

91



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

119

APLICACION DE LA COMPUTACION
ELECTRONICA A LA ESPECTROME-
TRIA DE EMISION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

VICTOR FRANCISCO PERALTA MORENO

1 9 8 0

M-23745



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE: Ing. Manuel Gavaldón Mont.

VOCAL: Ing. Caritino Moreno Padilla.

SECRETARIO: Ing. Carlos Kobeh Hedere.

1er. SUPLENTE: Q. Carlos Romo Medrano.

2do. SUPLENTE: Q. Pedro Villanueva Glez.

Jurado asignado originalmente según el tema.

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio del Consejo de Recursos Minerales.

Nombre completo y firma del sustentante: Victor Fco. Peralta Moreno.

Nombre completo y firma del asesor del tema: Ing. Manuel Gavaldón Mont.

A MIS PADRES:

A quienes viviré agradecido por
el esfuerzo que hicieron para -
que terminara mis estudios.

A MIS HERMANOS:

Por su cariño y estímulo.

A MI ESPOSA:

Que con su apoyo me alen
tó para seguir adelante.

A MIS TIOS:

A MI ABUELO:

Deseo dedicar esta pequeña investigación y expresar mi agradecimiento perenne al Consejo de Recursos Minerales, por su extraordinaria y desinteresada ayuda que hizo posible la culminación de este humilde estudio; Así mismo a aquellas personas y amigos que me alentaron para llevarlo a cabo, mis más sinceras gracias.

C O N T E N I D O

CAPITULO I

INTRODUCCION A LA ESPECTROMETRIA DE EMISION

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL EQUIPO EMPLEADO

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO IV

ELABORACION DEL PROGRAMA DE COMPUTACION

CAPITULO V

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

C A P I T U L O I

INTRODUCCION A LA ESPECTRO

METRIA DE EMISION

INTRODUCCION A LA ESPECTROMETRIA DE EMISION

El análisis químico tiene como finalidad identificar - (análisis cualitativo) ó cuantear (análisis cuantitativo), ya sean los elementos (análisis elemental) ó los - compuestos (iones/ moléculas) presentes en las subs-- tancias.

Las técnicas analíticas pueden dividirse en dos grupos-- principales:

a) Métodos químicos "Clásicos".

Con estos métodos se procede primero a la puesta en solu-- ción de la muestra en caso de que no sea líquido, añã--- diéndole después un reactivo. Mediante la reacción química que se verifica se deducen los datos cuantitativos, - bien sea por pesada de un precipitado (gravimetría) o-- por medida del volumen gastado de un líquido de concen-- tración conocida, que contiene el reactivo (volumetría). Estos métodos son costosos, ya que exigen gran número -- de operadores calificados y el consumo de reactivos. La - lentitud de los mismos, por otra parte, es tal que rara-- mente se conocen los resultados con tiempo suficiente pa-- ra intervenir en el proceso de producción.

b) Métodos físicos de análisis químicos.

Consisten fundamentalmente en la medida de una propiedad física de la muestra relacionada total o parcialmente -- con la composición química. La medida de la propiedad -- física se puede realizar mediante técnicas operatorias -- en muy variados campos: Electroquímico, radiaciones -- -- corpusculares o radiaciones electromagnéticas, la espectroscopia, la espectrografía y la espectrometría pertenecen a esta última categoría. La espectrometría se divide en espectrometría de absorción y espectrometría de -- emisión. La espectrometría de emisión óptica, es una -- aplicación particular del análisis espectroquímico instrumental que pertenece pues a la familia de los métodos físicos de análisis químicos.

1.1. ASPECTOS TEORICOS.

En el análisis de la emisión espectrométrica; los átomos de la muestra analizada son excitados; uno o más electrones de estos átomos cambian a un nivel de energía mayor -- que el de su estado basal. Cuando los electrones regresan a su nivel más bajo emiten radiación cuya frecuencia es -- expresada por la siguiente ecuación:

$$E_2 - E_1 = hv = e = \frac{hc}{\lambda}$$

$$v = \frac{1}{hc} (E_2 - E_1)$$

E_2, E_1 = Niveles de energía.

e = Energía de la radiación (en electrón-volts).

h = Constante de Planck (6.624×10^{-27} erg.seg.)

v = Frecuencia (en ciclos / seg ó en Hertz).

λ = Longitud de onda (en Å = 10^{-8} cm).

c = Velocidad de la luz (300, 000 km/seg).

