está cuantizado tal y como se muestra en la ecuación 2.1.

$$mvr = n\hbar \quad (2.1)$$

n: Entero mayor o igual 1.

h: Constante de Planck.

m: Masa del electrón.

v: Velocidad del electrón.

r: Radio de la órbita.

Esta suposición tiene 2 importantes consecuencias; que el radio de las orbitas y por lo tanto la energía total del electrón (que depende del radio de las orbitas) quedan cuantizadas también. Para el caso más simple; el átomo de hidrógeno, las expresiones para el radio de las orbitas la energía total están dados por:

$$r_n = n^2 a_0 \quad (2.2)$$

Donde e es la carga del electrón y k es una constante que se define como $k = 1/4\pi\epsilon_0$.

La energía total del electrón se calcula como la suma de la energía cinética y la potencial eléctrica.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.3)$$

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2}mv^2 - k\frac{e^2}{r} \quad (2.4)$$

$$E_{\text{total}} = -\frac{k e^2}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \quad (2.5)$$

De la ecuación 2.4 se puede observar que, para cada valor de r se tiene un valor de energía, lo cual quiere decir que un electrón solo puede estar en esa órbita si posee esa cantidad de energía adecuada [3,4,5,6].

Al entregarle energía al átomo y promover un electrón a uno de los orbitales superiores se pueden dar dos procesos que son fundamentales en las técnicas espectrométricas: Emisión espontánea y absorción atómica.

2.2.2 Emisión espontánea

Si se le entrega energía a un átomo y se lleva hasta un estado excitado, éste tratará de volver a su estado fundamental luego de que haya pasado un breve intervalo de tiempo. Debido a la ley de la conservación de la energía, el átomo tendrá que liberar de alguna manera el exceso de energía que le impide regresar al estado fundamental. Un mecanismo mediante el cual un átomo puede liberar el exceso de energía es la emisión de fotones, cuya longitud de onda λ depende directamente de la diferencia de energía entre el estado inicial E_i (un estado excitado) y el estado final E_f (generalmente el estado fundamental) del átomo [3, 5].

$$\Delta E = \frac{h \nu}{\lambda} = E_i - E_f \quad (2.6)$$

E_i : Energía de la órbita inicial (que en el caso de emisión es de más alta energía).

E_f : Energía de la órbita final (que en el caso de la emisión es de menor energía).

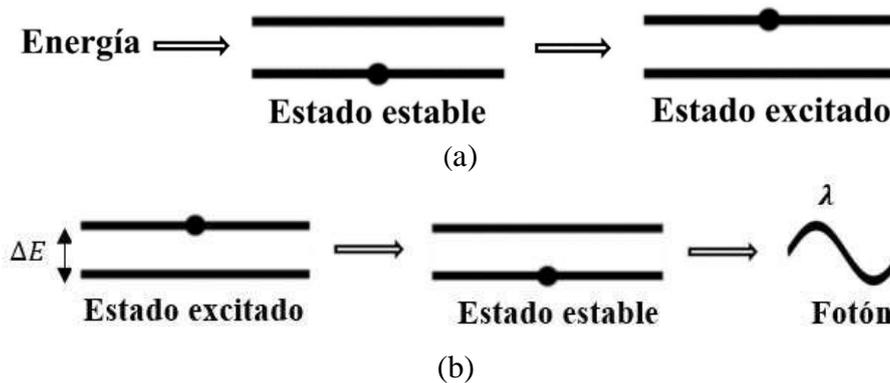


Figura 2.2. Proceso de emisión espontánea. a) Excitación de un átomo, b) Emisión de un fotón de longitud de onda λ .

Debido a que la energía de los electrones está cuantizada, las diferencias de energías entre los dos estados y, por lo tanto, las longitudes de onda de los fotones que se emiten, solo pueden tomar una cantidad discreta de valores. Este número discreto de longitudes de onda (o frecuencias) que se pueden emitir se conoce como espectro de emisión, y es algo característico del propio elemento (recordar que los estados energéticos que puede tomar un electrón dependen de la estructura atómica del elemento en el que se encuentre; si estos niveles cambian, las longitudes de onda de emisión emitidas cambiarán también) [5,6].

Algunas de las técnicas espectrométricas (como la espectrometría de emisión atómica) usan el espectro de emisión para detectar y cuantificar la presencia de un elemento presente en algún compuesto. El único problema con este método es la necesidad de que

la muestra emita luz, condición que no puede lograrse en todos los casos de estudio, dado que otra forma de emisión de energía es mediante calor.

2.2.3 Absorción

La absorción atómica ocurre cuando la energía con la que se excita un átomo, que inicialmente estaba en el estado fundamental, es absorbida por el mismo (se convierte en otra forma de energía, como térmica o eléctrica), de forma que no ocurre el proceso de emisión espontánea.



Figura 2.3. Proceso de absorción atómica.

Si se transfiere energía al átomo usando luz, es posible asociar, según la ecuación 2.6, la cantidad energía necesaria para que haya absorción atómica con la longitud de onda de la luz incidente. Dicho proceso es fundamental para la técnica de espectrometría de absorción atómica, ya que al igual que en el proceso de emisión, existe un espectro de absorción, que es una cantidad discreta de longitudes de onda absorbidas cuando un haz de luz interactúa con un átomo de algún elemento. Como es de esperarse, el conjunto de longitudes de onda que se absorben son una característica del elemento, por lo cual pueden usarse para distinguirlo y cuantificarlo (la intensidad de absorción es diferente para cada longitud de onda). [1,2,3,4].

Mientras más átomos de un mismo elemento estén presentes en el camino óptico del haz de luz (Figura 2.4), mayor será la porción de luz absorbida. De esta forma, es posible realizar una medida indirecta de la concentración de un elemento, incluso cuando éste está mezclado con otros. El proceso es relativamente simple: hallar la longitud de onda adecuada, medir la intensidad de luz que incide sobre la muestra, nominada I_0 en la figura 2.4, luego medir la intensidad de luz después de atravesar la muestra, correspondiente a I en la misma figura, y usar una relación matemática que permita estimar de concentración en función la diferencia de ambas intensidades, que se conoce como absorción. La expresión matemática que se usa generalmente en técnicas espectrométricas es conocida como la ley de Beer-Lambert. [7,8,9].

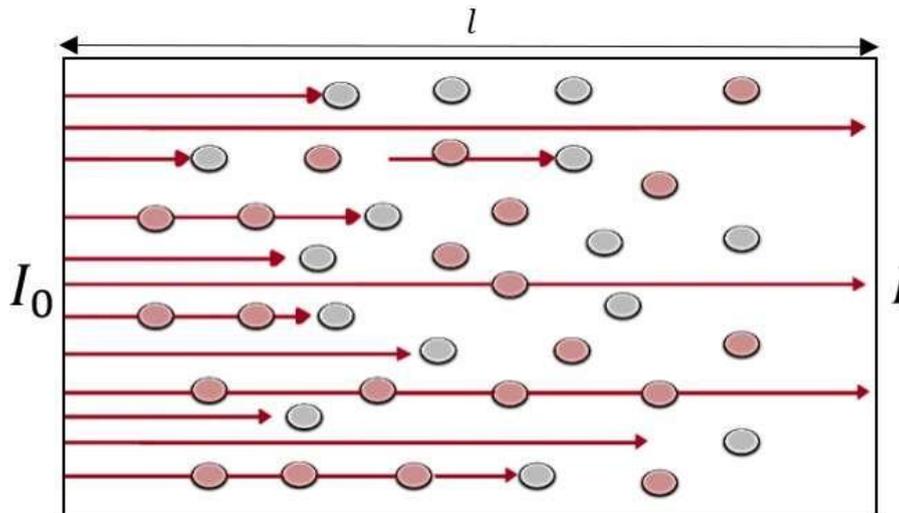


Figura 2.4. Absorción de intensidad debido a la presencia de partículas que absorben en la longitud de onda del haz de los rayos de luz.

I_0 : Intensidad inicial que incide sobre la muestra.

I : Intensidad medida a la salida de la muestra.

La idea de la espectrometría de absorción atómica es hallar una longitud de onda que tenga una absorción grande por parte del elemento de interés y que no se absorba, o que se absorba muy poco, debido a la presencia de elementos diferentes al elemento de interés (puntos rojos en la figura 2.4). Así se evitan estimaciones de concentración erróneas debido a absorciones no deseadas.

2.3 Ley de Beer-Lambert

Supondremos que se tiene una columna de gas que contiene átomos de diferentes elementos atrapados en un recipiente de dimensiones conocidas (ver figura 2.4), y se desea saber la concentración de solo uno de los elementos presente en dicho gas.

Si se hace incidir sobre el gas, un haz de luz monocromático de intensidad I_0 , y se coloca un dispositivo que mida la intensidad de la luz que llega al otro lado del recipiente, se podrá notar que la intensidad óptica es menor que la inicial. Estas pérdidas de energía se deben a que los átomos libres o las moléculas que están en el camino del haz de luz absorben una fracción de la luz que pasa a través de ellos [8].

Se deberían considerar pérdidas de intensidad óptica debido a factores como la dispersión, que se presenta por el solo hecho de hacer que un haz de luz vaya de un lugar a otro, o por las reflexiones que ocurren cuando la luz atraviesa medios con diferentes índices de refracción. Aun así, es posible minimizar este tipo de pérdidas si se trabaja con fuentes de luz coherentes y se evitan los cambios bruscos de índices de refracción, por lo cual no suelen considerarse [10].

Existe un modelo matemático, conocido como la ley de Beer-Lambert, que dice que la intensidad óptica varía en función de la longitud de onda, longitud de camino óptico y la concentración del analito [11,12,13].

$$I = I_0 e^{-\epsilon(c)l} \quad (2.7)$$

$\epsilon(c)$: Coeficiente de absorción del elemento en una determinada longitud de onda

l : Longitud de camino óptico.

c : Concentración del analito.

I : Intensidad óptica.

I_0 : intensidad óptica que incide sobre el analito.

La ley de Beer-Lambert (ecuación 2.7) se formuló teniendo en cuenta las siguientes condiciones [10]:

1. La fuente debe ser monocromática o de banda estrecha (pocos nanómetros)
2. Los rayos de luz incidentes deben ser paralelos a lo largo del medio que contiene el analito.
3. El haz de luz no debe sufrir dispersión (para mantener la absorción homogénea)
4. El flujo de luz no debe producir saturación óptica.

Las condiciones 1, 2 y 3 se pueden cumplir utilizando un láser de ancho espectral pequeño (del orden de 1 nm o menos), ya que al ser fuentes coherentes los rayos de luz se consideran paralelos, además la dispersión en distancias cortas es prácticamente despreciable. La saturación óptica consiste en la disminución de la absorción de fotones a medida que se incrementa la intensidad óptica. Dicha disminución de absorción ocurre luego de alcanzar un determinado valor de intensidad que depende de cada elemento [14].

En espectrometría es habitual trabajar con la relación entre las intensidades ópticas incidente y transmitida (I/I_0) en escala logarítmica. Dicha relación se conoce como absorbancia, y es directamente proporcional a la concentración del analito (Ecuación 2.9).

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.8)$$

$$A = 0.434 \epsilon(c)l \quad (2.9)$$

La absorbancia es una cantidad adimensional (aunque en algunos casos se refieren a unidades de absorbancia como UA [13]). La concentración suele darse en un g/l (o mol/l), y la distancia l generalmente se da en m. Las unidades de la constante de absorción ϵ dependen de las unidades que se usen en la concentración c y en la longitud del recipiente l (la idea es que las unidades sean tales que la absorbancia sea adimensional).

2.4 Monocromador

En la sección 2.3 se mencionaron varias condiciones que deben cumplirse para que la ley de Beer-Lambert pueda considerarse como un modelo aceptable para calcular la concentración en función de la absorbancia. Una de estas condiciones es que la fuente de luz debe ser monocromática (o al menos de banda estrecha). Generalmente las fuentes de luz no satisfacen esta condición, por lo cual es necesario seleccionar y filtrar, a partir de una fuente de banda ancha, la longitud de onda que se requiera (aunque esto signifique perder potencia óptica). Para esta labor se usa un sistema monocromador, que es un arreglo simple de elementos ópticos que permite seleccionar de forma mecánica, una longitud de onda que se encuentre dentro del rango espectral dado [15].

Existen varias formas de construir un dispositivo monocromador, pero en general todos están compuestos por los mismos elementos: rendijas, dispersores y elementos para colimar y enfocar luz. Los monocromadores también se pueden dividir en 2 grupos según si los elementos que lo componen son reflectivos (Figura 2.5a) o transmisivos (Figura 2.5b) [16]. Para este trabajo de grado se implementará un sistema monocromador con elementos reflectivos, por lo cual solo se hará énfasis en el diseño de un monocromador de Czerny-Turner.

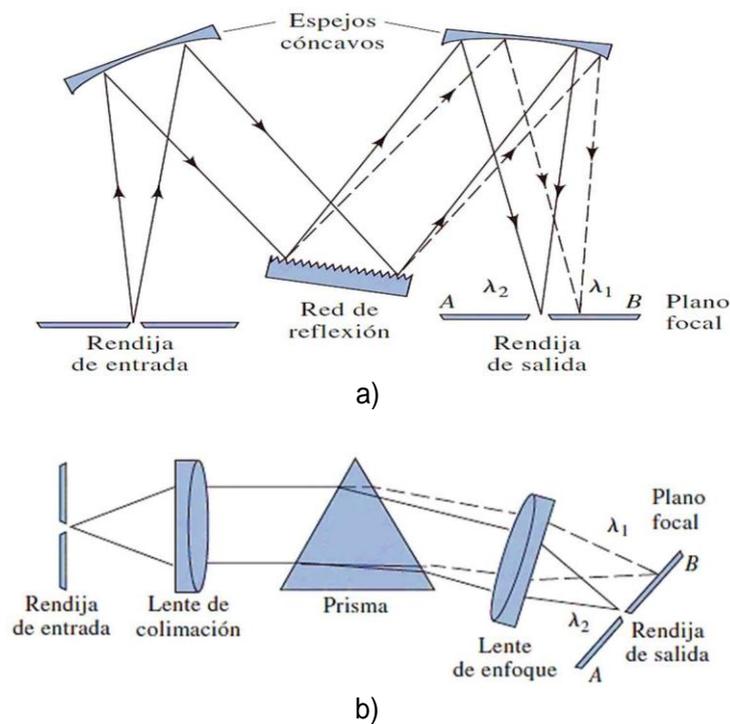


Figura 2.5. Absorción de intensidad debido a la presencia de partículas que absorben en la longitud de onda del haz de los rayos de luz.

2.4.1 Monocromador Czerny-Turner y sus componentes

La figura 2.5a muestra un monocromador de Czerny-Turner que consta de 5 elementos ópticos pasivos: 2 rendijas, 2 espejos cóncavos y una red de difracción reflectiva. La única diferencia entre un monocromador Czerny-Turner y otro tipo de monocromador es la forma en que se construye, la finalidad sigue siendo la misma sin importar el diseño: aislar una porción del espectro de la fuente de luz.

2.4.1.1 Rendija de entrada

El primer elemento es una **rendija simple de entrada**, que actúa como fuente de radiación no puntual y como regulador de intensidad (dependiendo de las dimensiones de la rejilla pasa más o menos luz a través de ella) [15].

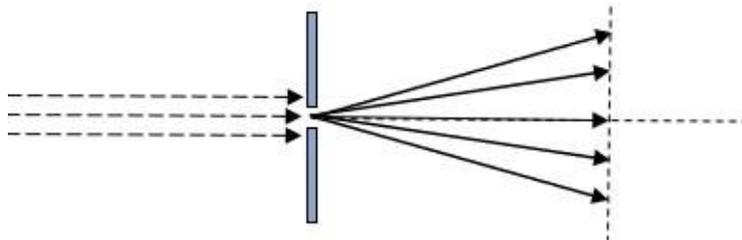


Figura 2.6. Rendija simple como fuente de radiación no puntual.

2.4.1.2 Espejo colimador

En segundo lugar, se tiene un **espejo cóncavo**, cuyo objetivo es colimar la radiación que proviene de la rendija de entrada. Colimar luz, desde el punto de vista de la óptica geométrica, consiste en hacer que un espejo refleje todos los rayos provenientes del objeto (en este caso una rendija) de forma que estos sean paralelos entre sí (figura 2.7). Para lograr esto, debemos ubicar el objeto en una posición muy específica, que depende básicamente de la geometría del espejo.

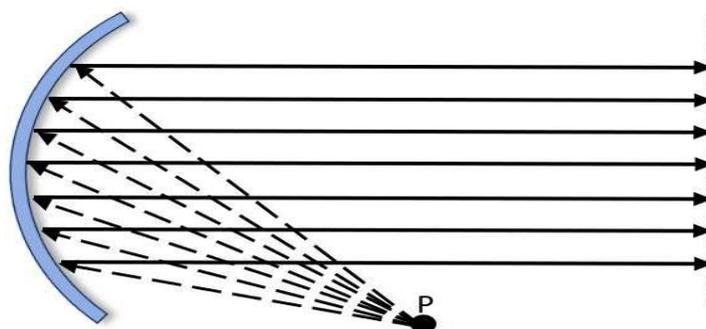


Figura 2.7. Espejo cóncavo como colimador.

Los sistemas monocromadores más simples que existen (al menos en los que usan elementos reflectivos) suelen usar espejos esféricos cóncavos y redes de difracción planas en su implementación [17]. Ya que la idea es que la aplicación tenga el menor costo posible, escoger un espejo esférico, que tiene un costo relativamente bajo ⁸ y permite implementar fácilmente el monocromador, parece ser la mejor opción.

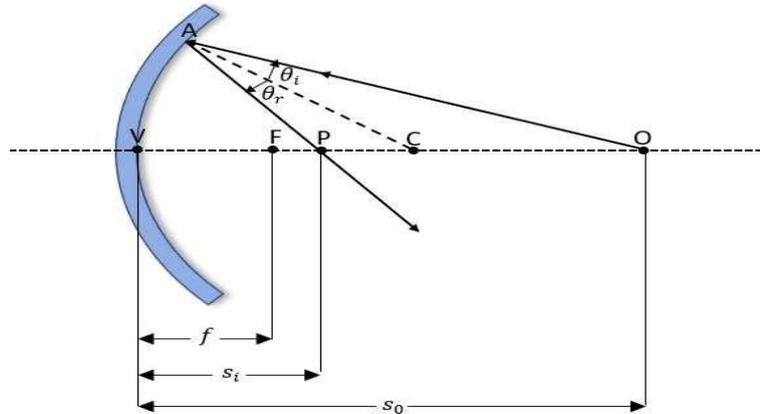


Figura 2.8. Espejo esférico cóncavo.

Es posible predecir el lugar en el cual se formará la imagen, si se conoce la distancia del espejo y la posición del objeto medido respecto al vértice del mismo (ecuación 2.9).

$$\frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} = \frac{1}{f} \quad (2.9)$$

- s_o : Distancia del objeto al vértice V del espejo.
- s_i : Distancia de la imagen al vértice V del espejo.
- f : Distancia focal.

Según la ecuación 2.9, si se coloca el objeto en el foco del espejo ($s_o = f$), la imagen se formará en el infinito.

$$\frac{1}{s_o} = \frac{1}{f} - \frac{1}{s_i} \Rightarrow \frac{1}{s_o} = 0 \Rightarrow s_o \rightarrow \infty$$

Esto quiere decir que si queremos colimar la radiación que proviene de la rendija de entrada, ésta debe ubicarse en el foco del espejo esférico.