1 ev = 12.398 Å

La luz emitida es separada en un espectro de línea, ya que cada línea es una imagen de la ranura de entrada del espectrógrafo y es dirigida por un dispositivo dispersante a un ángulo, dependiendo de su longitud de onda. Este espectro de línea puede ser extremadamente complejo cuando cada elemento emite varias líneas, el número puede en algunos casos excederse de 10,000.

El análisis espectrométrico cualitativo los átomos que han sido excitados son identificados por determinación de la longitud de onda característica del espectro de líneas. En análisis espectrométrico cuantitativo la concentración de un elemento es determinada por la intensidad radiante de una de sus líneas.

Con espectrógrafos de emisión, el espectro puede ser medido con una emulsión fotográfica, una placa ó una película, la longitud de onda es determinada de acuerdo a la posición de las líneas donde su intensidad radiante es determinada de acuerdo a su densidad óptica.

En los espectrómetros, la ranura de entrada del espectro es puesta en posición tal que la potencia radiante corresponda a las líneas que van a ser medidas a través de ella. De tal manera que en cada ranura de salida hay un detector que convierte la luz en energía eléctrica.

La energía eléctrica recibida durante el tiempo de exposición es una función del poder radiante emitido y puede ser ampliada para su medición.

El equipo mínimo necesario para llevar a efecto un análisis espectrométrico, consiste en una fuente de energía, un espectrómetro y una consola de medición.

La fuente generalmente usada es un generador de arco-chispa, que vaporiza y excita la muestra que está contenida en uno de los electrodos entre los cuales ocurre la descarga eléctrica.

El espectrómetro dispersa la luz emitida y cada haz -- va a ser medido de acuerdo a su intensidad por el detector colocado a esa longitud de onda.

La consola mide las señales eléctricas producidas por el detector mediante el efecto fotoeléctrico.

1.2. HISTORIA DE LA ESPECTROMETRIA

Isaac Newton (1646-1727) estableció que la luz blanca está formada por componentes monocromáticos utilizando -- un prisma de vidrio. Newton descompuso la luz blanca en una serie de radiaciones monocromáticas las cuales aparecen ordenadas de la misma forma que en el arco iris. La existencia de los extremos del espectro de radiaciones -- ultravioletas e infrarrojas fue descubierto más tarde. -- El espectro de una radiación es el conjunto de radiaciones monocromáticas visibles ó no que la componen. El término espectro se utiliza también por extensión para de--signar un documento (fotografía, gráfica, etc.) que pone en evidencia el carácter policromático de una radiación.

Hasta que se conocieron las experiencias y teorías de -- Kirchoff y Bunsen (1860), el análisis espectral no pudo ser empleado como medio de análisis químico.

Estos científicos establecieron que un elemento químico, sometido a ciertas condiciones de excitación emiten un espectro característico mediante el cual se le puede identificar inequívocamente; también explicaron las observaciones hechas 60 años antes por Wollaston y Fraunhofer, sobre los rayos de absorción del espectro solar, descubriendo que los elementos absorben radiaciones y que los rayos de absorción están situados en el espectro a las mismas longitudes de onda que los rayos de emisión.

En 1881 Kirchoff y Bunsen hicieron una primera aplicación práctica de sus descubrimientos analizando unas 40 toneladas de agua mineral. Estos análisis revelaron, por espectroscopía, la existencia de dos metales alcalinos desconocidos por entonces, con las rayas tan próximas que no habían podido ser identificados por los métodos convencionales de aquella época; estos metales eran el Rubidio y el Cesio. Posteriormente se descubrieron también con métodos espectroscópicos el Talio y el Indio.

Un posterior perfeccionamiento de los métodos de determinación por vía espectroscópica permitió pasar del análisis cualitativo al cuantitativo: Había nacido la Espectrometría.

Paralelamente a los trabajos citados se llevaba a cabo un perfeccionamiento de las técnicas de excitación de los elementos a analizar . A principios del siglo XIX Fraunhofer, Wheatstone y Angstrom descubrieron que las chispas y las descargas eléctricas producían espectros analizables . En 1882 Davy descubre el arco eléctrico y sus propiedades de excitación espectroscópicas .

La llama también puede ser empleada como medio de excitación, en 1809 Hansen propuso su utilización como medio para fines analíticos cuantitativos .

El espectrómetro de Champion, Pellet y Grenyer, aparato -- construido bajo el principio enunciado por Hansen fué utilizado ya en los laboratorios en 1873 .

1.3. ORIGEN DE LOS ESPECTROS DE EMISION.

Cualquier sustancia puede ser forzada a adquirir un estado inestable, es decir un estado excitado, sometiéndolas a temperaturas suficientemente altas. Todo lo que se necesita son algunos medios para transformar la energía cinética de átomos y moléculas de alta velocidad, en energía de excitación de los átomos y otras unidades de las sustancias.

Cada choque de energía suficiente proporciona una oportunidad para realizar este cambio. Existen hasta tres mecanismos para transformar la energía de colisión en una excitación. Los átomos individuales, como el vapor de un metal, pueden absorber energía para promover sus electrones a niveles superiores; las especies más complejas tales como radicales y moléculas pueden sufrir no sólo excitación electrónica, sino también incrementar sus vibraciones interatómicas y su rotación general.

Las especies excitadas de esta manera son siempre inestables y si no se desactivan mediante colisiones y no entran en una reacción química o se disocian después de 10^{-14} a 10^{-7} segundos, perderán energía en forma de radiación electromagnética. Puesto que para cada especie existirá un gran número de estados excitados posibles, se producirán muchas radiaciones de diferentes frecuencias al volver a niveles más estables. La colección de radiaciones emitidas por una especie recibe el nombre de " Espectro de emisión " . Cada frecuencia (o longitud de onda) que está presente estará asociada con un cierto par AB de estados, superior e inferior, y variará en intensidad con el número de especies que descienden de A a B. Sólo los átomos, iones o moléculas separados emiten - -

" Espectros lineales" bien definidos que tengan importancia analítica.

Los sistemas condensados tales como un trozo de hierro o un cristal de cloruro de sodio (Na Cl), no producen -- frecuencia o calentamientos discretos; por el contrario-- producen un " espectro continuo " . Estas son radiaciones de " cuerpos negros" que dependen principalmente de la -- temperatura más que de la naturaleza o composición química. Por esta razón, necesariamente la volatilización de -- la muestra así como la excitación deben de producirse en análisis espectroquímicos .

1.4. ALCANCE DE LA ESPECTROSCOPIA DE EMISION.

Como técnica analítica la espectroscopía de emisión está -- limitada principalmente a elementos individuales. El grupo incluye todos los metales y ciertos no metales como el Boro y el Fósforo. El criterio que debe seguirse para su aplicación es que el elemento de interés sea capaz de volatilizarse y excitarse bajo las condiciones disponibles .

La espectroscopía de emisión es sumamente específica y sensible en la identificación y medición de las concentraciones -- de elementos. Todas las variedades de concentración pueden-

manejarse en trabajos cuantitativos hasta menos de una parte por millón, en muchos casos pueden realizarse análisis de muestras tan pequeñas como un miligramo; otra ventaja (que es el resultado de lo específico del método) es la posibilidad de hacer un análisis elemental casi completo con una sola muestra de material complejo.

Aquí podemos mencionar algunas limitaciones en las que cae el método analítico de la espectroscopía de emisión:

a) Trabaja en longitudes de onda que van de 1,500 a --- 8,000 Angstroms.

b) Longitudes de onda abajo de 2,000 Å^o requieren un instrumento para evacuar el aire. Sabemos que el oxígeno del aire absorbe parte de la radiación y entonces la intensidad de la luz que va a ser medida no representa el valor de la concentración real.

Los instrumentos de vacío actualmente no son muy populares, pues ello envuelve técnicas especiales por un lado y por el otro implican un costo extra .

Elementos cuyas longitudes de onda están abajo de 2,000 Å^o son por ejemplo Carbono, Fósforo, Azufre, Arsénico, Boro y Estaño.

c) Cuando la muestra es excitada, cada elemento proporciona radiaciones de diferentes longitudes de onda; cada una de estas longitudes de onda es más o menos sensible al cambio de concentración del elemento en las sustancias analizadas. Entonces debe usarse la longitud de onda más sensible para cada elemento; esto presenta dos complicaciones, la primera que ya se mencionó es que la longitud de onda más sensible esté abajo de $2,000 \text{ \AA}$, la segunda puede ser el hecho de que la longitud de onda más sensible de dos elementos se encuentren demasiado juntas; en este caso deben emplearse las menos sensibles.

C A P I T U L O I I

DESCRIPCION DEL EQUIPO EMPLEADO

Para llevar a cabo un análisis espectrométrico moderno son necesarias las siguientes unidades: el espectrómetro en sí, una fuente de excitación y una consola de medición.

A continuación daremos un bosquejo general de cada una de estas partes.