2.4.1.3 Red de difracción escalonada

El tercer componente del monocromador es una red de difracción, que es un conjunto de rendijas (para una red transmisiva) o surcos (para red reflectiva) por unidad de longitud, que difractan la luz que incide sobre ellas en un número discreto de direcciones. Dependiendo de la dirección en la que ocurra la difracción, la luz que se sale (o se refleja)

⁸ Catálogo de espejos esféricos <https://www.edmundoptics.com/f/concave-spherical-mirrors/12242>

de una rendija podrá estar o no en fase con la luz difractada en las demás rendijas de la red. En las direcciones en las que los frentes de onda difractados en cada rendija están en fase, se dice que la luz interfiere constructivamente; para el resto de las direcciones la interferencia es destructiva. Una consecuencia del fenómeno de interferencia constructiva entre la luz difractada por diferentes rendijas, es que la luz policromática se separa en las longitudes de onda monocromáticas que la componen [15,18,19].

Existen diferentes tipos de redes de difracción en lo que se refiere a su principio de funcionamiento y a su método de fabricación. Aun así, suelen clasificarse en 2 tipos: a) redes de difracción transmisivas y b) redes de difracción reflectivas [15, 18]. El tipo red que se usará en el monocromador se elige con base en los elementos que lo conforman. En este caso como estamos trabajando con espejos (focales y colimadores), se elegirá una red de difracción reflectiva, que sigue el diseño de un monocromador de Czerny-Turner como el que se muestra figura 2.5a. Se dice que es reflectiva porque la radiación no atraviesa la red, si no que difracta en dirección al medio del que provino (como si se reflejara).

Existen diferentes formas de estructurar y fabricar redes de difracción reflectivas, y dependiendo de esta estructura es posible corregir o mejorar algún fenómeno que ocurre en el proceso de separar la luz en sus componentes monocromáticas; como mejorar la eficiencia de transmisión de algún determinado orden de difracción, o tener menos rayos de luz extraviados [18, 20].

En este trabajo de grado se usará una red de difracción escalonada, cuya eficiencia en el visible es relativamente alta y generalmente se fabrican de forma que la mayor parte de la energía se concentre en un determinado orden de difracción (como el primero, que suele ser el más intenso de todos) ⁹.

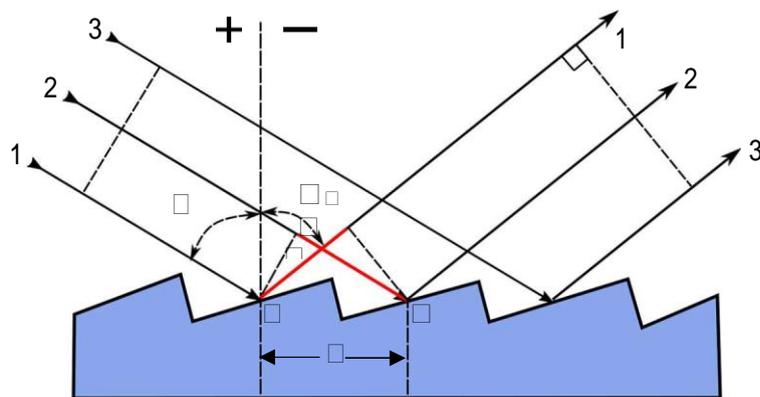


Figura 2.9. Red de difracción escalonada.

En la figura 2.9 se muestra una red de difracción escalonada sobre la que inciden y luego se difractan, tres rayos de luz monocromáticos con longitud de onda λ que son paralelos entre sí. Idealmente los rayos de luz no atraviesan la red, si no que se difractan hacia el

⁹ Hoja de especificaciones de una red de difracción escalonada <https://www.edmundoptics.com/f/Reflective-Ruled-Diffraction-Gratings/12220/>

mismo medio del que provienen, como si se reflejaran¹⁰ (por eso se dice que la red es reflectiva). Note que los ángulos de difracción tienen un signo que depende del lado, respecto a la línea normal al plano sobre el que se apoya la red, sobre el cual se están difractando los rayos de luz.

Se puede notar, al trazar una línea normal a la superficie de la red y en el mismo punto en el cual choca el rayo 1, que las distancias que recorren los tres rayos antes de llegar a la superficie de la red son diferentes. La diferencia entre los recorridos de 2 o más rayos de luz se conoce como diferencia de camino óptico, y debido a esta diferencia, los rayos de luz que se difractan en cada uno de los surcos de la red, se interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de qué tan desfasadas están entre sí las ondas asociadas a cada rayo de luz difractado (un rayo de luz es una forma de representar una onda lumínica que se propaga en un medio, por eso se dice que tiene una onda asociada).

Según el principio de interferencia constructiva, 2 rayos de luz monocromáticos adyacentes, con la misma longitud de onda λ , estarán en fase si la diferencia de camino óptico entre éstos es igual a un múltiplo entero de λ . [15, 18]. Así mismo establece este principio de interferencia constructiva, que estos rayos están en fase también en el frente de onda difractado, si la diferencia entre sus recorridos (incidente y difractado), es un número entero de longitudes de onda, esta condición puede escribirse según la ecuación 2.10.

$$r_2 - r_1 = m\lambda + \lambda/2 \quad (2.10)$$

Sabiendo que la separación entre rendijas es uniforme y es igual a d , que la luz incide con un ángulo θ_i sobre la red de difracción, y que se difracta con un ángulo θ_o (ambos ángulos medidos respecto a una línea perpendicular al plano de la red (Ver figura 2.9), es posible usar identidades trigonométricas para calcular las diferencias de caminos tanto entre rayos incidentes (2.11) como difractados (2.12) así

$$r_2 - r_1 = d \sin(\theta_i) \quad (2.11) \quad r_2 - r_1 = d \sin(\theta_o) \quad (2.12)$$

Remplazando 2.11 y 2.12 en 2.10 se obtiene que,

$$d \sin(\theta_o) = d \sin(\theta_i) + \lambda/2 \quad (2.13)$$

Siendo m un número entero que corresponde al orden de difracción.

La expresión en 2.13 se conoce como ecuación de la red de difracción [15, 16, 18, 19, 22, 23], y se utiliza generalmente para conocer la ubicación angular de los principales máximos de intensidad cuando una luz de longitud de onda λ es difractada en una red escalonada cuyos surcos están separados entre sí una distancia d .

$$d \sin(\theta_o) = d \sin(\theta_i) + \frac{\lambda}{2} \quad (2.14)$$

¹⁰ Recordar que la difracción no es más que el cambio en la dirección de un rayo de luz debido a la presencia de un obstáculo o un orificio de dimensiones comparables a la longitud de onda de la luz [21, 22]

Sí $m=0$, la red de difracción actúa como un espejo sin importar la longitud de onda de la radiación incidente ($\theta_0(\lambda) = \theta_i$).

El fenómeno de real interés ocurre cuando la luz que incide sobre la red de difracción es policromática, ya que según la ecuación 2.13, tendremos diferentes longitudes de onda para cada ángulo de difracción θ_0 , lo cual quiere decir que la condición de interferencia constructiva causa una separación espacial de la luz policromática en sus longitudes de onda monocromáticas que la conforman. Esto significa que una red de difracción escalonada tiene el mismo efecto que un elemento dispersor, en el cual la separación de la luz en sus componentes espectrales monocromáticas se da por la velocidad de fase dependiente de la frecuencia [24].

Para entenderlo mejor pensemos en un haz de luz blanca que incide con un ángulo $\theta_i = 5^\circ$ sobre una red escalonada con $d = 8.33 \times 10^{-4} \text{ m}$. Ya que la luz blanca teóricamente está formada por todas las longitudes de onda visibles, deberíamos poder ver, para diferentes ángulos de difracción, diferentes longitudes de onda o colores. Por ejemplo, si se considera solo el primer orden de difracción ($m=1$), en la dirección $\theta_0 = 25^\circ$ encontraremos una longitud de onda $\lambda = 423 \text{ nm}$ (azul), y en la dirección $\theta_0 = 22^\circ$ deberíamos ver un $\lambda = 383 \text{ nm}$ (violeta). Sí se continúa variando la dirección angular en la que se observa la difracción, encontraremos diferentes longitudes de onda por cada una de ellas. Así, si se ubica una pantalla, de forma que ésta sea paralela al plano de la red, se deberían observar diferentes colores en diferentes puntos de la pantalla.

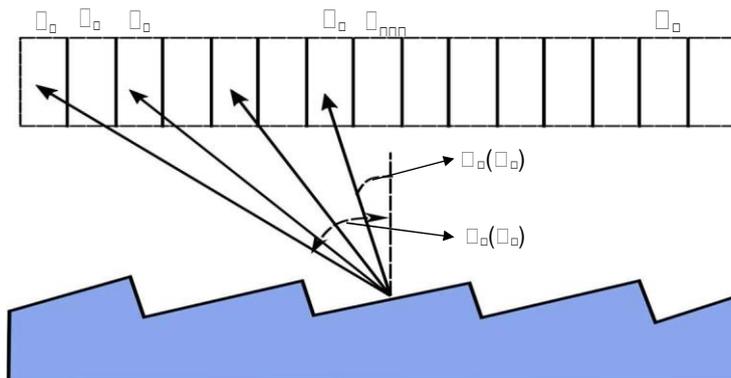


Figura 2.10. Separación espacial de las componentes espectrales de una luz policromática.

Teóricamente, según las ecuaciones 2.13 y 2.14, siempre es posible encontrar una dirección en la cual observaremos cada longitud de onda que compone una fuente de banda ancha que radia sobre la red de difracción. Aun así, el número de longitudes de onda que pueden existir en una cierta porción del espectro electromagnético es teóricamente infinito, lo que implica la existencia un límite físico en la capacidad de la red de difracción para separar longitudes de onda adyacentes entre sí (no es posible ver infinitas líneas de ancho espectral 0). Este límite se determina a partir del poder de resolución R [23],

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N \sin\theta \quad (2.15)$$

N : número de surcos de la red que son iluminados
 $\Delta\lambda$: Límite de resolución.

el cual dice que para poder distinguir 2 líneas espectrales de igual intensidad es necesario que las líneas estén separadas un cierto intervalo de longitudes de onda $\Delta\lambda$ de forma que el máximo de intensidad de una línea esté en el mínimo de intensidad de la otra.

Este concepto es de vital importancia en espectrometría, ya que la resolución de la red de difracción determinará si nuestro sistema monocromador cumple con la condición impuesta por la ley de Beer-Lambert: que la fuente de luz usada en el análisis de concentración sea de banda estrecha.

2.4.1.4 Espejo focal

El cuarto elemento del monocromador es un espejo cóncavo, que se encarga de enfocar la radiación resultante del proceso de separación de longitudes de onda (la luz que se dispersa en la red difracción escalonada) en una superficie plana conocida como plano focal.

Por simplicidad en el diseño, se usará como elemento focal un espejo esférico de radio r y distancia focal f (figura 2.11).

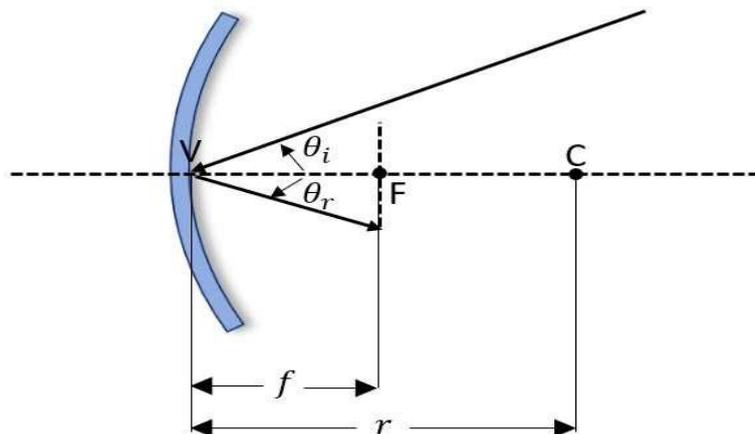


Figura 2.11.. Espejo focal esférico.

En el caso de un espejo esférico, sí medimos en ángulo de incidencia θ_i y de reflexión θ_r , ambos respecto a una línea que va desde el centro del espejo hasta el punto donde el rayo choca con este (segmento VF en la figura 2.8. o segmento VF figura 2.11), encontraremos que $\theta_i = \theta_r$. Así, si conocemos el ángulo de incidencia del rayo, es bastante sencillo calcular a partir de identidades trigonométricas en qué punto del plano focal se formará la imagen (luz con la longitud de onda de interés) [21].

2.4.1.5 Rendija de salida.

El último elemento del monocromador es una rendija simple, cuya función es dejar pasar solo una pequeña porción del espectro de la luz dispersada en la red de difracción.

Debido a que la separación espectral de la luz policromática incidente se hace de forma espacial, el tamaño de la rendija será quien determine qué tan grande será el ancho espectral de la luz que sale del monocromador. Mientras más pequeño sea el ancho espectral deseado, más pequeña debe ser la apertura de la rendija, con lo cual se reduce la potencia óptica a la salida y se aumenta la complejidad en la manufactura de la rendija.

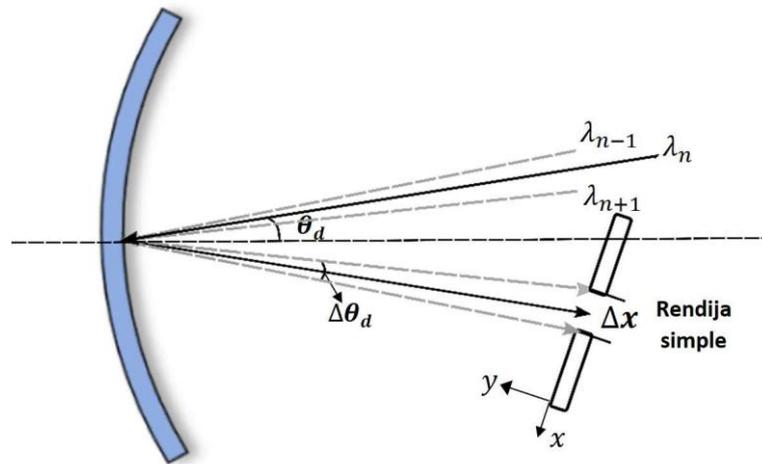


Figura 2.12. Rendija simple ubicada en el plano focal del espejo esférico.

En la figura 2.12 se observa que el tamaño de apertura de la rendija Δx , está directamente relacionado con la diferencia entre las longitudes de onda más grande y más pequeña que se dejan pasar a través de la rendija, lo que significa que está relacionado con la diferencia de posición angular $\Delta \theta_d$ de los 2 rayos asociados a dichas longitudes,

$$\Delta x = \Delta \theta_d (f) - (\Delta \theta_d (f))$$

Visto de otra forma, un pequeño cambio en la posición x a lo largo de la rendija, está relacionado con un pequeño cambio en la posición angular θ_d . Al considerar estar variaciones de forma infinitesimal se tiene que

$$\Delta x = f \Delta \theta_d \quad (2.16),$$

donde f es la distancia focal del espejo esférico.

Derivando 2.13 respecto a θ_d se obtiene dispersión de longitud de onda angular, que dice cuanto cambia la longitud de onda por cambios en el ángulo de difracción θ_d .

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta \theta_d} = \frac{\Delta \lambda (\theta_d)}{\Delta \theta_d} \quad (2.17)$$

Considerando un ancho espectral $\Delta \lambda$ constante, el tamaño necesario para la rendija estará dado por [25]:

$$\Delta x = \Delta \lambda \frac{d}{\cos(\theta)} \quad (2.18)$$

Remplazando 2.17 en 2.16, y remplazando luego el resultado de esto en 2.18, se obtiene que [19, 25]

$$\Delta x = \frac{d}{\cos(\theta)} \Delta \lambda \quad (2.19)$$

La ecuación 2.19 permite calcular el tamaño de la rendija en función del ancho espectral la longitud de onda (que está implícita en el ángulo de difracción θ) y los parámetros conocidos del espejo focal y la red de difracción escalonada.

En la figura 2.13 se muestra una gráfica de la ecuación 2.19 para diferentes anchos espectrales y un ángulo de incidencia fijo en 30° . Se elige este ángulo con el fin de obtener una idea del tamaño de la rendija cuando el rayo de luz es difractado hacia el lado derecho del plano perpendicular a la red de difracción (lado negativo en la figura 2.9), aunque debido a la naturaleza par de la función coseno, no importa si una línea espectral se refleja al lado derecho o izquierdo del plano perpendicular a la red, aun así se elige este lado del plano por motivos de diseño que se discutirán en el capítulo 3.

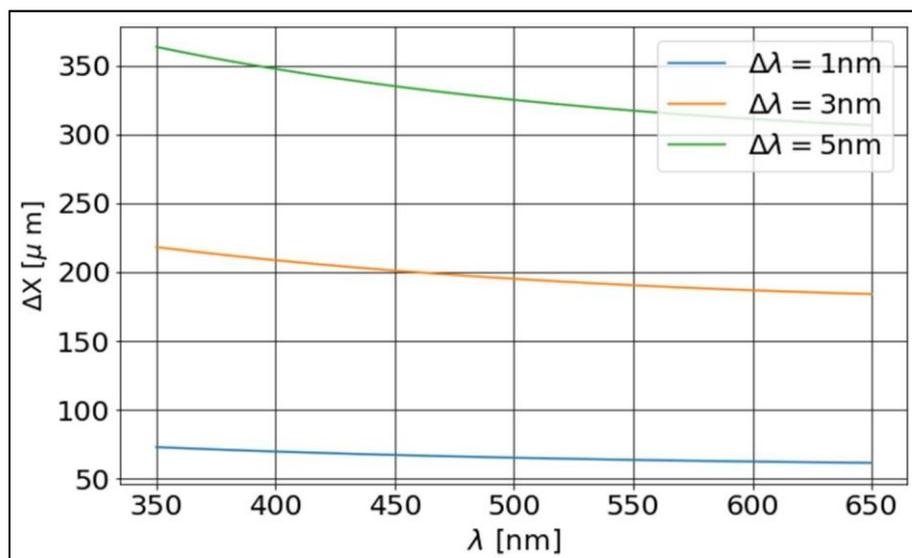


Figura 2.13. Ancho de la rendija de salida en función de la longitud de onda para diferentes anchos espectrales. $\theta = 30^\circ$, $d = 1000 \text{ nm}$, $\lambda = 350 \text{ nm}$ a 650 nm .

2.5 Generación de segundo armónico como alternativa al uso de sistema monocromador.

2.5.1 Linealidades y no linealidades.

Durante mucho tiempo, a lo largo de la historia de la óptica y hasta los años 60, se consideró que la respuesta de cualquier medio al interactuar con luz era lineal. De esta

forma se consideró también que dicha respuesta podía ser expresada en términos de la capacidad de una onda electromagnética para inducir una separación de cargas en el medio, es decir, en términos de la polarización inducida sobre este [26],

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.20)$$

$\chi^{(1)}$: susceptibilidad lineal ($\epsilon = 1 + \chi^{(1)}$).

E : Intensidad de campo eléctrico.

Esta consideración tuvo algunas conclusiones importantes en la época, como que la absorción y el índice de refracción eran independientes de la intensidad óptica, que la frecuencia de luz no podía modificarse al atravesar un medio y que 2 haces de luz de diferente frecuencia no podían interactuar entre sí (principio de superposición).

Todas estas consideraciones fueron reevaluadas en 1960 cuando se inventó el láser, ya que al tener una fuente de luz de alta intensidad interactuando con un material se observó que éste respondía de forma no lineal, y que propiedades que antes se consideraron independientes de la intensidad ahora parecían no serlo. Tras algunos experimentos con el láser [27], se encontró que el índice de refracción podía variar con la intensidad, que haces de luz de diferente frecuencia en un mismo medio podían interactuar entre ellos (se deja de cumplir el principio de superposición) y que era posible modificar la frecuencia de un haz de luz cuando éste atravesaba un cierto medio, esto siempre y cuando la intensidad de la luz fuera suficientemente alta [26,28].

La linealidad o no linealidad es una propiedad del medio, no de la luz como tal. Por esa razón no es posible ver comportamiento no lineal en el vacío, es decir, para que haya no linealidades la luz debe interactuar con la luz a través de un medio que pueda exhibir respuestas ópticas no lineales.

Ya que la no linealidad depende del medio, la representación de la interacción luz-materia también se hará en términos de la separación de cargas producidas por el campo electromagnético sobre éste [26],

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.21)$$

\vec{P} es el vector polarización en notación de Einstein.

$\epsilon = (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$ representa cada componente cartesiana del vector polarización.

$\chi^{(n)}$ es tensor susceptibilidad de n-ésimo orden, al cual se asocian los efectos lineales y no lineales durante la interacción del medio con la luz. Para $n = 1$ se consideran los efectos lineales, y para $n \geq 2$ se consideran los efectos no lineales.

Según la ecuación 2.21 es posible excitar un fenómeno no lineal de cualquier orden, si se tiene la suficiente intensidad óptica incidiendo sobre un medio. Esta consideración no

es completamente cierta cuando se analiza la estructura cristalina del medio, particularmente de aquellos que poseen simetría de inversión.

Las estructuras cristalinas con simetría de inversión poseen un punto C a partir del cual, si se mide una cantidad vectorial en 2 posiciones diferentes (x,y,z) y (-x,-y,-z), esta cantidad será indistinguible en magnitud y opuesta en sentido (los vectores posición son antiparalelos respecto a C). Esto significa que es posible asociarles un operador de inversión $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, que toma una cantidad vectorial y la transforma en otra con la misma magnitud y diferente signo.

Al aplicar este operador sobre el vector polarización \mathbf{E} (y por lo tanto sobre la intensidad de campo eléctrico I) debería cumplirse que $\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E}$ [26],

$$\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E} \neq \chi^{(2)}_{ijk} E_j E_k + \chi^{(2)}_{ikj} E_i E_k + \chi^{(2)}_{kij} E_i E_j + \dots \quad 2.22$$

Lo cual solo se cumple cuando $\chi^{(2)} = 0$ para n par. Esta condición tiene una conclusión bastante importante: En materiales con simetría de inversión no es posible excitar fenómenos no lineales de orden par.

2.5.2 Generación de segundo armónico.

El fenómeno de interés en este trabajo de grado es un efecto no lineal de segundo orden conocido como generación de segundo armónico (SHG-Second Harmonic generation), que consiste en duplicar la frecuencia de un haz de luz haciéndolo pasar a través un medio que pueda exhibir una respuesta no lineal de segundo orden [27, 28]. Dicho de otra forma, es un proceso en el cual 2 fotones de la misma frecuencia ω_1 se “aniquilan” y crean un fotón con el doble de la frecuencia [31].

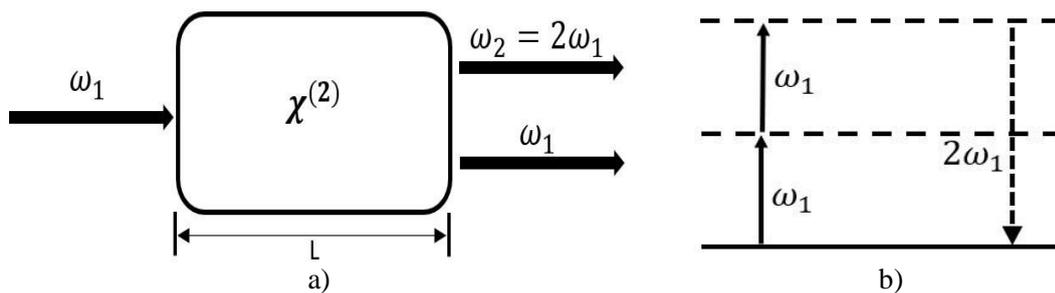


Figura 2.14. Generación de segundo armónico.

El medio sobre el cual se excita el segundo armónico es generalmente algún tipo de cristal que carezca de simetría de inversión, en este caso particular, uno que pueda generar segundo armónico en el visible, como el KDP ¹¹ o Nd:YVO_4 ¹².

Matemáticamente es posible visualizar este fenómeno si en la Eq 2.21 se considera solo el vector polarización de orden 2,

$$\vec{D}(\vec{r}) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}) \quad (2.23),$$

y una intensidad de campo eléctrico compleja,

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}) e^{i(\omega t - kx)} + \vec{E}(\vec{r}) e^{i(\omega t - kx)} \quad (2.24)$$

Donde $\vec{E}(\vec{r})$ es una amplitud compleja de varía en función de la posición.

Remplazando 2.24 en 2.23 obtenemos que:

$$\vec{D}(\vec{r}) = 2\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) e^{i(\omega t - kx)} + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) e^{i(2\omega t - 2kx)} + \text{c.c.} \quad (2.25)$$

c.c.: Complejo conjugado.

El primer término de la ecuación es un campo DC y se asocia a un fenómeno conocido como rectificación óptica. El segundo término presenta un campo electromagnético que oscila con el doble de la frecuencia del campo incidente ω , y está asociado con SHG [31].

Duplicar la frecuencia de la luz equivale a dividir entre 2 la longitud de onda de la misma onda. Así que si se tuviera un láser de banda estrecha y una longitud de onda 870 nm¹³ y se hace incidir sobre un medio no lineal como el que se describió anteriormente, podríamos obtener luz en 435 nm (longitud de onda en la cual resuena el Hg) con una banda estrecha también. De esta forma se estaría cumpliendo con las condiciones necesarias para usar de la ley de Beer-Lambert, y sería posible realizar un análisis de concentración de Hg basado en medidas de absorbancia sin necesidad de implementar un sistema monocromador.

El mismo concepto podría ser aplicado si se tuviera un láser en 1092 nm o 810 nm.

2.5.3 Eficiencia de conversión.

El principal problema de SHG es que la intensidad óptica de salida del medio no lineal es pequeña comparada con la intensidad a la entrada, en especial cuando no se trabaja en las

¹¹ Información sobre el cristal de segundo armónico :<http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/nonlinear-crystals/beta-barium-borate-bbo-crystals/>

¹² Información sobre el cristal de segundo armónico: <http://www.newlightphotonics.com/Laser-Crystals/Nd-doped-YVO4-Crystals>

¹³ Láser comercial-870nm disponible en <https://www.beamq.com/870nm-laser-diode-5mw300mw-p-596.html>

condiciones experimentales adecuadas [30]. Se han reportado experimentos de SHG con eficiencias de conversión superiores al 50% [36, 37, 38], en la mayoría de ellos pasando de 1064nm a 532nm, usando diferentes tipos de cristales (BBO, LBO y fibra de silicio) y fuentes de luz con diferentes intensidades. Aun así, nada garantiza que se puedan obtener resultados similares para todas las longitudes de onda o para todos los medios que exhiban linealidades de orden 2.

La eficiencia de conversión en SHG depende de varios factores [26]:

- La intensidad de la fuente de bombeo. Mayor intensidad \rightarrow Mayor eficiencia.
- La longitud del cristal (que depende directamente de longitud de onda y del spot size de la fuente de bombeo).
- La no linealidad efectiva del material χ_{eff} , que está asociada con la susceptibilidad no lineal del material [33].
- El desfase entre los campos ópticos del segundo armónico que se generan a lo largo del cristal.

La longitud del cristal y la no linealidad efectiva del cristal son parámetros fijos en SHG; uno se calcula en función de los parámetros de la fuente de radiación de entrada, y el otro es una propiedad intrínseca del material. En el caso de la intensidad, aunque es posible hacerla variar (con controladores de corriente, atenuadores o polarizadores), existen limitaciones impuestas por el dispositivo que genera la radiación de entrada; la potencia máxima, por lo cual en algún punto también será un valor fijo. Aunque es posible aumentar la intensidad focalizando la radiación de la fuente de luz, con el fin de “romper” dicho límite de potencia, existen algunas consecuencias al hacerlo (se explicarán más adelante). Esto quiere decir que un factor crítico en SHG será solucionar el problema del desfase de los campos ópticos de segundo armónico generados, luego de esto será prudente calcular la eficiencia de conversión debida a otros factores.

Para entender a qué se refiere el desfase entre los campos de segundo armónico pensemos en lo siguiente:

Un campo intensidad I_0 y frecuencia ω , puede excitar una polarización no lineal de segundo orden χ_2 en un cristal, tal que $\chi_2 \propto I_0^2$. Según las ecuaciones de Maxwell, los dipolos que se generan en cada punto del cristal, van a radiar, y emitirán un campo óptico con el doble de la frecuencia del campo incidente (Eq 2.25). Si la radiación de segundo armónico emitida por los dipolos a lo largo de cristal no está en fase, la interferencia destructiva entre las ondas de luz que se propagan en la dirección del eje z (figura 2.15), hará que la amplitud del campo óptico al final del cristal sea muy pequeña (o nula) y el efecto de SHG no será apreciable [26, 32].

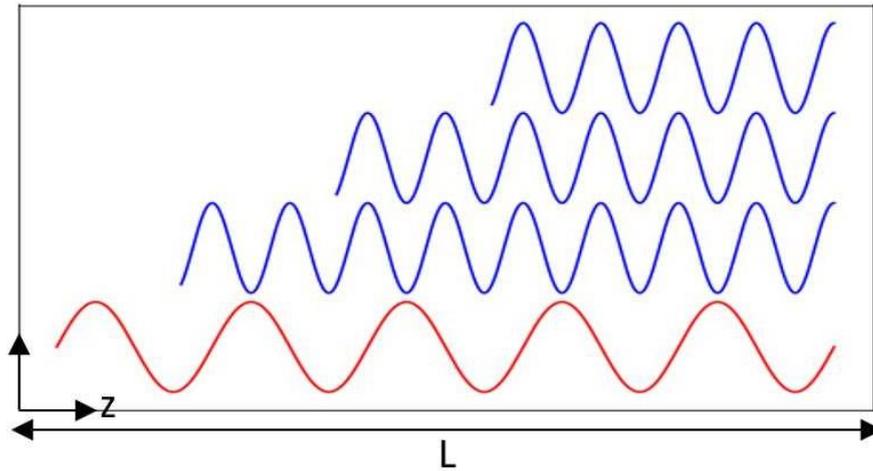


Figura 2.15. Esquema de campos ópticos de SHG en fase. Azul SHG. Rojo Campo fundamental [26].

Es necesario conseguir que los campos ópticos emitidos por los dipolos estén en fase entre sí; como se muestra en la figura 2.15, de esta forma se sumarán todas las contribuciones de los campos de segundo armónico radiados por los dipolos (interferencia constructiva), resultando a la salida del cristal un campo óptico mucho más intenso.

La eficiencia de conversión por unidad de longitud η , se puede calcular si se considera la relación entre parte espacial de la polarización no lineal de segundo orden, $\chi^{(2)}$, y el campo óptico de SHG $E_{2\omega}$ [26],

$$\eta = \frac{1}{\epsilon_0 \chi^{(2)}} \frac{E_{2\omega}}{E_{\omega}^2} = \frac{\chi^{(2)}}{2\epsilon_0} \frac{\Delta k}{k} \quad (2.26)$$

Δk se conoce como desajuste de vector de onda, y está dado por:

$$\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega} = 2k \frac{n(\omega)}{\omega} - k \frac{n(2\omega)}{2\omega} \quad (2.27)$$

k_{ω} y $k_{2\omega}$ son los vectores de onda del haz fundamental y del segundo armónico, respectivamente.

La mayor eficiencia por unidad de longitud se obtiene cuando $\Delta k = 0$, lo cual no es posible si se considera que índices de refracción que dependen de la frecuencia, como es el caso de la mayoría de materiales transparentes en el visible (como el cuarzo) presentan índices de refracción que varían con la frecuencia de la luz: Mayor frecuencia \rightarrow mayor índice de refracción. Esto quiere decir que el modo fundamental y el segundo armónico tienen índices de refracción diferentes, con lo cual $\Delta k \neq 0$ siempre, y la eficiencia de conversión debida al desfase nunca será del 100%.

Es posible solucionar este problema haciendo uso de una técnica conocida como “casamiento de fase” que utiliza la birrefringencia del cristal y el ángulo de polarización

de la luz para modificar el índice de refracción y así poder sintonizar la fase de los campos ópticos de SHG [26, 34].

La eficiencia de conversión calculada en la ecuación 2.27 considera únicamente las pérdidas de potencia óptica causadas por el desfase entre los campos del segundo armónico generados a lo largo del cristal. Los otros fenómenos seguirán generando “pérdidas” de potencia, aun cuando los campos ópticos estén en fase.

Los cálculos teóricos de la eficiencia de conversión, y particularmente los de la potencia de salida de segundo armónico, fueron realizados por Boyd y su equipo [30,39]. De forma resumida, para realizar estos cálculos se realizaron varias consideraciones, pero las más importantes son:

1. La fuente de luz (el láser) tiene un perfil de intensidad gaussiano, es decir, la mayor parte de la potencia está en el centro del haz de luz, y luego decrece exponencialmente hacia los bordes, tal y como se muestra en la figura 2.16.

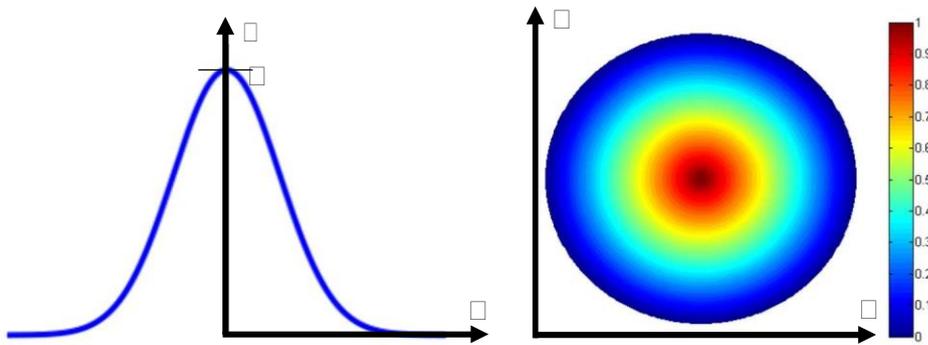


Figura 2.16. Perfil de intensidad gaussiano (simulación con Matlab)

2. El cristal de segundo armónico tiene una longitud L , que coincide con la profundidad de enfoque f del haz gaussiano, y está caracterizado por un coeficiente no lineal efectivo d_{eff} .

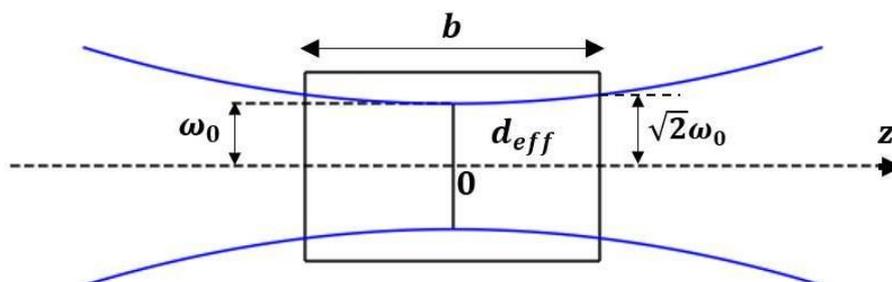


Figura 2.17. Haz gaussiano y profundidad de enfoque [28].

La profundidad de enfoque f es la distancia axial dentro de la cual el radio del haz varía máximo hasta $\sqrt{2} \omega_0$.

$$w_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{w_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}} \quad (2.28)$$

$n_0 = n(\omega)$: Índice de refracción para el armónico fundamental.

λ_0 : Longitud de onda del armónico fundamental.

w_0 es el radio de cintura del haz gaussiano, y es el valor mínimo que tiene el haz a lo largo del eje de propagación z.

3. El desajuste del vector de onda $\Delta k = 0$ ¹⁴.

Adicionalmente, existen 2 formas de incidir luz sobre el cristal:

1. Usando “frentes de onda planos” → Laser sin enfocar.
2. Usar un lente y enfocar toda la potencia óptica en el centro del cristal.

En el primer caso es necesario asegurarse que el spot size w_0 sea lo suficientemente grande como para despreciar los efectos de enfocar el láser sobre el cristal (como si fuera una onda plana, al menos en la región del cristal), y para evitar el efecto de walk-off transversal¹⁵. En este caso la expresión para la intensidad de segundo armónico $I_{2\omega}$ estará dada por [26]:

$$I_{2\omega} = \eta^2 I_{\omega}^2 \frac{L^2}{w_0^2} \quad (2.29)$$

η : coeficiente de ganancia de campo. Da información de todas las propiedades del cristal (incluida la geometría). Está relacionado con el coeficiente no lineal efectivo χ_{ijk}

Boyd [30] calculó la eficiencia de conversión de potencia de una onda de frecuencia ω_0 a una onda de frecuencia $2\omega_0$ como:

$$\eta = \frac{\chi_{ijk}(\omega_0)}{\chi_{ijk}(0)} = \frac{\tanh(\kappa L)}{\text{sech}(\kappa L)} \quad (2.30)$$

$$\eta = \frac{16 \chi_{ijk}(\omega_0)}{\chi_{ijk}(0)} \frac{L^2}{w_0^2} \quad (2.31) \quad \kappa = \frac{\Delta k}{2} \quad (2.31)$$

$$\eta = \frac{(\chi_{ijk}(\omega_0))^2}{2 \chi_{ijk}(0) |\chi_{ijk}(0)|} \quad (2.32)$$

$$\eta = \frac{\chi_{ijk}(\omega_0)}{\chi_{ijk}(0)} \quad (2.33)$$

¹⁴ En [30] se puede observar una gráfica de los cálculos que realizó Boyd sobre el efecto que tiene el desajuste del vector de onda sobre la eficiencia de conversión.

¹⁵ Walk off es un efecto en el cual, debido a la anisotropía de un medio, la distribución de intensidad de

un haz de luz deja de propagarse en la dirección del vector de onda \hat{k} [40].

ρ_1 y ρ_2 corresponden a la parte real de la amplitud normalizada de los campos del armónico fundamental y el segundo armónico, respectivamente.

ρ : Parámetro de distancia normalizado.

ρ_c : Distancia característica sobre la cual los campos ópticos (el fundamental y el segundo armónico) intercambian energía.

ρ_0 : Amplitud del campo óptico del armónico fundamental.

c : Velocidad de la luz.

La eficiencia de conversión típica (usando $d_{eff} = 4 \times 10^{-12}$ m/V, $L = 1$ cm, $P = 1$ W, $\lambda = 0.5 \times 10^{-6}$ m, y $n = 2$) está alrededor del %2 [30], incluso usando un phase-matching perfecto. Ya que la eficiencia de conversión depende directamente de la intensidad óptica ρ que incide sobre el cristal, tener un spotsize grande (al menos lo suficiente como considerar una onda plana en el cristal), no es una buena opción, ya que se estaría disminuyendo la intensidad (Eq 2.33).

$$\rho = \rho_0 / \rho_c \quad (2.34)$$

Con el fin de aumentar la intensidad que incide sobre el cristal, se considera la segunda opción: enfocar la fuente de luz usando lentes. La idea es simple, mientras más se enfoque la luz, más pequeño será el spotsize ρ_0 , y por lo tanto más grande será la intensidad óptica que incida sobre el cristal.

Boyd y Kleinman hicieron las consideraciones de cómo se debería enfocar la luz sobre el cristal para mejorar la eficiencia de conversión, y encontraron que la mejor opción es hacer que la cintura del nuevo haz (o spotsize) ρ_0 , coincida con el centro del cristal, y que la longitud del cristal coincida con la profundidad de enfoque b [39].

La eficiencia de conversión en este caso es mucho más compleja de calcular, ya que al enfocar el láser en un punto la onda que se propaga en el cristal no puede considerarse “plana”, y deberá considerarse el efecto del enfoque y del walk-off [26].

$$\rho_{00} = \frac{\rho_0^2}{\rho_c^2} h(\rho, \rho_c) \quad (2.35)$$

$h(\rho, \rho_c) = 1$ si se trabaja con un laser sin enfocar (“onda plana”)

ρ_c cuantifica el efecto del enfoque al comparar la longitud del cristal con el parámetro de enfoque ρ .