2.1. EL ESPECTROMETRO.

Un espectrómetro está formado por las siguientes partes:

a) Un sostén de arco-chispa que soporta los electrodos y permite que la muestra sea excitada.

b) Una lente colimadora que concentra la luz producida por la descarga eléctrica.

c) Una rendija de entrada con determinada amplitud, generalmente entre 10 y 50 micras, dependiendo del rango de longitud de onda usado y de la abertura del espectrógrafo.

d) Un dispositivo colimador (lentes ó espejos), cuya frecuencia radica en que el haz de radiación sea para lelo.

e) Un dispositivo dispersante (ya sea un prisma ó una rejilla de difracción).

f) Una cámara de lentes que enfoca la radiación monocromática dispersada.

g) Un plano focal, en donde se forman las imágenes de las rejillas de entrada.

h) Una placa fotográfica que está en el plano focal - para medir el espectro total, ó una rendija de salida que se monta para aislar la luz, teniendo la longitud de onda designada.

El dispositivo dispersante es la parte principal de un espectrómetro; las propiedades refractivas de un prisma ó bien las difractivas de una red se emplean para dispersar la luz.

Sería muy extenso dar detalles de todos los tipos de -
montaje y discutir sus propios méritos; uno de ellos,-
el que emplea una red cóncava, tiene la ventaja de que
la colimación, difracción y focalización son llevadas-
todas sobre la misma superficie óptica; esto es debido
a que la red está montada sobre un espejo cóncavo.

Cualquier objeto sobre el círculo, cuyo diámetro sea --
igual a la curvatura del radio del espejo cóncavo, for-
mará una imagen en el círculo conocido como el "círculo
de Rowland".

En la fig. 1 se puede apreciar el montaje óptico de este
tipo de espectrómetro.

La resistencia ó sostén del arco-chispa es otra parte --
importante, ya que sostiene los electrodos en la posi---
ción correcta con respecto al eje óptico, Fundamentalmen
te consiste de dos asideras que mantienen los electrodos
separados (en donde ocurre la descarga eléctrica) y están
conectadas directamente a la fuente de excitación.

Para el buen funcionamiento, las asideras de los electró
dos deben estar cuidadosamente ajustadas ambas, en ampli

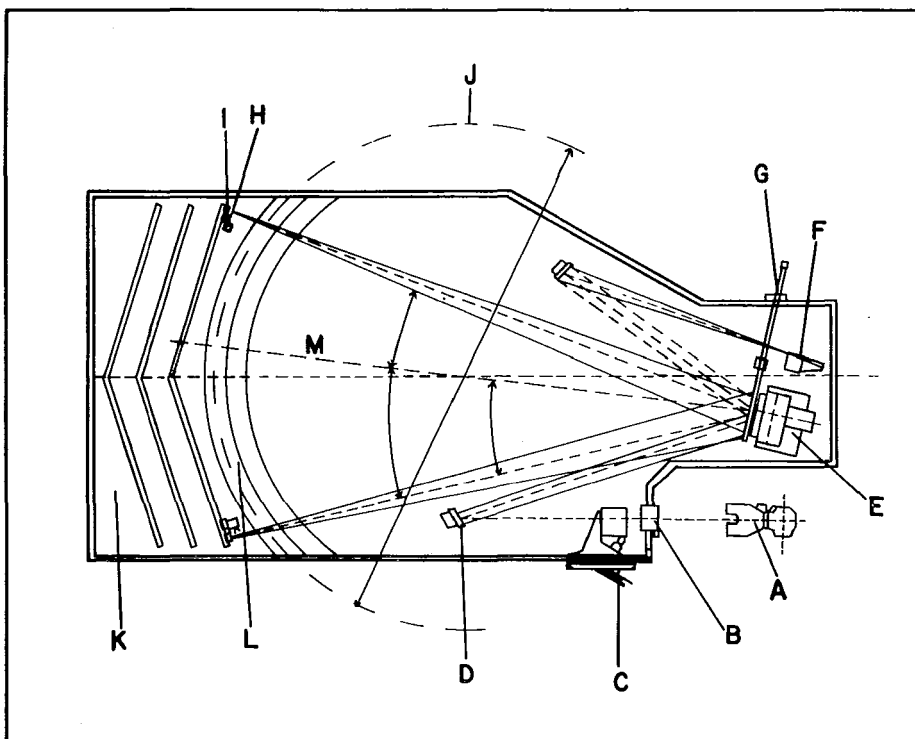


FIGURA I.- "ARREGLO OPTICO DE UN ESPECTROMETRO"

- A.- SOSTEN DEL ARCO-CHISPA
- B.- LENTES
- C.- SOSTEN DE LA RENDIJA DE ENTRADA
- D.- ESPEJO PRIMARIO
- E.- SOSTEN DE LA RED
- F.- HAZ REFLEJADO
- G.- SOSTEN DE LA LAMPARA DE FATIGA
- H.- ESPEJO CILINDRICO
- I.- FOTOMULTIPLICADORES
- J.- CIRCULO DE ROWLAND
- K.- CAMARA FOTOELECTRICA
- L.- SOSTEN DE LAS RENDIJAS DE SALIDA

tud y altura respecto al eje óptico. Para asegurar la posición correcta se debe acondicionar un sistema de protección (por ejem. Un calibrador que indique la separación exacta de los electrodos).