ρ_c Cuantifica el efecto del walk off transversal.

$h(\rho, \rho_c)$ es una cantidad que debe evaluarse numéricamente. [26] y [32] muestran los resultados de dichos cálculos numéricos.

ρ_0 no es el mismo spot size usando en la ecuación 2.29. En este caso se refiere al spot size obtenido luego de enfocar el haz gaussiano.

Al enfocar el haz no solo cambia el tamaño de la cintura w_0 , también cambia la profundidad de enfoque b ¹⁶.

2.5.4 ¿Es viable usar SHG para generar fuente de luz?

Existen muchos reportes que hablan de eficiencias de hasta 85 % [36, 37, 38, 41] para SHG de 1064 nm a 532 nm (verde), la mayoría de ellos (sobre todo los que reportan más eficiencia) usan láseres de poco más de 1W en potencia óptica.

En el caso de generar segundo armónico en el visible, particularmente para la región del azul, los resultados de eficiencia de conversión no son muy buenos. Teóricamente se esperaría que la eficiencia de conversión sea menor al 1%, por ejemplo, en [26] se usa un láser en 980 nm con 50 mW, un cristal de BBO y la técnica de phase-matching, y a la salida del cristal solo obtienen una potencia del orden de nW (lo cual no es suficiente para análisis espectrométricos). En [44] se habla de eficiencias de conversión del 55%, pero con técnicas mucho más complejas que incorporan fibras dopadas con algún material que incorporan un cristal no lineal LBO para generar un determinado tipo de resonador, sin mencionar que la potencia que usan es superior a los 13 W (que son muy costosas).

Existen otros reportes de SHG en la región del azul donde la eficiencia de conversión está entre 10 y 55% [42,43]. Esta diferencia en la eficiencia conversión radica en la técnica usada para enfocar la radiación de los dipolos que emiten el segundo armónico. Dicha técnica es conocida como quasiphase-matching, y permite mejorar la eficiencia de conversión de SHG al cambiar el cristal no lineal homogéneo por un cristal con propiedades ópticas moduladas espacialmente, es decir, un cristal no lineal con una estructura periódica. [45].

En este punto tenemos 2 razones para descartar SHG como una técnica viable para generar fuentes de luz que nos sirvan en un análisis espectrométrico de Hg. La primera es el requerimiento de potencia; mientras más potencia \rightarrow más eficiencia, pero también mayor costo (Los láseres de alta potencia son bastante costosos). La Segunda es que, aunque la técnica de quasi phasematching puede lograr eficiencias del 10% para potencias ópticas de 20 mW (lo cual es asequible en cuanto al costo y más que suficiente en potencia para análisis espectrométricos), solo es posible con algunos cristales. Además, su manufactura es más compleja que la de los materiales no lineales homogéneos, lo cual aumenta el costo de manufactura.

En resumen, para SHG es necesario gastar en potencia o gastar en el cristal en la técnica de enfocamiento, y sea cual sea la elección no cumple con los criterios de bajo costo estipulados en los objetivos de este trabajo de grado, con lo cual SHG queda descartada.

¹⁶ Las fórmulas necesarias para calcular los parámetros del haz gaussiano luego de ser enfocado pueden encontrarse en [28].

REFERENCIAS

- [1] R. Levinson, *More Modern Chemical Techniques*, London: Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly. 2001.
- [2] R. Beaty and J. Kerber, *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. Shelton: PerkinElmer Instruments, pp 1-5,2002
- [3] P. Elmer, *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. USA: The Perkin-Elmer Corporation, pp. 3-6, 1996.
- [4] R.G. Grainger, *Atmospheric Radiative Transfer*,ed, Oxford university: Press, pp. 83-86, 2010. [online] available: <http://eodg.atm.ox.ac.uk/user/granger/research/book/>
- [5] P Bernath, *Spectra of atoms and molecules*. 3rd. ed, Oxford university: press, pp. 11-22, 2016.
- [6] C. Levada, H. Maceti, I. Lautenschleguer and M. de Magalhães Oliveira Levada “Consideraciones sobre el modelo del átomo de Bohr”, vol 69, No 2, Rev Soc Quím Perú, pp. 178-184, abril 2013.
- [7] G Patricia López-Herranz, “Oximetría de pulso: A la vanguardia en la monitorización no invasiva de la oxigenación”, Rev Med Hosp Gen Mex 2, Vol. 66, No. 3 pp. 160 – 169, jul.-Sep. 2003.
- [8] A. Sassaroli, S. Fantini, “Comment on the modified Beer–Lambert law for scattering media”, *Phys. Med. Biol.*, vol. 49, no 14, pp. 255 257, 2004.
- [9] P. Kluczynski, J.Gustafsson, A. Lindberg, O Axner, “Wavelength modulation absorption spectrometry—an extensive scrutiny of the generation of signals”. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, no 8, pp. 1277-1354, 2001.
- [10] A. Mehta. (2012, abril 12), Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy – Derivation of Beer-Lambert Law. [Online]. Available: <https://pharmaxchange.info/2012/04/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-%E2%80%93-derivation-of-beer-lambert-law> . [Accessed: 16- Aug- 2018].
- [11] D. F. SWINEHART, “The beer-lambert law”. *Journal of chemical education*, vol. 39, no 7, pp. 333, 1962.
- [12] A.M Cubillas,O.M.Conde, C.Jáuregui, A.Cobo, J.M.Lopez, “Detección de gas metano mediante espectroscopia de absorción óptica y algorítmica multilinea ILS”, 4ª Reunión Española de Optoelectrónica OPTOEL’05 ,Universidad de Cantabria-España. pp. 375-379, 2005.
- [13] J.H. HARDESTY, B. ATTILI, *Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry*. Collin College, Department of Chemistry, 2010.

- [14] Dr. Paschotta (2018,02,26). Saturable absorbers, passive mode locking, Q switching, lasers [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/saturable_absorbers.html
- [15] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principios de análisis instrumental, 6ta edición, Cengage Learning, México, 2008.
- [16] X.C. Perez, “Diseño y caracterización de rejillas de difracción para un sistema láser de amplio espectro”, tesis de pregrado, facultad de ingeniería, universidad nacional autónoma de México, Mx ,2016.
- [17] Dane R. Austin, Tobias Witting, and Ian A. Walmsley, "Broadband astigmatism-free Czerny-Turner imaging spectrometer using spherical mirrors," Appl. Opt. 48, pp. 3846-3853, July 2009.
- [18] C. Palmer and E. Loewen, Diffraction grating handbook, 7th ed. Rochester, N.Y: Newport Corporation, 2014, pp. 21-33.
- [19] Davis, Arthur. “Stray Light in Czerny Turner Monochromators”. University of Rochester, Research gate, pp 6-9. September 2017.
- [20] Edmund Optics Inc. and E. Inc., "What is the difference between holographic and ruled diffraction gratings?", Edmundoptics.com, 2018. [Online]. Available: <https://www.edmundoptics.com/resources/faqs/optics/diffraction-gratings/what-is-the-difference-between-holographic-and-ruled-diffraction-gratings/> . [Accessed: 05 Sep. 2018].
- [21] E. Hecht, Optics, 5th ed. Boston: Pearson, 2017, pp. 193-198.
- [22] D Halliday, R. Resnick and J. Walker, Fundamentals of physics. 9th ed. United States of America: John Wiley, pp.990-994, 2011.
- [23] M. BASS, et al. Handbook of Optics Volume I Fundamentals, Techniques. 2nd ed. NY: McGraw-Hill, INC, 1995, 1995.
- [24] Born, Max; Wolf, Emil, Principles of Optics, Cambridge: Cambridge University Press. pp. 14–24. ISBN 0-521-64222-1.
- [25] K. M. Rosfjord, R. A. Villalaz. T. K. Gaylord, “Constant-bandwidth scanning of the Czerny–Turner monochromator”. App opt, vol. 39, no 4, pp. 568-572, Feb 2000.
- [26] Michiel .J.A. de Dood, Second-harmonic generation (how to get from a wavelength of 980 to 490 nm), Huygens Laboratorium, p.p 2-15 .2016
- [27] P. A. Franken et al., “Generation of optical harmonics”, Phys. Rev. Lett. 7 (4), 118 (1961) (first report of second-harmonic generation, not yet phase-matched)
- [28] B. Saleh and M. Teich, Fundamentals of photonics. Chicester: Wiley, 2013, pp. 738-745.

- [29] Paschotta, D. (2018). Encyclopedia of Laser Physics and Technology - frequency doubling, frequency-doubled laser, second-harmonic generation, SHG, design, physical mechanism, pulses. [online] Rp-photonics.com. Available at: https://www.rp-photonics.com/frequency_doubling.html [Accessed: 26 Nov. 2018].
- [30] Boyd, R. Nonlinear optics, Second harmonic generation. San Diego, CA: Academic Press. pp. 97-105. 2003.
- [31] Boyd, R. Nonlinear optics. San Diego, CA: Academic Press. 2003. pp. 5-7.
- [32] Y.R. Shen, The principles of nonlinear optics, John Wiley, New York, 1984.
- [33] D. Paschotta, "Encyclopedia of Laser Physics and Technology - effective nonlinear coefficient, self-phase modulation, nonlinear frequency conversion, deff", Rp-photonics.com, 2018. [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/effective_nonlinear_coefficient.html [Accessed: 28- Nov- 2018].
- [34] D. Paschotta, "Encyclopedia of Laser Physics and Technology - phase matching, phase-matched, nonlinear frequency conversion, phase mismatch, critical, noncritical, collinear, type I, type II", Rp-photonics.com, 2018. [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/phase_matching.html [Accessed: 28- Nov- 2018].
- [35] Boyd, R. Nonlinear optics, Nonlinear, Optical Interactions with Focused Gaussian Beams. San Diego, CA: Academic Press. 2003. pp.97-105.
- [36] Ou, S. Pereira, E. Polzik and H. Kimble, "85% efficiency for cw frequency doubling from 108 to 054 μm ", Optics Letters, vol. 17, no. 9, p. 640, 1992.
- [37] T. Südmeyer et al., "Efficient 2nd and 4th harmonic generation of a single-frequency, continuous-wave fiber amplifier", Opt. Express 16 (3), 1546 (2008).
- [38] A. Canagasabey et al., "High-average-power second-harmonic generation from periodically poled silica fibers", Opt. Lett. 34 (16), 2483 (2009)
- [39] Boyd, R. Nonlinear optics, Harmonic Generation Using Focused Gaussian Beams, San Diego, CA: Academic Press. pp.97-105, 2003.
- [40] D. Paschotta, "Encyclopedia of Laser Physics and Technology - spatial walk-off, extraordinary polarization, walk-off angle, anisotropic, crystal, walk-off compensation", Rp-photonics.com, 2018. [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/spatial_walk_off.html. [Accessed: 05- Dec- 2018].
- [41] M. Zhou, B. Yan, G. Bao, Y. Zhang, C. Gawith, D. Wang, Y. Qi and Y. Bi, "52% optical-to-optical conversion efficiency in a compact 1.5 W 532 nm second harmonic generation laser with intracavity periodically-poled MgO:LiNbO₃", Laser Physics, vol. 20, no. 7, pp. 1568-1571, 2010.
- [42] K. Mizuuchi, K. Yamamoto and T. Taniuchi, "Second- harmonic generation of blue light in a LiTaO₃ waveguide", Applied Physics Letters, vol. 58, no. 24, pp. 2732-2734, 1991.

- [43] Y. Kitaoka, T. Yokoyama, K. Mizuuchi and K. Yamamoto, "Miniaturized Blue Laser using Second Harmonic Generation", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 39, no. 1, 6, pp. 3416-3418, 2000.
- [44] B. Leconte, H. Gilles, T. Robin, B. Cadier and M. Laroche, "75 W blue light generation at 452 nm by internal frequency doubling of a continuous-wave Nd-doped fiber laser", Optics Express, vol. 26, no. 8, pp. 10000-10004, 2018.
- [45] D. Paschotta, "Encyclopedia of Laser Physics and Technology - quasi-phase matching, QPM, periodic poling, nonlinear crystal, orientation-patterned GaAs", Rp-photonics.com, 2018. [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/quasi_phase_matching.html [Accessed: 07- Dec- 2018].

Capítulo 3

3 Implementación del prototipo del sensor para pruebas de absorción de Hg

Resumen

En este capítulo se detallan los cálculos necesarios para implementar el sistema monocromador: ángulo de incidencia, ángulo de difracción, tamaño de la rendija de salida y distancias a las que deben ubicarse unos elementos de otros de acuerdo con especificaciones físicas como la distancia focal de los espejos. También se encontrará un esquema del diseño general del sensor, el cual consiste en una fuente de luz, el monocromador, un sensor de luz y un microcontrolador Arduino 1.

3.1 Diseño del monocromador

3.1.1 Cálculos

3.1.1.1 Posición angular y lineal de los elementos ópticos

A partir de la ecuación 2.14 (sección 2.4.1.3) se programó un barrido de parámetros usando el software libre Jupyter (Basado en Python), en el cual se calcula para diferentes longitudes de onda, el ángulo de difracción (o posición angular) en función del ángulo de incidencia θ_i .

Tabla 3.1. Posición angular a la salida de la red de difracción para $\lambda=404.6$ nm.

$$\theta_d = \theta_i + m\lambda/d \quad \theta_d = \theta_i - m\lambda/d \quad \theta_d = \theta_i \pm m\lambda/d$$

θ_i	$\theta_d(\theta = \theta_i + m\lambda/d)$	θ_i	$\theta_d(\theta = \theta_i - m\lambda/d)$	θ_i	$\theta_d(\theta = \theta_i \pm m\lambda/d)$
0	29.04654701	30	-0.829671882	60	-22.36499204
2	26.78350177	32	-2.544726989	62	-23.41746307
4	24.56740857	34	-4.224974307	64	-24.41067189
6	22.39511425	36	-5.869628768	66	-25.34231584
8	20.26403719	38	-7.477767708	68	-26.21008988
10	18.17207146	40	-9.048333938	70	-27.01171182
12	16.11751285	42	-10.5801385	72	-27.74494999
14	14.09900119	44	-12.07186334	74	-28.40765277
16	12.11547499	46	-13.52206426	76	-28.99777965
18	10.16613562	48	-14.92917424	78	-29.51343295
20	8.250418852	50	-16.2915076	80	-29.9528893
22	6.367972122	52	-17.60726515	82	-30.31463003
24	4.518636486	54	-18.87454069	84	-30.59736934
26	2.702432187	56	-20.09132913	86	-30.80007907
28	0.919547195	58	-21.25553647	88	-30.92200932

Tabla 3.2. Posición angular a la salida de la red de difracción. $\lambda=435.8\text{m}$.

$$d \sin \theta = m \lambda \quad \theta = \arcsin \left(\frac{m \lambda}{d} \right)$$

m	θ (grados)	m	θ (grados)	m	θ (grados)
0	31.53101271	30	1.315626706	60	-20.06374548
2	29.21318361	32	-0.398739688	62	-21.09943406
4	26.94940539	34	-2.076446952	64	-22.07587137
6	24.73560339	36	-3.716819675	66	-22.99093319
8	22.5684501	38	-5.319040174	68	-23.84249902
10	20.44522888	40	-6.882153553	70	-24.62847535
12	18.3637302	42	-8.405072285	72	-25.34682081
14	16.32217179	44	-9.886580601	74	-25.99557277
16	14.31913643	46	-11.32533897	76	-26.57287497
18	12.35352316	48	-12.71988891	78	-27.07700544
20	10.42450858	50	-14.06865848	80	-27.50640404
22	8.531516104	52	-15.36996861	82	-27.85969886
24	6.674191426	54	-16.62204058	84	-28.13573039
26	4.852382746	56	-17.823005	86	-28.33357291
28	3.066124929	58	-18.97091235	88	-28.45255198

Tabla 3.3. Posición angular a la salida de la red de difracción. $\lambda=546.1\text{ nm}$.

$$d \sin \theta = m \lambda \quad \theta = \arcsin \left(\frac{m \lambda}{d} \right)$$

m	θ (grados)	m	θ (grados)	m	θ (grados)
0	40.9439185	30	8.935355669	60	-12.1636939
2	38.34684836	32	7.203898348	62	-13.15743835
4	35.84281054	34	5.516194601	64	-14.09167253
6	33.42133266	36	3.872403462	66	-14.9647931
8	31.07414617	38	2.272862144	68	-15.77520721
10	28.7946484	40	0.71807187	70	-16.52135077
12	26.57752495	42	-0.791314613	72	-17.20170736
14	24.41847793	44	-2.254504332	74	-17.81482755
16	22.3140263	46	-3.670574612	76	-18.35934842
18	20.26135638	48	-5.038483186	78	-18.83401267
20	18.25820816	50	-6.357078213	80	-19.23768714
22	16.30278765	52	-7.62510848	82	-19.56938006
24	14.39369838	54	-8.841234022	84	-19.82825669
26	12.5298874	56	-10.0040374	86	-20.01365285
28	10.71060215	58	-11.11203576	88	-20.12508592

En la figura 3.1 se evidencia claramente el fenómeno de separación espectral, ya que en ningún punto se observa solapamiento entre las líneas que representan cada longitud de onda para un ángulo de incidencia dado, además mientras mayor es la separación espectral entre 2 líneas más grande es la separación angular de las misma (como se esperaría que ocurriera para colores lejanos en el espectro electromagnético, como el violeta y el verde).

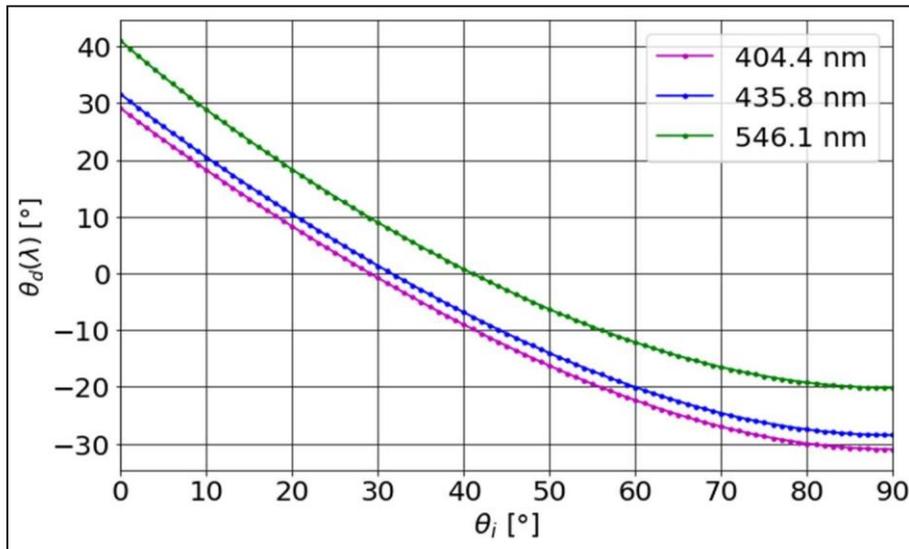


Figura 3.1. Posición angular a la salida de la red de difracción en función del ángulo de incidencia para diferentes longitudes de onda. $\square = \square$. $\square = \square \square \square \square$. $\square = \square$. $\square \square \times \square \square \square \square \square \square$.

Como se puede ver en las tablas 3.1, 3.2, 3.3 y en la figura 3.1, existen muchos valores teóricos para la posición angular de una longitud de onda particular. Elegir una posición angular de forma arbitraria, aunque funcional, es algo poco práctico, ya que implicaría cambiar la disposición de todos los elementos (el ángulo de reflexión de espejo colimador, posición del espejo focal y posición de la rendija de salida) para cada longitud de onda.

Un enfoque mucho más práctico es usar el ángulo de desviación $2K$ y el ángulo de escaneo 2ϕ [18, 19, 25]. Así, K puede verse como el ángulo que forma cualquiera de los espejos, con respecto a una línea horizontal de referencia que atraviesa el centro de la red de difracción (ver figura 3.2). ϕ es el ángulo que forma una línea normal al plano de la red y la línea horizontal de referencia.

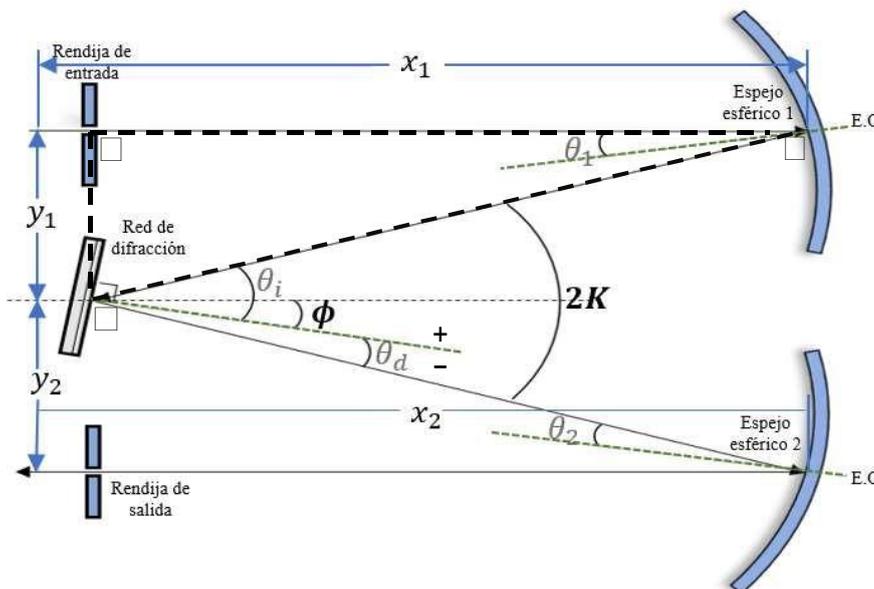


Figura 3.2. Esquema monocromador

Las líneas punteadas de color verde representan las los ejes de los espejos y la normal de red de difracción

Que pueden relacionarse con los ángulos de incidencia θ_i y difracción θ_d a partir de las siguientes expresiones:

$$2\theta = \theta_i - \theta_d = \dots \quad (3.1)$$

$$2\theta = \theta_i + \theta_d = \dots \quad (3.2)$$

Recordar que el ángulo θ_d se considera negativo al derecho de la línea normal al plano de la red de difracción (línea verde en la figura 3.2) por esa razón $2K$ se escribe como la resta de los ángulos.

θ puede entenderse como el ángulo que forman la línea horizontal del monocromador y la línea normal del plano de la red de difracción. Ambas pasan por el centro geométrico de la red de difracción, y son de gran ayuda para orientarla en un montaje practico.

Remplazando 3.1 y 3.2 en 2.13 , la cual se pone de nuevo para facilitar la lectura,

$$\dots = \dots(\theta_i) + \dots(\theta_d) \quad (2.13)$$

Y aplicar identidades trigonométricas de suma de ángulos, se obtiene que:

$$\dots = 2\dots(\theta) \dots(\theta) \quad (3.3)$$

Esta versión de la ecuación de la red de difracción es de mucha utilidad en el diseño de monocromadores, ya que al mantener constante el ángulo de desviación (ver figura 3.2), se están fijando posiciones, tanto angulares como espaciales, para los espejos y las rendijas. Así, para sintonizar una determinada longitud de onda λ , bastará con fijar un valor para K , calcular θ usando la ecuación 3.3, y rotar la red de difracción θ grados respecto a la línea horizontal tal y como se muestra en la figura 3.2.

Tabla 3.4. Ángulo de escaneo dividido 2 para diferentes valores de K y λ .

$$\theta = \theta_i = \dots \quad \theta = \theta_i + \dots$$

K	θ (404.6 nm)	θ (404.6 nm)	θ (404.6 nm)
30	16.27901	17.57363	22.23146
31	16.452	17.76125	22.47369
32	16.63402	17.95871	22.72879
33	16.82552	18.16648	22.99742
34	17.02695	18.38508	23.28028
35	17.23882	18.61504	23.57812
36	17.46168	18.85699	23.89176
37	17.69611	19.11155	24.2221
38	17.94277	19.37945	24.57012
39	18.20234	19.66146	24.93688
40	18.47559	19.95841	25.32357
41	18.76335	20.27121	25.73146
42	19.06653	20.60088	26.16196

43	19.38611	20.94851	26.61662
44	19.72318	21.3153	27.09717
45	20.07894	21.70258	27.60551

Cualquiera de las opciones de la tabla 3.4 es válida para el diseño del monocromador, solo debetenerse en cuenta que $\theta_1 + \theta_2 < \theta_0$, o la luz no impactará contra la cara escalonada de la red de difracción.

En cuanto a las distancias L_1 y L_2 , (Figura 3.2) el objetivo es sencillo: debemos hacerlas coincidir con la distancia focal de los respectivos espejos 1 y 2 (colimador y focal) [5]. Las distancias L_1 y L_2 se calculan conociendo el ángulo θ , θ_1 , θ_2 , y considerando el triángulo rectángulo ABC mostrado en la figura 3.2 (líneas punteadas).

$$L_{1,2} = L_{f,1,2} * \tan(\theta) \quad (3.4)$$

En este proyecto se usarán 2 espejos esféricos idénticos con diámetro $\phi = 25$ mm y distancia focal $f = 50$ mm.

Tabla 3.5. Ángulo de escaneo dividido 2 para diferentes valores de K. $\theta_{1,2} = \theta_0 / 2$.

K [grados]	$\theta_{1,2}$ [mm]
30	28.87
31	30.04
32	31.24
33	32.47
34	33.73
35	35.01
36	36.33
37	37.68
38	39.06
39	40.49
40	41.95
41	43.46
42	45.02
43	46.63
44	48.28
45	50.00

Al tener 2 espejos idénticos, L_1 y L_2 son iguales, y según la ecuación 3.5 θ_1 y θ_2 también lo serán.

Se debe tener en cuenta que los valores de $\theta_{1,2}$ están restringidos por el tamaño físico de los elementos que conforman el monocromador, o más específico, de los soportes de dichos elementos. Así, si un elemento óptico está ubicando en el centro de su soporte, la magnitud de θ_0 no podrá ser menor a suma de los tamaños de los soportes dividido entre 2.

La tabla 3.5 muestra valores de α_1 y α_2 para diferentes valores del ángulo de desviación dividido 2 (que en este caso coincide con el ángulo que forma el rayo de luz con el plano horizontal del monocromador). Por conveniencia y por el tamaño de los soportes de los elementos ópticos, se elegirá $\alpha_{1,2} = 45^\circ$, con lo cual, según la ecuación 3.4 (y teniendo en cuenta que $\alpha_{1,2} = 45^\circ$) K será igual a 45° .

Por último, tenemos los ángulos α_1 y α_2 , que corresponden al ángulo que forma el eje óptico de cada espejo con el plano horizontal del monocromador. Debido a la naturaleza esférica de los espejos, el ángulo de incidencia y reflexión deben ser iguales si se miden respecto al eje óptico del espejo (ver sección 2.4.1.4). Así, si $\alpha_{1,2} = \alpha_{1,2}$ y se considera nuevamente el triángulo rectángulo ABC, tendremos que:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = 45^\circ \quad (3.5)$$

Con lo cual ya tendríamos definidas todas las posiciones (angulares y lineales) de los elementos que conforman el monocromador.

3.1.1.2 Tamaño de la rendija de salida

Para calcular el ancho de la rendija de salida se programó un barrido de la ecuación 2.19, mostrada para facilitar la lectura,

$$\Delta x = \frac{d \sin(\alpha)}{\cos(\alpha)} \Delta \alpha \quad (2.19)$$

en función del ángulo de difracción, para las diferentes longitudes de onda de interés. Para observar claramente la diferencia entre los tamaños de las rendijas según la longitud de onda, los resultados que se muestran en la figura 3.2 se grafican en función del ángulo de incidencia α_i (del cual depende el ángulo de difracción).

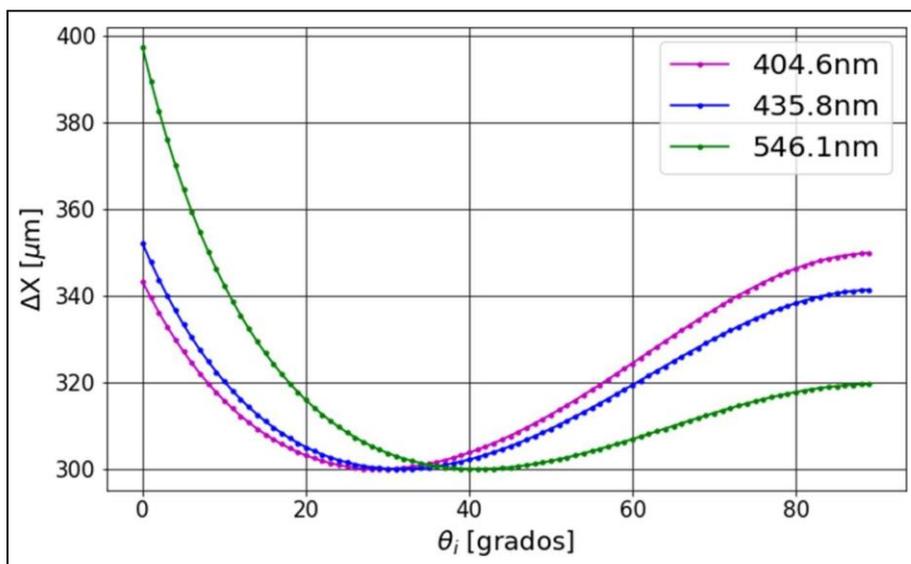


Figura 3.3. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda.

$$\Delta x = d \cdot \Delta \alpha = \frac{d \sin(\alpha)}{\cos(\alpha)} \Delta \alpha \quad \alpha = 45^\circ$$

Por ejemplo, para un ángulo de incidencia de 80°, un ancho espectral de 5 nm, el tamaño de la rendija puede variar hasta 30 μm para las longitudes de onda de interés mostradas en la tabla 3.3. Teóricamente, variaciones aparentemente pequeñas como esta pueden llevar a un cambio considerable (dependiendo de la aplicación) en el ancho espectral de la luz de salida.

Para este ejemplo particular si se usa una rendija de 338-340 μm se tendrá un ancho espectral de 5 nm para 435.8 nm y un ancho espectral de 5.3 nm para 546.1. Para esta aplicación de espectrometría de absorción, variaciones de esta magnitud en el ancho espectral no son muy relevantes [4], por lo cual no debería presentarse ningún problema si se usa una rendija del mismo tamaño para las 3 longitudes de onda de interés.

Tabla 3.6. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda en función del Angulo de incidencia. $\Delta\lambda = \lambda \cdot \Delta\theta / \sin^2\theta$

θ	$\Delta\lambda [nm]$ 338.0 - 340.0	$\Delta\lambda [nm]$ 330.0 - 335.0	$\Delta\lambda [nm]$ 320.0 - 325.0	θ	$\Delta\lambda [nm]$ 300.0 - 305.0	$\Delta\lambda [nm]$ 300.0 - 305.0	$\Delta\lambda [nm]$ 300.0 - 305.0
2	336.1	343.7	382.5	46	308.6	306.0	300.6
4	329.9	336.5	370.1	48	310.5	307.5	301.2
6	324.5	330.3	359.4	50	312.5	309.3	301.9
8	319.8	324.9	350.3	52	314.7	311.1	302.7
10	315.7	320.2	342.3	54	317.0	313.1	303.6
12	312.3	316.1	335.4	56	319.4	315.1	304.6
14	309.3	312.6	329.5	58	321.9	317.2	305.7
16	306.8	309.6	324.3	60	324.4	319.4	306.9
18	304.8	307.1	319.8	62	326.9	321.6	308.1
20	303.1	305.0	315.9	64	329.5	323.7	309.3
22	301.9	303.4	312.6	66	331.9	325.9	310.5
24	300.9	302.0	309.7	68	334.4	328.0	311.7
26	300.3	301.1	307.3	70	336.7	330.0	312.9
28	300.0	300.4	305.3	72	339.0	332.0	314.0
30	300.0	300.1	303.7	74	341.1	333.8	315.1
32	300.3	300.0	302.4	76	343.0	335.4	316.1
34	300.8	300.2	301.4	78	344.7	336.9	317.0
36	301.6	300.6	300.7	80	346.2	338.2	317.7
38	302.6	301.3	300.2	82	347.5	339.3	318.4
40	303.8	302.2	300.0	84	348.5	340.2	318.9
42	305.2	303.3	300.0	86	349.3	340.8	319.3
44	306.8	304.5	300.2	88	349.7	341.2	319.5

En la figura 3.4a y 3.4b, se observa que variar el ancho espectral lleva a cambios considerables en el ancho de la rendija de salida (mucho más que cuando se cambia de longitud de onda), y que la forma general de las curvas no cambia para distintos $\Delta\lambda$. Otra cosa que se puede notar, es que mientras mayor es el ancho espectral, mayor es la

diferencia entre los anchos espectrales de diferentes colores si se usa un tamaño de rendija fijo (la separación entre curvas pasa de 10 a 100 micras).

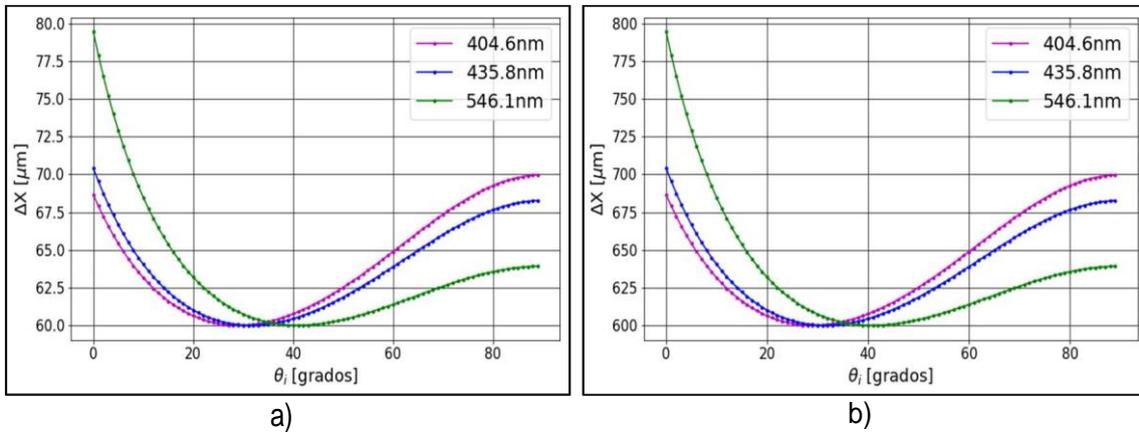


Figura 3.4. Tamaño de la rendija de salida para diferentes longitudes de onda. a) $\Delta X = \dots$. b) $\Delta X = \dots$.

Los valores sombreados en gris en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6 son los valores tentativos para construir el monocromador. La elección final para las distancias y ángulos de rotación se hizo en función de las distancias que permitan las perforaciones de la mesa sobre la cual se hará el montaje experimental.

REFERENCIAS

- [1] C. Palmer and E. Loewen, Diffraction grating handbook, 7th ed. Rochester, N.Y: Newport Corporation, 2014, pp. 21-33.
- [2] Davis, Arthur. "Stray Light in Czerny Turner Monochromators". University of Rochester, Research gate, pp 6-9. September 2017.
- [3] K. M. Rosfjord, R. A. Villalaz. T. K. Gaylord, "Constant-bandwidth scanning of the Czerny–Turner monochromator". App opt, vol. 39, no 4, pp. 568-572, Feb 2000.
- [4] Persistent Lines of Neutral Mercury (Hg I)", Physics.nist.gov, 2018. [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable3.htm>. [Accessed: 06- Nov- 2018].
- [5] R. P. Shukla, D. V. Udupa, Manika Mallick, Sanjay Somkuwar, B. J. Shetty, A. K. Sinha and V. C. Sahni, "Design and Development of 0.5 m Scanning Monochromator and its Application to 15N Analysis". BARC Newsletter, pp. 12-19. Feb 2005.

Capítulo 4

4 Experimento y análisis de resultados

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados del diseño de la parte espectrométrica del sensor de Hg, un modelo de la estructura implementada, cuyas partes fueron fabricadas en ácido poliláctico (PLA) usando una impresora 3D. Se muestran los espectros medidos de las fuentes de luz que se propusieron para realizar las pruebas de absorción, y los espectros de salida obtenidos con el monocromador implementado. También se muestran los resultados de las pruebas de absorción con diferentes longitudes de onda, sobre una muestra Hg disuelto en una solución de ácido nítrico y agua destilada. Adicionalmente se presenta un algoritmo, que basado en la ley de Beer-Lambert, usa sensores de intensidad óptica implementados en Arduino para calcular la concentración y la constante de absorción del elemento de análisis.

4.1 Elementos para el montaje experimental

El primer paso para poder realizar las pruebas de absorción es generar las fuentes de luz con las longitudes de onda de interés (406 nm, 436 nm y 546nm). Una vez obtenidas se caracterizarán y se determinará su fiabilidad un análisis espectro métrico de absorción atómica.

Como se mencionó al final de capítulo 2, usar SHG para construir las fuentes es bastante costoso (sin mencionar el hecho de que trabajar con altas potencias puede ser peligroso para el usuario), con lo cual se determinó que utilizar luz blanca y un monocromador reflectivo (ver figura 2.5a) es una mejor opción cuando se consideran costos y simplicidad.

4.1.1 Características de los elementos

En la tabla 4.1 se muestran las características de los elementos elegidos para implementar el prototipo mostrado en la figura 3.5 (sección 3.1.2)

Tabla 4.1. Elementos para la construcción del prototipo.

Elemento	Características	Fabricante
Espejo 1	Geometría esférica. $\phi = 50$ mm, $\theta = 25$ mm. Mat plata	Edmund Optics
Espejo 2	Geometría esférica. $\phi = 50$ mm, $\theta = 25$ mm. Mat plata	Edmund Optics
Rendija de entrada	Geometría circular, $\phi_{\text{rendija}} = 5$ mm	No reportado
Rendija de salida	Geometría rectangular, $\Delta\phi = 330 \pm 50$ mm. Mat PLA	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8

Red de difracción	Tipo escalonada, $\lambda_{\text{grating}} = 25 \mu\text{m}$, 1200 líneas/mm .	Edmund optics
Fuente de entrada	LED blanco, $\lambda_{\text{LED}} = 3 \mu\text{m}$, Temp color 6000-7000°k, $\lambda = 4 \mu\text{m}$.	No reportado
Otras fuentes	Laser semiconductor GaN. $\lambda_{\text{laser}} = 7 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{emitted}} = 438 \text{ nm}$.	RPMC
	Apuntador láser violeta/azul. Modelo: JBL4006. $\lambda_{\text{laser}} = 8 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{emitted}} = 438 \text{ nm}$.	No reportado
Sensores ópticos	Conversor Intensidad-frecuencia TSL 235R. Luxómetro TSL256.	Adafruit
Microcontrolador	Arduino 1	Arduino
Muestra de Hg	Estándar de Hg Merck, disolución en ácido nítrico.	Laboratorios Merck
Espectrofotómetro	Rango detección 380nm-750 nm. Modelo: CCS100	Thorlabs
Base del sensor	Placa con perforaciones tipo cuadrícula impresa en PLA. Dimensiones: largo 16 cm, Ancho 18 cm, alto 1.5 cm. Separación entre perforaciones: 12.5 mm (ϕ).	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8
Soportes espejos	Dimensiones: Ancho 4cm, alto 4cm, espesor 1.2 cm. Geometría rectangular. Mat PLA (impresión 3d)	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8
Soporte para red de difracción	Dimensiones: Ancho 4cm, largo 4cm, alto 4 cm, Tipo prensa-seguro tornillo. Mat PLA (impresión 3d)	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8
Soporte para muestra de Hg	Dimensiones: Ancho 2.5 cm, largo 2.5 cm, alto 1cm. Mat PLA (impresión 3d)	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8
Rotadores para espejos y red de difracción	Engranaje: $\phi = 4 \text{ mm}$, $\text{módulo} = 4$ mm . Tornillo sin fin: $\phi = 4 \text{ mm}$, $\text{módulo} = 4 \text{ mm}$.	Diseño: Jhon Lopera Impresión 3D: Anet 3D printer A8

No fue posible adquirir un sistema para generar vapor de mercurio en condiciones contantes de temperatura y presión. Por esta razón se decidió trabajar con muestras de Hg disuelto en ácido nítrico y caracterizar la absorción para este tipo de muestra, aun sabiendo que las bandas de absorción serán diferentes para Hg disuelto (ver capítulo 1).