La forma de las asideras de los electrodos debe estar adaptada de acuerdo con la estructura y forma de las muestras por analizar.

El sostén arco-chispa, generalmente está encerrado en una cámara, con la intención de proteger al operador proporcionándole una pantalla adecuada contra la radicación de alta frecuencia, así de este modo, se evita también cualquier interferencia con los circuitos de medición.

Es importante hacer notar que para eliminar polvos y vapores corrosivos que afecten el análisis se debe montar un extractor de aire dentro de esta caja, consiguiéndose además con esto una mayor estabilidad en el arco ó en la chispa eléctrica.

2.2. LA FUENTE

La fuente debe dar suficiente energía para atomizar la muestra y así de esta manera dar a los átomos suficiente velocidad para que adquieran por colisiones inelásticas con otras partículas, suficiente energía para -- que emitan radiación.

El uso de métodos espectroquímicos para análisis en el - campo de trabajos científicos aplicados y el uso de dife rentes métodos operacionales está basado casi siempre en fundamentos empíricos más que teóricos. Por lo tanto la - aplicación de la espectrometría de emisión a problemas - químicos analíticos no necesariamente requiere del enten dimiento del fenómeno envuelto en la emisión de radia--- ción por átomos excitados debido a que este fenómeno de hecho es extremadamente complejo.

Las bases teóricas pueden ser totalizadas como sigue:

a) La muestra normalmente empleada en uno de los electro dos, es parcialmente volatilizada en la abertura analíti ca entre los dos electrodos que están conectados a la --

fuente; los átomos son ionizados y excitados en este -
plasma.

b) La volatilización depende de los puntos de ebullición de los componentes de la muestra y de la temperatura del electrodo.

c) El grado de ionización de los átomos en el plasma -
está dado por la ecuación de Saha:

$$X^2 P / (1-X)^2 = C T^{5/2} e^{-E_i/KT}$$

Donde:

P= Presión.

C= Una constante.

X= Fracción de iones.

T= Temperatura en grados K.

E_i =Potencial de ionización.

K= Constante de Boltzmann.

El grado de ionización depende principalmente de la naturaleza de los átomos y de la temperatura del plasma, pero de alguna forma esta temperatura está influenciada por la energía disponible, por la posibilidad de ionización de los átomos en el plasma y por la atmósfera circundante.

La cantidad de átomos ionizados determina la posibilidad de espectros atómicos ó de espectros iónicos. Las longitudes de onda de estos dos tipos de espectro son completamente diferentes.

La distribución de la energía disponible a diferentes niveles de excitación de los átomos ó de iones en el plasma, sigue la ecuación de Boltzmann:

$$I = h \cdot v \cdot A \cdot N \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-E/KT}$$

Donde:

I= Intensidad luminosa.

h= Constante de Planck.

v= Frecuencia.

A= Probabilidad de transición.

N= No.de partículas.

g= Peso estático de nivel de energía.

E =Potencial de excitación.

K= Constante de Boltzmann.

Las intensidades de líneas teniendo diferentes energías de excitación, dependen de la temperatura del plasma; las intensidades absolutas dependen principalmente del No. de

partículas presentes, de la cantidad de muestra volatilizada y del grado de ionización.

Como fuente de excitación, generalmente se emplea una descarga eléctrica entre los dos electrodos, uno de los cuales contiene la muestra:

Para describir los diferentes tipos de fuentes de excitación existen dos formas:

a) La primera es la que describe la fuente por sus características espectrales pero es extremadamente difícil hacer una distinción entre volatilización, ionización y excitación.

b) La segunda posibilidad es la que describe la fuente por sus parámetros físicos y eléctricos.

Los diferentes tipos de fuentes de excitación comúnmente empleados para espectrometría de emisión son los siguientes:

2.1.1. Fuente de arco con corriente directa continua.

Esta fuente proporciona una descarga de corriente directa; requiere de una diferencia de potencial de por lo menos 200 volts, que los proporciona un generador de corriente directa ó un rectificador de 220 volts.

Durante la descarga, el arco entre los electrodos tiene una caída de potencial entre 40 y 60 volts, con una corriente de 10 amp; los arcos de corriente directa siguen la Ley de Ohm.

El arco puede ser iniciado por:

- a) Un corto circuito momentáneo entre los dos electrodos.
- b) Un electrodo auxiliar.
- c) Un disparador de circuito por ejem. chispa de alta frecuencia.

El arco de corriente directa es refutado por tener una pobre reproducibilidad; las principales razones para esto son: La tendencia de la descarga para quemar un sólo punto del electrodo y la destilación fraccional de los elementos de acuerdo con sus puntos de ebullición.

Aquí cabe señalar que raramente se emplean arcos de corriente directa para análisis cuantitativo y para el análisis de polvos no conductores.

2.2.2. Fuente de arco con corriente alterna no condensada.

La fuente proporciona una serie de descargas eléctricas en las cuales cada descarga se inicia propiamente, ó en que cada una es iniciada por medios separados. Aquí cada pulso de corriente está

en dirección opuesta al anterior; el voltaje puede variar entre 600 y 5000 volts y la corriente puede ser ajustada entre 0.5 y 20 amp.

2.2.3. Fuente de arco de corriente directa intermitente no condensada.

Este tipo de fuente provee una serie de descargas eléctricas que son iniciadas por medios separados; a diferencia del arco de corriente alterna, cada pulso tiene la misma polaridad. En comparación con el anterior tipo de fuente, es ta tiene la ventaja de dar pulsos con la misma polaridad y esto es importante cuando uno de los electrodos no es muestra.

2.2.4. Fuente de arco condensado.

Esta fuente proporciona una serie de descargas eléctricas - provenientes de capacitores, cada energía es obtenida por un alimentador de corriente alterna ó corriente directa; aquí ca da descarga tiene carácter oscilatorio propio. Cuando el perío do de descarga es distinto al período de carga, este tipo de fuente no tiene la desventaja que tienen los arcos A-C no condensados y D-C intermitentes, donde la energía de la descarga eléctrica depende de las características de la abertura analíti ca o de otros parámetros que son difíciles de controlar.

2.2.5. Fuente de chispa.

Esta fuente alimenta una serie de descargas eléctricas cada una de las cuales tiene carácter oscilatorio y poseen una corriente instantánea de un gran máximo desde la parte inferior de la abertura analítica causada por energía eléctrica almacenada en capacitores de alto voltaje.

Una fuente de chispa produce voltajes en la región de 10,000 a 40,000 volts con capacitores de 0.001 a 0.02 microfaradios, mientras que en un arco condensado se producen voltajes de 200 a 2000 volts con capacitores de 1 a 250 microfaradios.

Algunas fuentes de chispa utilizan corriente directa para cargar los capacitores, esto hace que los capacitores estén cargados siempre con la misma polaridad.

2.2.6. SELECCION DE LA FUENTE DE EXCITACION.

Para cada aplicación de la espectrometría de emisión debe utilizarse formas adecuadas de excitación.

El análisis de mezclas constituidas en grandes concentra

ciones, el análisis de trozos impuros de un metal, el de sustancias biológicas, cerámicas, aceites lubricantes, etc. todos requieren de diferentes técnicas de excitación. Se ha aceptado generalmente, que los arcos de corriente directa proporcionan mayor sensibilidad para la detección de bajas concentraciones, pero la precisión de análisis cuantitativo es mayor en chispa de alto voltaje. Visto de otra manera, la excitación por chispa es extremadamente reproducible pero su sensibilidad es baja.

Las ventajas de estos dos tipos de fuentes han sido combinadas en fuentes especiales, tales como el arco condensado que proporciona tipos intermedios de descarga.

Cada combinación de parámetros proporciona un arreglo para obtener diferentes niveles y condiciones necesarias para alcanzar el tipo más adecuado de excitación, dependiendo del tipo de muestra por analizar. Aquí cabe señalar que en un espectrómetro, el tipo de fuente debe ser más preciso que en un espectrógrafo, ya que en el primero se miden intensidades muy débiles que pueden interferir la exactitud del análisis; así mismo es de importancia hacer notar que tipos similares de descarga pueden -

obtenerse con diferentes tipos de fuente, ó bien, dicho de otra manera diferentes tipos de descargas pueden dar características similares de excitación, es decir, resultados analíticos semejantes.

La fuente empleada para un método de operación particular no es la mejor generalmente, en cuanto a que pocos laboratorios tienen la posibilidad de comparar el rendimiento analítico de varias fuentes.

Es más correcto establecer, que cuando se selecciona la fuente de excitación se opera en las mejores condiciones que pueden ser obtenidas con el equipo disponible.