4.1.2 Ubicación de cada elemento en el montaje del monocromador

En la sección 3.1 se hicieron los cálculos para diferentes configuraciones del monocromador. La elección final de la disposición de cada elemento se hizo con base en 3 cosas, la distancia focal de los espejos (que es un parámetro que no se puede cambiar), el tamaño de los soportes y las perforaciones disponibles en la base donde se fijaran los soportes de cada elemento óptico.

Según la tabla 4.1, las posiciones lineales de los elementos ($x_{1,2}$ y $y_{1,2}$) deben ser múltiplos de 12.5 mm, $x_{1,2}$ debe ser 50 mm y los soportes tienen dimensiones medias que superan los 20 mm, hacer $x_{1,2} = 50\text{mm}$, es la opción que permite tener un diseño lo más compacto posible. Habiendo calculado las posiciones lineales, podemos usar las tablas 3.4 y 3.5 para hallar los valores de $\phi(\theta)$ y K .

Tabla 4.2. Posición angular y lineal de los diferentes elementos del monocromador. Se muestra la orientación de la red de difracción ϕ , para diferentes longitudes de onda.

$x_{1,2}$	50 mm
$y_{1,2}$	50 mm
$\phi(\theta_{1,2}, \theta_d)$	20.07°
$\phi(\theta_{1,2}, \theta_d)$	21.7°
$\phi(\theta_{1,2}, \theta_d)$	27.6°
θ	45°
$\theta_{1,2} = \theta/\theta$	22.5°

En la tabla 4.2 se muestran los valores de las posiciones lineales y angulares que se eligieron. Todos los datos se presentan con base en el esquema propuesto en la figura 3.4 (se muestra nuevamente la figura para comodidad del lector).

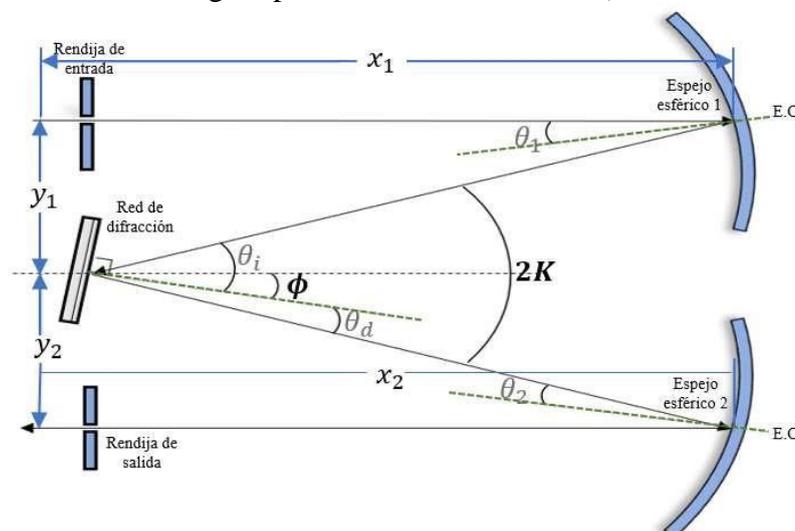


Figura 4.1. Esquema monocromador.

4.2 Montaje experimental del prototipo para pruebas de absorción

En las figuras 4.2a, 4.2b y 4.2c se muestra un esquema tridimensional del prototipo del sensor óptico de Hg. Esta estructura se diseñó usando el software Rhinoceros. Se usó una impresora 3D (Anet 3D printer A8) para fabricar algunas de las piezas que conforman el monocromador: Montura de los espejos, el soporte de la red de difracción, base de rotación para los espejos, la red de difracción, y la base perforada donde se fijaron todos los elementos del prototipo.

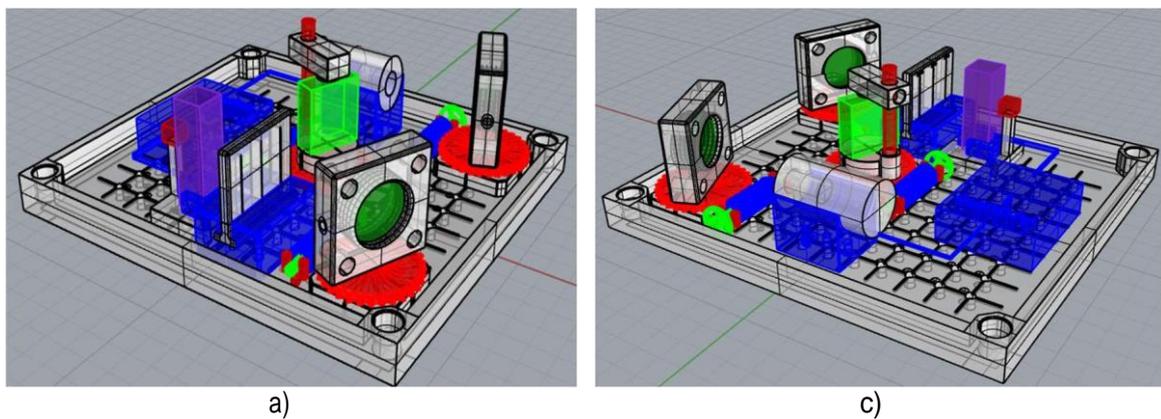
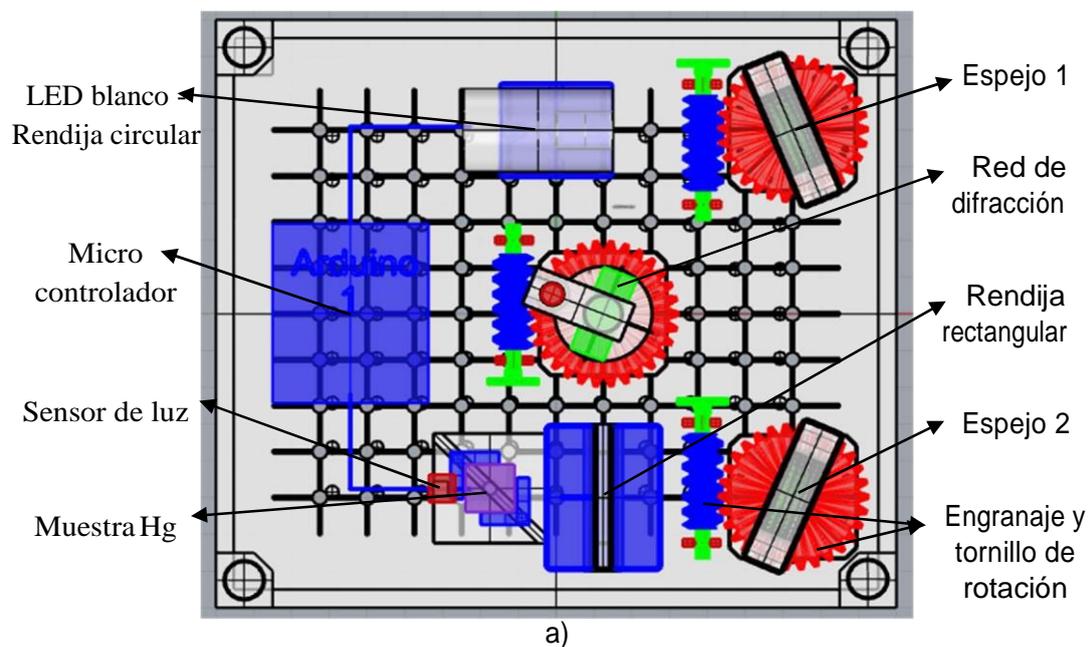


Figura 4.2. Modelo tridimensional del prototipo del sensor de Hg. a) Plano vista superior. b) y c) Plano vista perspectiva.

La muestra de Hg (bloque morado), el sensor de luz (bloque rojo adosado a la muestra), la red de difracción (bloque verde), y el microcontrolador (bloque azul más grande) son solo representaciones de los elementos reales.

En la figura 4.3 se muestran el prototipo implementado del monocromador y el microcontrolador Arduino 1 (la cubeta con la muestra y el sensor no se muestran en la imagen). La apertura circular y el LED están integrados en la pieza cilíndrica que se muestra en la parte superior de la figura (Marcado con la letra A). En este cilindro se incluye un pequeño lente que sirve para coleccionar la luz dispersa que proviene del lente (de esta forma se aumenta la intensidad óptica de entrada).

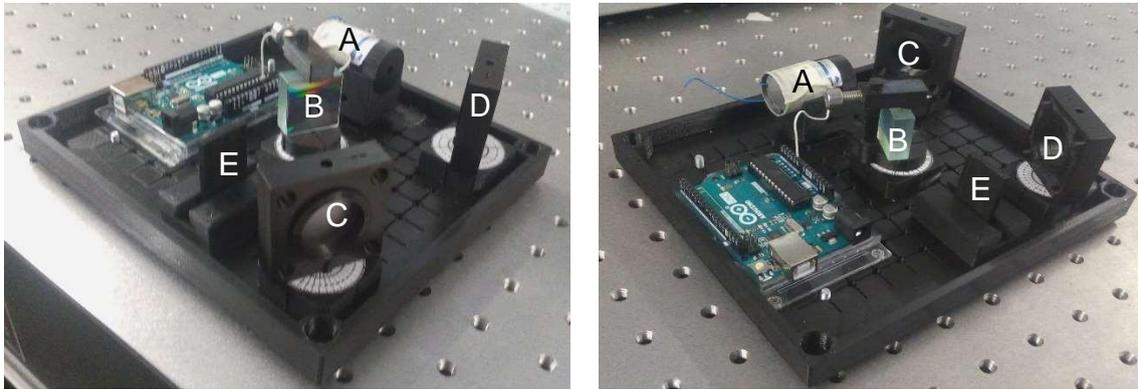


Figura 4.3. Imágenes reales del montaje del prototipo para pruebas de absorción.

- A: LED blanco y Apertura circular de entrada.
- B: Red de difracción escalonada.
- C y D: Espejo colimador y focal, respectivamente.
- E: Rendija de salida.

4.3 Espectros de las fuentes de luz

Todas las medidas espectrales (incluidas las pruebas de absorción) se realizaron en el Instituto de Física de la Universidad de Antioquia, y el equipo usado para las mediciones fue un espectrofotómetro de Thorlabs modelo CCS100 ¹⁷.

4.3.1 Espectros a la entrada y salida del monocromador

En la figura 4.4 se muestra la medida espectral de la fuente de luz blanca que se usó como entrada del sistema monocromador implementado. Los puntos de color verde, azul y violeta se usaron para evaluar la existencia de las longitudes de onda de interés dentro del amplio espectro del LED blanco.

¹⁷ Información técnica disponible en: <https://www.thorlabs.com/catalogpages/v20/1311.pdf>

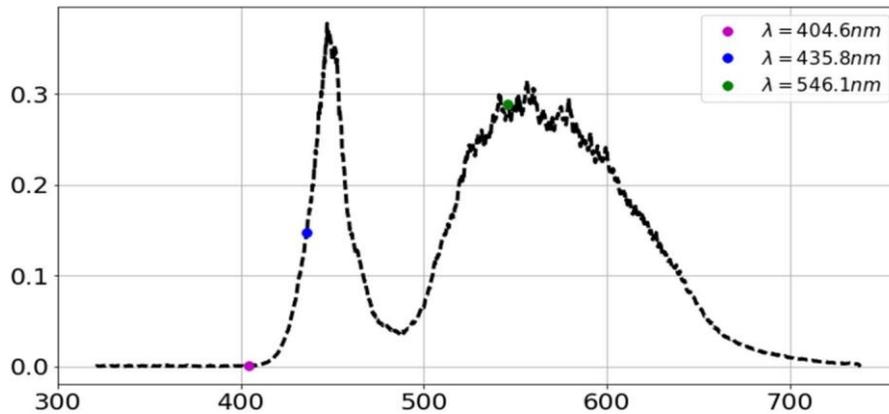


Figura 4.4. Espectro de la fuente de entrada del monocromador. LED blanco frio 3W (Potencia eléctrica)

La intensidad de la luz blanca en la región cercana al UV (405 nm) es poco intensa, por lo cual filtrar 404.6 nm usando el monocromador no parece ser una opción debido a que la potencia que se tendría en la rendija de salida sería muy baja como para hacer las pruebas de absorción (aunque se usa un solvente y un recipiente transparente estos también absorben un poco de la potencia). Aun así, las regiones de espectro con mayor intensidad comprenden la región de violeta/azul y el verde, por lo cual será posible obtener 2 de las longitudes de onda de interés para el análisis espectrométrico: 435.8 nm y 546.1 nm.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los espectros a la salida del monocromador, cuya entrada fue un LED blanco frio (10000-15000 °K) de 3W (potencia eléctrica) cuyo espectro se muestra en la figura 4.4.

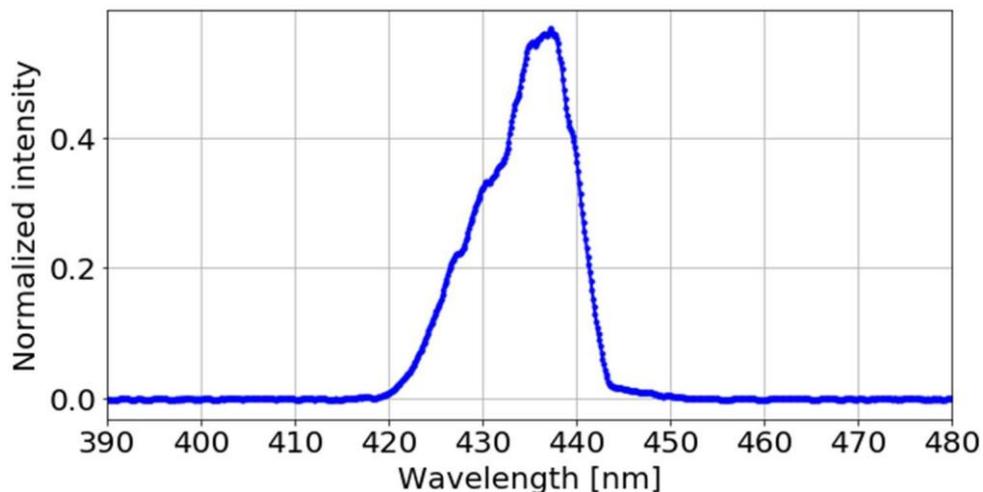


Figura 4.5. Espectro a la salida del monocromador. Luz Blanca a la entrada.

□□□□ = □. □ □□. □□□□□□□□ = □□□. □□ □□.

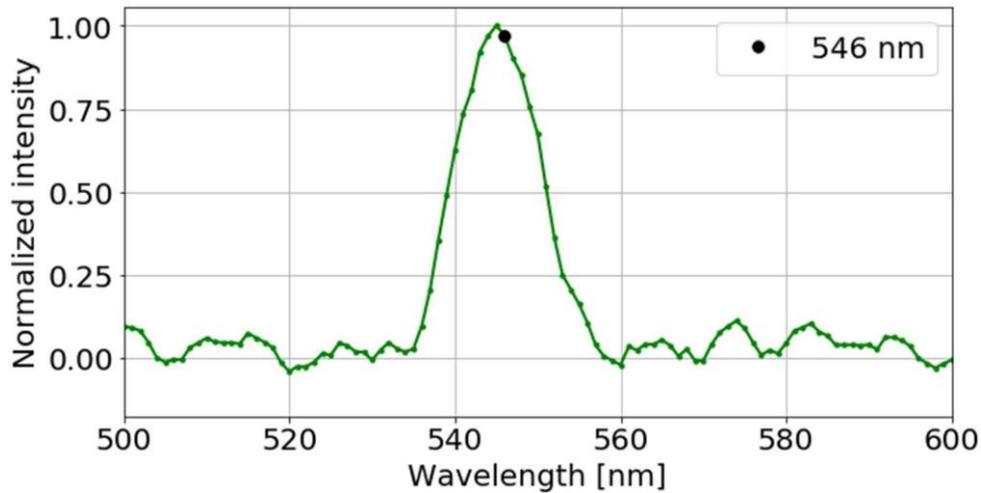


Figura 4.6. Espectro a la salida del monocromador. Luz Blanca a la entrada.

□□□□ = □. □□. □□□□□□□□ = □□□ □□.

Luego de medir los espectros a la salida del monocromador, para 2 diferentes posiciones de la red de difracción, se encontró que el ancho espectral es cerca de 2 nm más grande de lo esperado (ancho espectral medido a 3dB). La razón de esta variación está sujeta a 2 factores: la precisión en la orientación de la red de difracción (ver ecuación 2.19) y la incertidumbre en la impresión de la rendija de salida, que puede presentar variaciones entre los 40 μm y 70 μm (dependiendo de la aguja de extrusor), y teniendo en cuenta la escala de la rendija, una variación de esta magnitud conlleva a desfases de este tipo.

Este equipo fue calibrado usando un láser HeNe Uniphase, cuyo espectro se muestra en la figura 4.7.

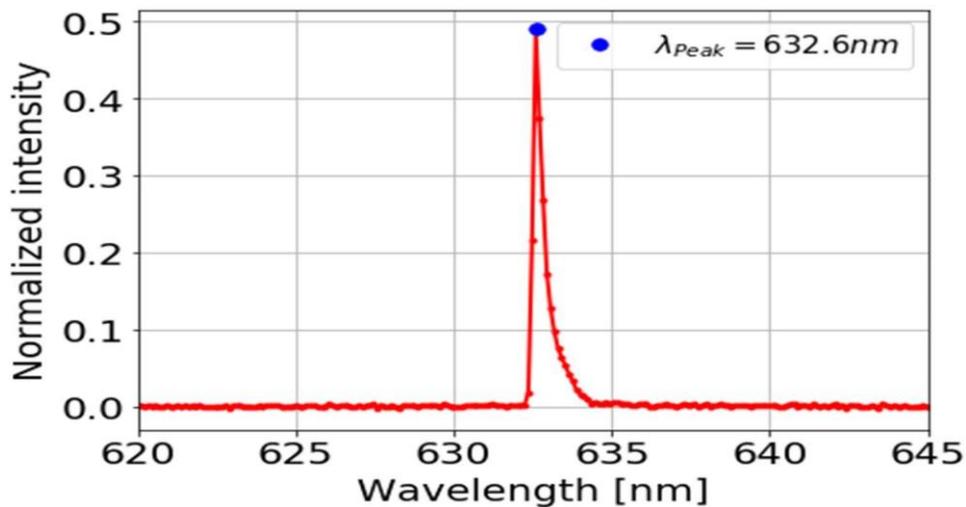


Figura 4.7. Fuente para calibración del espectrofotómetro. Laser HeNe Uniphase.

4.3.2 Otras fuentes para análisis de absorción (sin monocromador)

La figura 4.8 muestra un láser semiconductor de nitruro de galio (GaN) centrado en 438 nm con un ancho espectral de 7 nm; una banda muy similar a la obtenida con el monocromador.