2.2.7. Circuitos auxiliares.

Las fuentes modernas tienen incluidos un cierto número de circuitos auxiliares y contienen a sí mismo ciertas especificaciones:

- a) Regulador de voltaje de alimentación de la corriente ó del voltaje de la descarga.
- b) Conector de polaridad reversible.
- c) Los amperímetros y voltímetros necesarios para chequear que la fuente trabaje normalmente.

- d) Un osciloscopio para monitorear la forma de la descarga.
- e) Relojes para tomar el tiempo de prequemado y de exposición de la muestra.
- f) Control del período de calentamiento de la muestra.-
- g) Un sistema de protección contra la radiación de alta frecuencia.
- h) Un control remoto de operación y un control para la selección de las condiciones de excitación.
- i) Circuitos de seguridad.
- j) Protección contra corrosión.
- k) Versatilidad.
- l) Mantenimiento sencillo.
- m) La posibilidad de tener versiones pequeñas.

2.3. LA CONSOLA DE MEDICION.

En espectrometría de emisión, cada línea corresponde a un haz monocromático luminoso, que es aislado por una rendija de salida montada en el espectrómetro. Este haz ilumina un de tector que emite una señal eléctrica que es proporcional a la intensidad luminosa y que se cuantea por un instrumento de me dición, todo esto en una consola de medición. La consola de medición puede ser extremadamente sencilla: un detector, una unidad de alimentación de corriente y un instrumento de medición. Los detectores empleados en espectrometría de emisión son generalmente tubos fotomultiplicadores. En estos tubos el efecto fotoeléctrico causado por la iluminación de la capa fo tosensitiva del cátodo, es amplificado por el fenómeno de la emisión secundaria.

La unidad alimentadora debe ser tal que provea a las diferentes rejillas de los fotomultiplicadores un voltaje de corriente directa estabilizado, que pueda conjuntarse entre 600 y 2000 volts. El instrumento de medición debe ser tal que detecte corrientes entre 0.001 y 1.0 micro ampers que los proveen los fotomultiplica- dores.

Para llevar a efecto un análisis completo en su más simple forma, son necesarias las siguientes operaciones:

- a) Colocar la muestra en el lugar donde ocurre la excitación.
- b) Encender la fuente.
- c) Conectar el vólmetro al fotomultiplicador iluminado por la línea que va a ser medida.
- d) Seleccionar el rango de sensibilidad y registrar los resultados.
- e) Conectar el vólmetro al siguiente fotomultiplicador.
- f) Etc.

Aunque asumimos que cada una de las líneas que va a ser medida tiene su propio fotomultiplicador y su propia rendija y - que todos los fotomultiplicadores, tienen una alimentación - de voltaje permanente, el método operacional descrito anteriormente obviamente es muy lento; lo mismo ocurriría si quisieramos operar un sistema donde un solo conjunto rejilla/fotomultiplicador, fuera empleado para medir las diferentes líneas una tras otra, ya que nos causaría una pérdida de tiempo extra estarlo moviendo continuamente. En efecto, existe una selección - entre los diferentes sistemas tal que el operador no tenga que intervenir, y con la adición de circuitos auxiliares, faciliten la conjunción de un método de operación, calibración e interpretación de resultados.

Una consola de medición debe conformar estos requerimientos tanto como sea posible, tales , que la hagan eficiente, rápida, simple y exacta.

2.3.1. SISTEMA DE MEDICION PARA LAS SEÑALES FOTOELECTRICAS.

Las señales fotoeléctricas pueden ser medidas instántánea--mente en un tiempo constante extremadamente pequeño, midiendo el voltaje (generado en un resistor por la corriente fotoeléctrica) ya sea por un osciloscopio, un vólmetro o un registrador. Estas señales también pueden ser integradas para un cierto tiempo usualmente entre 10 y 120 segundos.

Esta integración puede ser llevada a cabo cargando un capacitor o bien usando un sistema para convertir la corriente a - frecuencia, otorgando de esta manera un número de pulsos que estan en proporción directa a la corriente generada. En este- caso puede ser empleado un contador electrónico para medir - el número de pulsos.

Es preferible el método de integración ya que la intensidad emitida durante un tiempo dado, incrementa la exactitud y la medición puede ser memorizada facilmente.

Las señales de los fotomultiplicadores pueden ser medidas en secuencia o simultáneamente; la integración en secuencia pue

de ser excluida ya que causa una gran pérdida de tiempo y si se prefiere la integración simultánea debe ser pro visto en el sistema, un circuito de integración por ele mento.