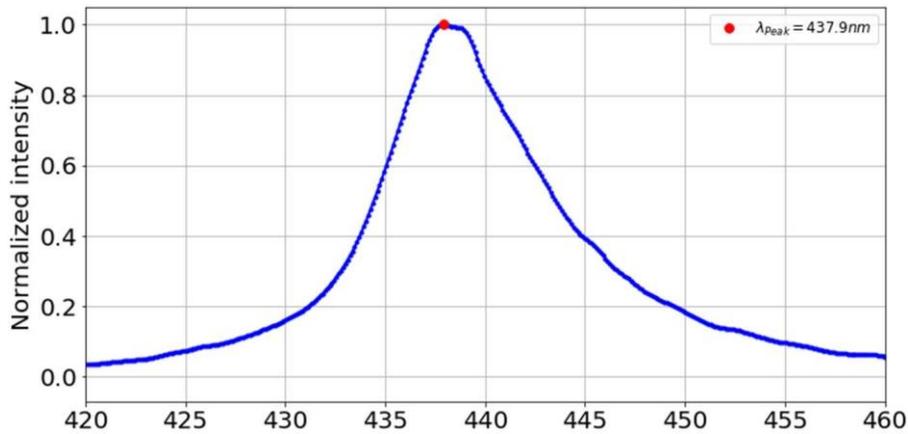


Figura 4.8. Láser semiconductor GaN. Fabricado por RPMC.

□ □ □ □ = □ □ □ □ . □ □ □ □ □ = □ □ □ □ □ □ .

Con este laser se quieren corroborar las medidas de absorción hechas con el monocromador sintonizado en 436 nm. Además, se podría plantear como una alternativa al uso del monocromador en el análisis de absorción atómica (en el caso que funcione); aunque es más costoso, también es más estable y permite tener un dispositivo mucho más compacto (que es lo que se busca en un dispositivo de uso en hogares).

Al observar la figura 4.4 se pudo notar que obtener una longitud de onda de 406.7 nm no es posible si usamos un LED blanco como fuente de entrada. Debido a este inconveniente se adquirió un apuntador laser (de bajo costo) cuya banda de emisión está cerca 408.2 nm (ver figura 4.9). Ya que no se está trabajando con Hg gaseoso, si no con una disolución de Hg en ácido nítrico y agua destilada, existe la posibilidad de que la banda de absorción se haya desplazado, con lo cual el análisis de absorción sería posible con este láser.

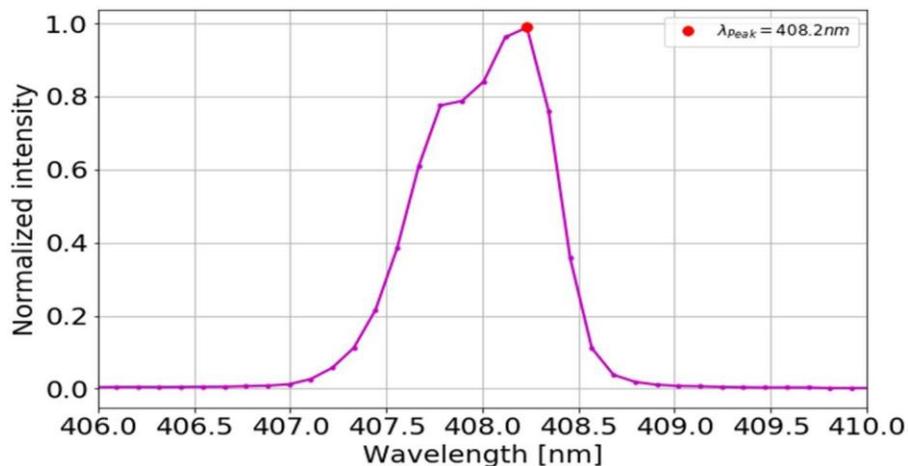


Figura 4.9. Apuntador violeta/azul. Láser JBL4006. □ □ □ □ = □ □ □ □ . □ □ □ □ □ = □ □ □ □ □ □ □ □ .

4.4 Pruebas de absorción

Debido a que no fue posible conseguir un sistema que evaporara Hg en condiciones de presión y temperatura constante (y fabricarlo está por fuera del alcance de este trabajo de grado), se hicieron pruebas de absorción sobre una disolución de mercurio en ácido nítrico y agua destilada, a concentraciones de 0.1 ppm, 1 ppm, 5 ppm y 10 ppm. El estándar de Hg utilizado es de la empresa Merck¹⁸. Estas muestras fueron provistas por el Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de Antioquia.

$$\square \square \square \square = \square \square \square / \square$$

4.4.1 Pruebas con el monocromador.

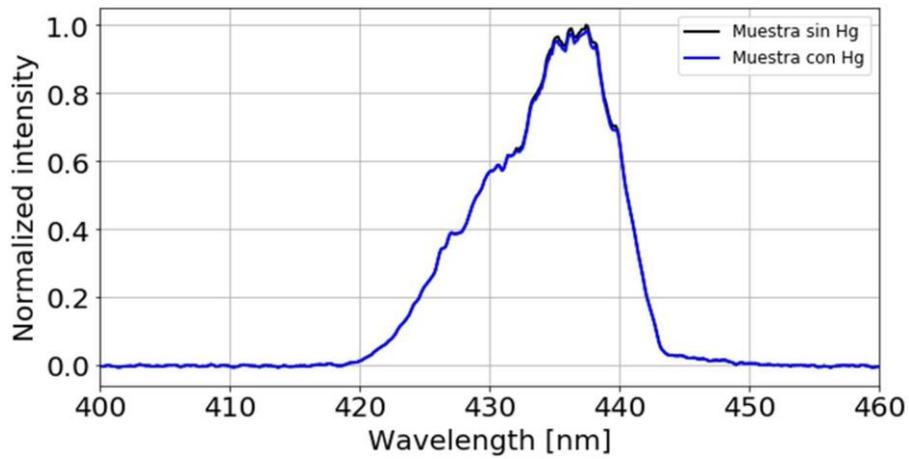
Procedimiento:

1. Sintonizar el monocromador en una banda que contenga 435.6 nm o 546 nm.
2. Tomar un nivel de referencia de intensidad óptica haciendo pasar luz a través del solvente sin la muestra (agua destilada en una cubeta de vidrio en este caso).
3. Cambiar la cubeta con agua destilada por una que contenga la muestra de Hg y medir la intensidad de luz que llega al sensor.
4. Restar (en escala logarítmica) las intensidades de luz de referencia y Sensada para obtener la absorción.
5. Repetir los pasos 3 y 4 con las diferentes concentraciones de la solución de Hg.

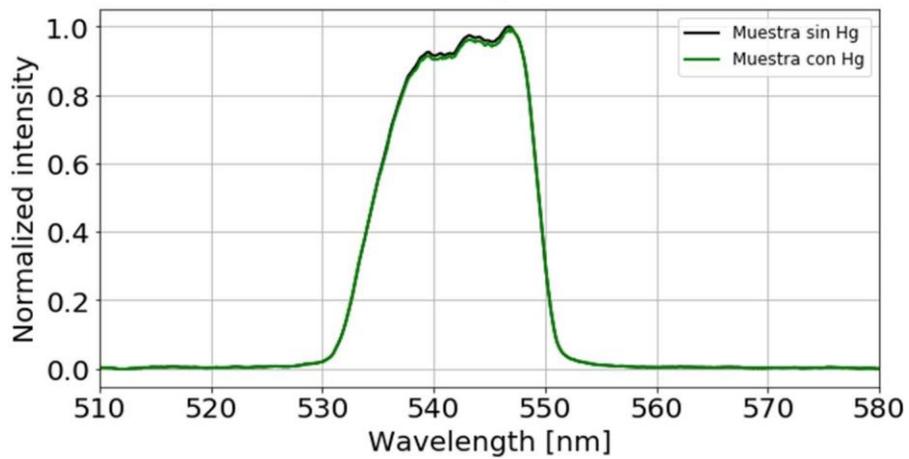
Como primer intento, decidimos usar como sensor de luz un espectrofotómetro de Thorlabs, de esta forma podíamos medir el espectro y el límite de absorción con más precisión (el sensor del espectrofotómetro es más preciso que los sensores de bajo costo implementados para Arduino). Se realizó la prueba para una banda de salida de monocromador en el verde (546 nm) y otra en el azul (436 nm).

De las figuras 4.10a y 4.10b se puede notar que para una concentración de 1 ppm (que era nuestra máxima concentración buscada) la absorción de luz es demasiado pequeña (inferior al 0.6%). Esta pequeña cantidad de luz que parece absorberse puede ser debido a muchos factores, como el ruido de fondo generado por la contaminación lumínica, o las fluctuaciones electromagnéticas producidas por los dispositivos electrónicos integrados en el espectrofotómetro. La concentración de mercurio en la muestra no es suficiente para determinar de manera confiable la concentración de Hg.

¹⁸ Estándar de Hg: http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Mercury-standard-solution,MDA_CHEM-170226



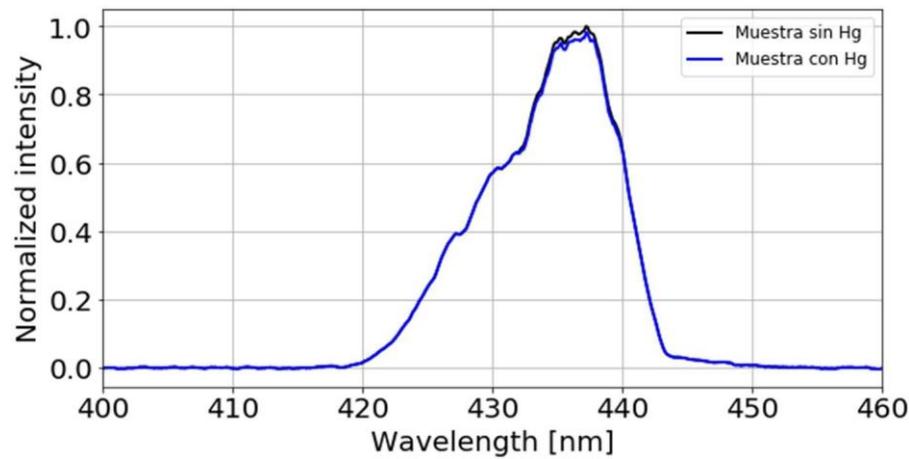
a)



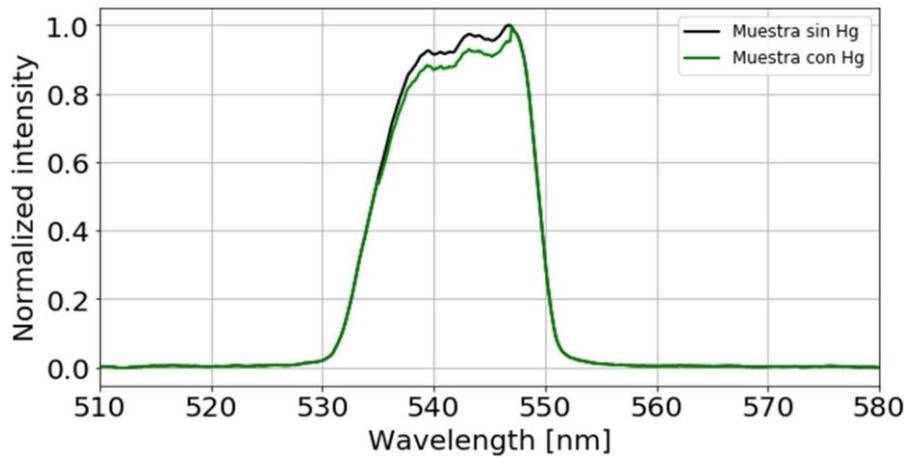
b)

Figura 4.10. Pruebas de absorción para una concentración de Hg de 1 ppm.
 a) $I_{\lambda} = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$. $I_{\lambda} = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$. b) $I_{\lambda} = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$. $I_{\lambda} = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$.

En la figura 4.11 se presentan los resultados de las pruebas de absorción para las longitudes de onda 546nm y 436 nm, usando una concentración de 10 ppm.



a)



b)

Figura 4.11. Pruebas de absorción para una concentración de Hg de 10 ppm. a) $I_{\text{con Hg}} = I_{\text{sin Hg}} \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$. b) $I_{\text{sin Hg}} = I_{\text{con Hg}} \cdot e^{\epsilon \cdot c \cdot l}$.

Como se esperaba, la absorción para una solución de Hg no es monocromática, sino que absorbe en una banda mucho más amplia, por lo cual es necesario una concentración de Hg relativamente alta para notar un cambio en la intensidad de luz respecto a la intensidad de referencia. Se comenzaron a notar cambios de intensidad cuando se llegó a una concentración de 10 ppm, por lo cual se podría decir que ese es nuestro límite de detección, al menos para el caso de mercurio en disolución líquida. Esto quiere decir que usar muestras de Hg líquidas no es la mejor opción para realizar análisis de absorción en las bandas mostradas en las figuras 4.10 y 4.11, sobre todo cuando se considera que el objetivo es medir máximo 1 ppm.

Los resultados con 0.1 ppm, 1 ppm y 5 ppm fueron prácticamente iguales, y por esa razón solo se presentan las medidas espectrales para 1 ppm y 10 ppm.

En este punto es posible usar la ecuación 2.8 para calcular la absorbancia y la constante del Hg en una concentración de 10 ppm, lo cual se lograría hallando una intensidad promedio (a partir de los espectros normalizados), tanto del espectro de referencia (muestra sin Hg) como del espectro de la muestra con Hg. Luego se divide la intensidad promedio de la muestra con Hg entre la intensidad promedio de la muestra sin Hg. Finalmente aplica $I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ sobre el resultado y se usa la ecuación 2.9.

El problema con este procedimiento, es que la ley de Beer-Lambert debería generar una curva lineal cuando se grafica la absorbancia vs. concentración, pero solo se asegura cuando se trabaja con fuentes y bandas de absorción estrechas (como sería el caso de los gases), y este es un factor que no se está cumpliendo en todo el sentido de la palabra. Por esta razón la mejor opción para calcular la constante es tener la tendencia de la curva de absorbancia vs concentración, y en caso de que esta tendencia de una recta, será posible usar la ley de Beer-Lambert para calcular la constante de absorción, como la pendiente de dicha recta dividido la longitud del recipiente de la muestra (ver ecuación 2.9).

Se recuerda que la idea general es obtener la constante de absorción a partir de las medidas de intensidad realizadas con los sensores de Arduino, ya que el sensor óptico del espectrofotómetro es mucho más sensible, y no tiene necesariamente la misma curva de eficiencias de conversión que los sensores ópticos implementados

para Arduino. Por esto, las intensidades medias medidas pueden ser diferentes. Es decir, lo correcto es hacer los cálculos de la constante con el sensor que se piense implementar en el dispositivo final.

4.5 Pruebas de absorción con otras fuentes (sin monocromador)

Las pruebas de absorción reportadas en esta sección se realizaron con un láser semiconductor de GaN en 438 nm y usando un apuntador laser en 408 nm (Ver espectros en las figuras 4.8 y 4.9 respectivamente). En ninguno de estos casos se usó el dispositivo monocromador para filtrar una banda particular de la fuente (las bandas de por sí ya son más pequeñas que las que filtra el monocromador).

En la figura 4.12 puede observarse que la cantidad de luz que se absorbe en longitudes de onda alrededor de 438 nm, incluso para concentraciones relativamente altas como lo es 10 ppm, es bastante baja. Estos resultados concuerdan con las medidas espectrales de absorción realizadas en la misma banda, a partir de la luz blanca filtrada usando el monocromador. De esta forma se puede corroborar que usar dicha banda de longitudes de onda para un análisis espectrométrico de mercurio disuelto, no es de utilidad si se quieren medir concentraciones inferiores a 1 ppm.

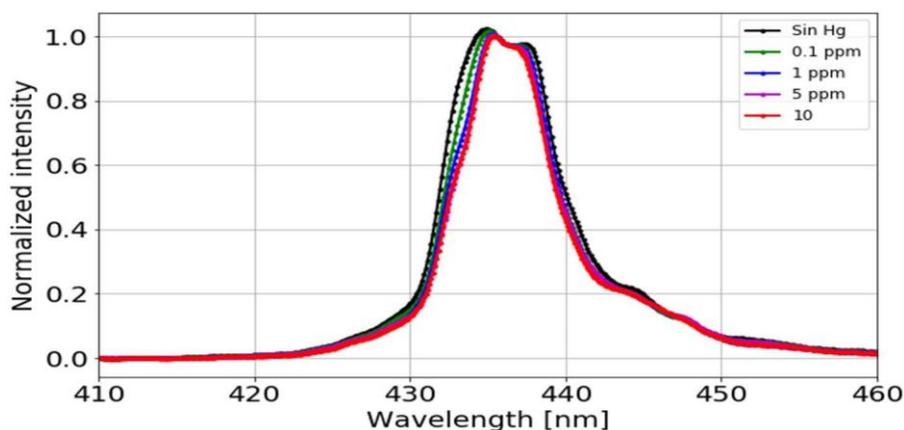


Figura 4.12. Pruebas de absorción para diferentes concentraciones. Laser RPMC.

□ = □□□ □□. □□□□ = □□□□.

Los resultados de las pruebas de absorción usando el apuntador laser violeta/azul (408.2 nm) como fuente de análisis fueron relativamente buenas, ya que como se observa en la figura 4.13, se tienen absorciones que permiten diferenciar claramente entre niveles de intensidad (al menos para un sensor de muy buena resolución como es el caso del espectrofotómetro usado para el análisis). Este resultado corrobora que el Hg disuelto en ácido nítrico, presenta un corrimiento y ensanchamiento importante de las bandas de absorción.

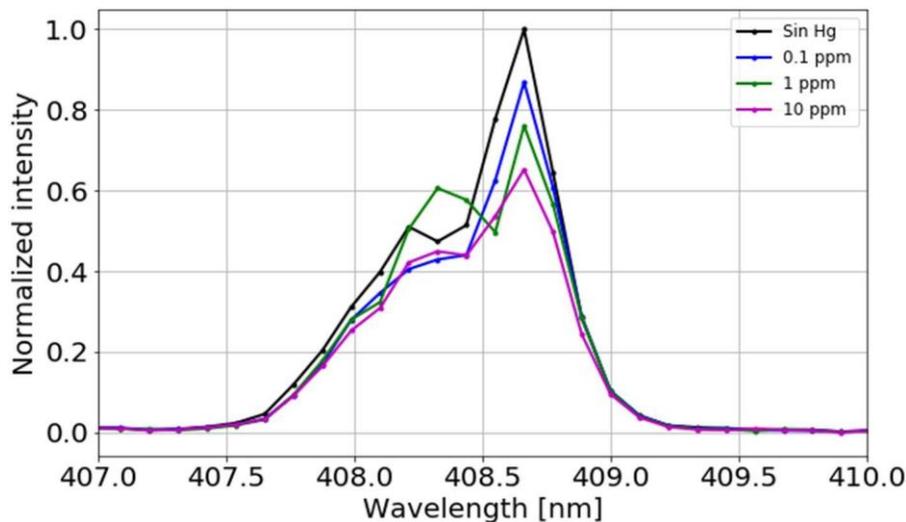


Figura 4.13. Pruebas de absorción para diferentes concentraciones.
Apuntador laser JBL4006. □ = □□□□□.□□□□ = □□□

Las figuras 4.14 a y 4.14 b muestran los gráficos de porcentaje de absorción lineal, y absorbancia (escala logarítmica) para una muestra de Hg en diferentes concentraciones que fue analizada con una fuente de banda estrecha (2nm) y una longitud de onda de 408 nm.

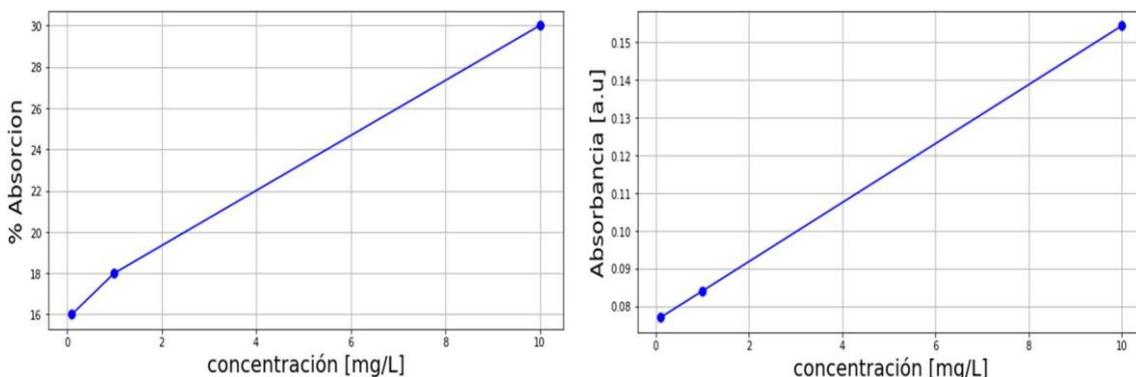


Figura 4.14. Absorción vs. Concentración.
a) Escala lineal (porcentaje de absorción). b) Escala logarítmica (absorbancia)

La tabla 4.3 presenta los respectivos valores que se usaron para trazar las curvas de absorción y absorbancia mostradas en la figura 4.14.

Tabla 4.3. Valores de porcentaje de absorción y absorbancia en función de la concentración.

Concentración [ppm]	% Absorción	Absorbancia [a.u]
0.1	15.5	-0.07693
1	18	-0.08397
10	29.8	-0.15438

En este caso, al observa la figura 4.14b podemos observar que la ley de Beer- Lambert parece cumplirse (en este caso la fuente de análisis tiene una banda relativamente

estrecha), y se obtiene una tendencia lineal de la absorción en función de la cantidad del analito (Hg). Al cumplirse la tendencia lineal en la relación absorbancia-concentración es posible calcular la constante de absorción, según la ecuación 2.9 como:

$$a = \frac{A}{0.434 * C} \quad (4.1)$$

$$a = \frac{A(C_2) - A(C_1)}{C_2 - C_1} \quad (4.2)$$

m: Pendiente de la curva Absorbancia vs. Concentración.

C_1, C_2 : Concentraciones en 2 puntos diferentes de la recta (diferentes de 0). l:

Longitud del contenedor de la muestra.

La constante de absorción calculada para la longitud de onda de la fuente de análisis (408 nm) fue:

$$a(408.2 \text{ nm}) = 0.00144 \frac{1}{\text{cm} * \text{mg/L}}$$

Para esta fuente de luz y para el espectrofotómetro utilizado como sensor óptico, se logró determinar una constante de absorción que permitirá determinar, a partir de la ecuación 2.9, una concentración arbitraria.

Se resalta que esta constante de absorción se calculó usando el espectrofotómetro como sensor óptico, si se calcula la constante usando los sensores implementados para Arduino estos valores podrían diferir, ya que las curvas de eficiencia de conversión de los sensores ópticos (los de Arduino y los del espectrofotómetro) no son necesariamente iguales entre sí. Además, no hay garantía que los sensores puedan detectar los pequeños cambios de intensidad en la misma forma que lo hace el espectrofotómetro.

4.6 Sensor para Arduino 1

El segundo objetivo de este trabajo proponía probar algunos sensores de bajo costo implementados para el microcontrolador Arduino 1 y determinar si era posible medir con esto concentraciones inferiores a 1ppm. La principal idea de esto era explorar opciones en la reducción de costos de un posible sensor de Hg para uso público (o en hogares).

Para hacer las medidas de absorción con los sensores implementados para Arduino (ver tabla 4.1), es necesario implementar un código para cada tipo de sensor propuesto, que

procese los datos adquiridos, y a partir de éstos calcular la absorción y la concentración de una determinada muestra.

4.6.1 Códigos implementados

4.6.1.1 Sensor óptico: Conversor de intensidad a frecuencia

El código mostrado a continuación se implementó para un conversor de intensidad a luz a frecuencia TSL235R¹⁹, que envía un tren de pulsos cuadrados a una cierta frecuencia dependiendo de la intensidad de la luz; la tasa de repetición crece de manera lineal con la intensidad óptica, y tiene una sensibilidad de $0.01 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{mm}^2}$.

```
#include <math.h>

volatile boolean first;
volatile boolean triggered;
volatile unsigned long overflowCount;
volatile unsigned long startTime;
volatile unsigned long finishTime;

float concentration; // mg/L = 1 ppm
float lengthcont; // mm longitud del recipiente de la muestra
float absorbance; //
int meanCounter; // contador para promediar medidas de intensidad de luz
float absconst; // unidades de la longitud y la concentración
float freq;
float absref= "Valor a definir"; //Comentar esta línea para tomar nivel de referencia

// here on rising edge
void isr ()
{
    unsigned int counter = TCNT1; // quickly save it

    // wait until we noticed last one
    if (triggered)
        return;
    if (first)
    {
        startTime = (overflowCount << 16) + counter;
        first = false;
        return;
    }
    finishTime = (overflowCount << 16) + counter;
    triggered = true;
    detachInterrupt(0);
} // end of isr

// timer overflows (every 65536 counts)
ISR (TIMER1_OVF_vect)
{
```

¹⁹ Datasheet conversor luz-frecuencia: <https://www.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Imaging/TSL235R-LF.pdf>

```

    overflowCount++;
} // end of TIMER1_OVF_vect

void prepareForInterrupts ()
{
    // get ready for next time
    EIFR = _BV (INTF0); // clear flag for interrupt 0
    first = true;
    triggered = false; // re-arm for next time
    attachInterrupt(0, isr, RISING);
}

void setup () {

    Serial.begin(115200);
    meanCounter=0;
    concentration=10
    lengthcont=0.0125
    absorbance=0;
    freq=0;
    // reset Timer 1
    TCCR1A = 0;
    TCCR1B = 0;
    // Timer 1 - interrupt on overflow
    TIMSK1 = _BV (TOIE1); // enable Timer1 Interrupt
    // zero it
    TCNT1 = 0;
    // start Timer 1
    TCCR1B = _BV (CS20); // no prescaling

    // set up for interrupts
    prepareForInterrupts ();
} // end of setup

void loop ()
{
    if (!triggered)
        return;

    if (meanCount<20) {
        unsigned long elapsedTime = finishTime - startTime;
        float freq = freq + 1.0 / ((float (elapsedTime) * 62.5e9));
//each tick is 62.5 nS

        // so we can read it
        delay (500);
        meanCounter=meanCounter+1;
        prepareForInterrupts ();
    }
    else{
        // Cálculo de absorbancia
        absorbance=log10(freq/meanCount)

        // Calculo de constante de absorción
        absorbance=Absref-absorbance //Comentar esta línea para tomar
        nivel de referencia
    }
}

```

```

    absconst=absorbance/(concentration*lengthcont*0.434)
    Serial.print (" Absorbancia: ");
    Serial.println (absorbance);
    Serial.print (" constante de absorción: ");
    Serial.print (absconst)
  }
}

// Condigo medir frecuencia fue realizado por Nick Gammon (10/02/2010)
20

```

La idea general del código es medir la frecuencia de un tren de pulso que varía en función de la intensidad de luz que recibe el sensor. Se toman 20 medidas de frecuencia (1 cada medio segundo) y se promedian. Luego se saca logaritmo base 10 de esta cantidad y se resta de la intensidad de referencia (también dada en escala logarítmica). Finalmente se usa la ecuación 2.9 para calcular la constante de absorción a una determinada concentración, cuyas unidades se dan a conveniencia. En este caso al estar trabajando con Hg disuelto se tomará en mg/L.

Se debe tener en cuenta que el programa debe usarse en 2 pasos.

1. Tomar el nivel de referencia -> Muestra sin Hg. Para esto deben comentarse las líneas indicadas en el código
2. Calculo de constante de absorción. Asignar el valor obtenido en el paso 1 en la variable “absref” (línea 14 del código). Para calcular la constante de absorción es necesario asignar la concentración de la muestra a la variable “concentration” (línea 3 del setup).

4.6.1.2 Sensor óptico: Luxómetro Adafruit TSL2561

En el caso del luxómetro también se toman 20 medidas de intensidad, se promedian y se usan para calcular la absorbancia usando la ecuación 2.9. El código (tomado de la librería de Adafruit) y la implementación del sensor es muy simple (esquema del montaje del sensor y el datasheet ²¹ ²²), para tomar la medida de referencia solo es necesario asignar 0 a la variable “absref”, y una vez tomado este valor se reinicia el programa y se le asigna a la misma variable. La única desventaja al usar el luxómetro es que su resolución es menor que la del conversor intensidad-frecuencia.

```

#include <Wire.h>
#include <Adafruit_Sensor.h>
#include <Adafruit_TSL2561_U.h>
#include <math>
Adafruit_TSL2561_Unified tsl = Adafruit_TSL2561_Unified
(TSL2561_ADDR_FLOAT, 12345);

float lux;

```

²⁰ Código disponible en código: <https://www.gammon.com.au/forum/?id=11504>

²¹ Datasheet del sensor: <https://cdn-shop.adafruit.com/datasheets/TSL2561.pdf>

²² Esquema de conexión: <https://cdn-learn.adafruit.com/downloads/pdf/tsl2561.pdf>

```

int counter;
float absorbance;
float concentration;
float lengthcont;
float absref;
void displaySensorDetails(void)
{
    sensor_t sensor;
    tsl.getSensor(&sensor);

    Serial.println("-----");
    Serial.print ("Sensor:      "); Serial.println(sensor.name);
    Serial.print ("Driver Ver:   "); Serial.println(sensor.version);
    Serial.print ("Unique ID:    "); Serial.println(sensor.sensor_id);
    Serial.print ("Min Value:    "); Serial.print(sensor.min_value);
    Serial.println(" lux");
    Serial.print ("Resolution:   "); Serial.print(sensor.resolution);
    Serial.println(" lux");
    Serial.println("-----");
    Serial.println("");
    delay(500);
}

// Configuracion de ganancia del sensor
void configureSensor(void)

    tsl.setGain(TSL2561_GAIN_1X);      // Sin ganancia
    // tsl.setGain(TSL2561_GAIN_16X);   // Ganancia 16X
    // tsl.enableAutoRange(true);       // Auto ganancia

    /* Changing the integration time gives you better sensor resolution
    (402ms = 16-bit data) */
    //tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_13MS);    // fast
    but low resolution
    //tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_101MS); // medium
    resolution and speed
    tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_402MS); // 16-bit
    data but slowest conversions (Mejor resolución)

    /* Update these values depending on what you've set above! */
    Serial.println("-----");
    Serial.print ("Gain:      "); Serial.println("Auto");
    Serial.print ("Timing:    "); Serial.println("13 ms");
    Serial.println("-----");
}

void setup(void)
{
    Serial.begin(9600);
    Serial.println("Light Sensor Test"); Serial.println("");
    lux=0;
    concentration=10; //[mg/L]
    lengthcont=12.5; // mm
    abhref="valor de referencia" // Asignar la intensidad de referencia
    en escala log10

    /* Initialise the sensor */
    if(!tsl.begin())
    {
        Serial.print(;" Tops, no TSL2561 detected);
    }
}

```

```

    while (1);
}
displaySensorDetails ();
configureSensor ();
Serial.println ("");
}

void loop(void)
{
    sensors_event_t event; //obtener evento del sensor
    tsl.getEvent(&event);

    if (counter<20) {
        // mostrar resultados
        if (event.light){
            lux=lux+event.ligth
        }
        else{
            Serial.println("Sensor overload");
        }
    }
    else{
        //Cálculo de absorbancia
        absorbance=log10(lux/20)-absref
        Serial.print(" Absorbancia: ")
        Serial.println (absorbance)
        //Calculo de contante de absorcion.
        float absconst=absorbance/(concentration*lengthcont*0.434)
        Serial.print(" Constante de absorción: ")
        Serial.print (absconst)
        Serial.print(" L/(mg*mm)")
    }
    delay(500);
    counter=counter+1;
}

```

De acuerdo con las pruebas realizadas, ninguno de los sensores de Arduino de bajo costo fue de utilidad para analizar mercurio en 436 nm ni en 546 nm, ya que ninguno de ellos tiene la resolución suficiente para notar las pequeñas absorciones de luz causadas por las partículas de Hg a la concentración máxima requerida de 1 ppm (estándar internacional de consumo de Hg). Se determinó que la resolución del luxómetro y conversor de luz a frecuencia no es suficiente para diferenciar cambios de intensidad para concentraciones aun del orden de 10 ppm.

Como las bandas de absorción del Hg disuelto es bastante amplia, la absorción promedio (teniendo en cuenta el aporte de cada longitud de onda) es pequeña, y es necesario que haya cantidades de mercurio grandes y cambios de concentración importantes (más 10 ppm en este caso) para que la absorción sea medida por los sensores implementados para Arduino.

Debido a que la resolución de los sensores no era muy buena, y a que sería necesario tener concentraciones por encima de los 10 ppm (y no se contaba con soluciones más concentradas en el laboratorio), no fue posible trazar la curva de absorbancia vs. concentración usando los sensores para Arduino propuestos. Considerando que el objetivo era medir concentraciones del orden de 1 ppm (límite de consumo recomendado

por Invima), los sensores de bajo costo utilizados en este trabajo de grado, no satisfacen este requerimiento y sería necesario en un trabajo futuro, investigar nuevos sensores.

Capítulo 5

5 Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se presentan las conclusiones acerca de los resultados experimentales realizados, el análisis referente a la elección de la técnica elegida para generar las fuentes de luz necesaria para el análisis de ASS, y algunas recomendaciones sobre el uso ASS en el UV-visible para medir concentración de Hg.

- El apuntador laser violeta, con longitud de onda 408 nm, potencia de salida <math><5\text{mW}</math> y ancho espectral de 2 nm, resultó ser la mejor fuente para realizar un análisis de absorción en Hg disuelto en ácido nítrico y agua destilada. Se obtuvo una absorción cercana al 18% para una concentración 1 ppm, lo cual quiere decir que dicha fuente de luz podría cumplir con el objetivo a futuro (al menos para análisis en disoluciones) de fabricar un sensor de bajo costo que permita a personas y empresas saber si sus productos están contaminados con mercurio.
- Al realizar las pruebas de absorción sobre Hg disuelto en una solución de ácido nítrico y agua destilada, usando el monocromador sintonizado en una banda que contuviera 435.8 nm y 546.1 nm, se determinó que no es posible medir concentraciones por debajo de 10 ppm con estas longitudes de onda. Este comportamiento era de esperarse debido a que las bandas de Hg disuelto son mucho más amplias que las bandas de absorción de Hg gaseoso y no hay una línea particular donde la absorción sea destacable. Al tener bandas de absorción amplias, todas las componentes espectrales de la luz que incide sobre la muestra se absorben solo un poco, y con poca diferencia respecto a las líneas de absorción adyacentes. De esta forma sí la banda de absorción del Hg disuelto es más grande que la banda de la luz incidente (al menos en la región del visible de interés), solo una pequeña porción de la luz será absorbida por la muestra, y el sensor difícilmente notará absorciones por presencia de Hg en la solución acuosa analizada. Este mismo comportamiento se obtuvo usando el diodo laser de GaN cuya longitud de onda pico era de 438 nm y un ancho espectral de 7 nm.
- Utilizar generación de segundo armónico como una alternativa al uso del monocromador en un análisis espectrométrico no resultó ser una idea viable. Comercialmente solo se encontró una laser con ancho espectral adecuado y cuyo segundo armónico coincide con una banda de absorción del Hg (435 nm). No obstante, este método requiere potencias muy altas para compensar la baja eficiencia de conversión de los cristales que se usan para duplicar la frecuencia. Mientras más potencia tiene el láser más costoso se vuelve, sin mencionar que también se necesita un lente de alta potencia óptica (con el fin de mantener la cintura del haz dentro del cristal que generalmente es de pocos milímetros), todos

estos elementos que sumados en costo no cumplen con las expectativas del proyecto propuesto: Reducir los costos del sensor espectrométrico. Adicionalmente, si la aplicación futura se piensa como un sensor de uso en hogares, trabajar con fuentes ópticas de alta potencia (incluso superiores a los 5 mW dependiendo de la longitud de onda), no es una opción.

- Al probar los sensores de bajo costo implementados para Arduino 1 en 435.8 nm y 546.1 nm se pudo notar que la resolución de estos no fue suficiente para determinar los pequeños cambios de intensidad debidos a absorciones por concentraciones inferiores a 10 ppm (que fue el caso de mejor absorción para las bandas espectrales que contenían las longitudes de onda mencionadas). Por esto fue necesario usar un espectrofotómetro como sensor óptico para determinar las absorciones debidas a distintas concentraciones.
- Un resultado destacable es que fue posible determinar la constante de absorción para la fuente de luz en 408.2 nm mediante el uso del espectrofotómetro como sensor de intensidad óptica. Este valor nos da una idea de que es posible tener una fuente de muy bajo costo que permite determinar concentraciones de Hg alrededor del máximo valor objetivo (1ppm).
- Se determinó, al comparar los costos de elementos necesarios para la fabricación del sensor, que la mejor opción era implementar sistema monocromador y usar su banda de salida, previamente sintonizada en la longitud de onda correcta (435.8 nm o 546 nm), como fuente de luz para las pruebas de absorción y cuantificación de Hg gaseoso. Lo que más ahorro costos de fabricación es que se usó una fuente de luz LED de 3W (Potencia eléctrica) como entrada del monocromador, un microcontrolador Arduino como microprocesador para los datos capturados por el sensor, y soportes para los elementos ópticos, y rendijas de entrada y salida del monocromador fabricados en PLA mediante una impresora 3D.

RECOMENDACIONES

- Es posible reducir aún más los costos del monocromador si se trabaja con espejos más pequeños, ya que hasta cierto punto se vuelven más económicos cuando se reducen de tamaño de éstos (al menos hasta cierta medida; consultar el catálogo de Edmund Optics). También es posible disminuir gastos de fabricación al reducir el tamaño y el número de líneas/mm de la red de difracción. La razón es simple: Para este tipo de análisis, donde se fija una banda de absorción, no es necesario tener resoluciones mayores a 1 nm, y con una red de difracción de 600 líneas/mm y un tamaño de 12.5x12.5 mm es más que suficiente para dicha implementación.

- Trabajar con Hg disuelto no parece ser una opción viable si el objetivo es saber cuándo una muestra tiene concentraciones mayores a 1 ppm, al menos cuando se trabaja con fuentes de luz alrededor de 436 nm y 546 nm.
- Para mejorar el límite de detección, sin cambiar la técnica de análisis, se plantean 2 opciones:
 1. Usar sensores de luz más robustos, y con una resolución mucho mayor.
 2. Trabajar con Hg en estado gaseoso, donde las líneas de absorción son muy monocromáticas, con lo cual es más fácil detectar cambios de intensidad óptica y por lo tanto absorción.

La segunda opción parece ser la más viable de todas, el único problema es que es necesario implementar un sistema de evaporación, ya sea calentando el mercurio o generando vapor frío.

Bajo este supuesto de usar Hg en estado gaseoso, se podría considerar diseñar un láser monocromático con las longitudes de onda precisas donde se reporta mayor cantidad absorción en el Hg, dado que comercialmente es bastante difícil conseguir láseres en estas longitudes de onda.

Glosario

ASS	Espectrometría de absorción atómica.
CV AAS	Espectrometría de absorción atómica de vapor frío.
CV AFS	Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío.
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
SHG	Generación de segundo armónico.
BBO	Borato de bario.
LBO	Triborato de litio.
PLA	Ácido poliláctico.