Así mismo debe instalarse un circuito de medición y un circuito de lectura por cada circuito de integración, en secuencia uno tras otro después del período de integración. El sistema donde todas las integraciones son medidas simultáneamente durante la excitación, y en donde la integración se hace convirtiendo la corriente a frecuencia o inmediatamente después de la excitación, cuando la integración se hace en capacitores, tienen en principio la ventaja de dar resultados más rápidamente que si las mediciones se hicieran en secuencia. Sin embargo la canti dad de tiempo ganada obteniendo los resultados más rápida mente, es algo engañoso debido a que los resultados indi viduales únicamente pueden ser leídos o registrados en se cuencia. Entonces, lo que determina el ritmo de trabajo es el tiempo empleado para cambiar la muestra por analizar. En suma, si se emplea un conjunto común lectura/medición, el tamaño de la instalación puede ser reducido, así también sin ningún costo elevado adicional, se optimiza la ejecución del circuito de medición y de los instrumentos de lectura.

2.3.2. ESPECIFICACIONES DE LOS CIRCUITOS DE MEDICION.

En el rango normalmente empleado para el circuito de medición no debe moverse el cero o la sensibilidad ya que proporcionará lecturas erróneas. Además debe hacerse notar - los siguientes dos puntos de gran importancia:

1. Algunos sistemas para medir señales integradas, permiten que la señal sea memorizada, usando un circuito de integración para cada capacitor, seguido por un circuito de medición de alta impedancia.

Esta memorización tiene las siguientes ventajas:

- a) La medición puede volver a hacerse con una mayor sensibilidad.
- b) Se pueden hacer en muchos casos cálculos análogos simples, que facilitan la interpretación y aprovechamiento de los - resultados.
- c) Es mas fácil y rápida la calibración.
- d) Es posible checar y asegurarse que la consola esté trabajando adecuadamente.

Estas ventajas justifican de más la incorporación de circuitos de alta impedancia.

2. La respuesta del circuito de medición puede ser lineal o lo

garítmica.

Una respuesta lineal es más común porque además de otros factores, simplifica la calibración y otros cálculos análogos pueden hacerse por este medio.

2.3.3. AJUSTE DE SENSIBILIDAD Y DE CERO.

Con objeto de facilitar la calibración de la consola debe ajustarse la sensibilidad y abatir el cero del circuito de medición. El rango de estos ajustes debe ser suficiente mente amplio y ser independientes uno de otro.

2.3.4. AUTOMATIZACION DEL CICLO ANALITICO.

Después de que la muestra ha sido llevada al lugar donde se producirá la descarga eléctrica, el ciclo analítico descrito abajo deberá llevarse a cabo sin que el operador intervenga:

- a) Comienzo simultáneo de la fuente (descarga eléctrica), -- tiempo de prequemado, y la consola puesta a cero.
- b) Conección del circuito de medición al integrador del están dar interno de la muestra .
- c) Integración simultánea de las corrientes fotoeléctricas de todos los fotomultiplicadores después del tiempo de prequemado.
- d) Terminación de la fuente de excitación después del tiempo - de integración, desconexión de los fotomultiplicadores de sus

integradores, conexión de los integradores y los canales de medición al circuito de medición e instrumento de lectura.

2.3.5. PROGRAMACION DEL CIRCUITO ANALITICO.

La selección de algunos de los parámetros del ciclo analítico debe ser gobernada por el tipo de muestra, las condiciones de las fuentes de excitación, el tiempo de prequemado, el estándar interno de la muestra, los elementos por medirse, el canal de medición para cada circuito de integración, etc.

Con objeto de incrementar la velocidad de trabajo y evitar la posibilidad de errores por el operador, es aconsejable tener la posibilidad de preseleccionar estos parámetros por diferentes programas antes de comenzar el ciclo analítico.

2.3.6. CIRCUITOS AUXILIARES.

La consola de medición debe o puede estar equipada con algunos de los circuitos descritos abajo:

a) Reloj de prequemado.- Que permite que comience la integración de la intensidad luminosa tan pronto como la emisión se estabilice. El tiempo de prequemado se selecciona de acuerdo con las condiciones de excitación, los elementos a determinarse y el tipo de muestra por analizarse, y debe ser cuidadosa- - -

mente examinado cuando se selecciona el procedimiento de -
operación.

b) Un circuito de terminación de la integración.-Que permi-
te que la excitación cese automáticamente tan pronto como el
voltaje de las terminales del capacitor cargado por la inten-
sidad del estándar interno haya alcanzado un cierto valor.
Este circuito debe ser extremadamente exacto, puesto que tie-
ne una influencia directa sobre los valores registrados para
todos los elementos.

b) Reloj de integración.- Que fija el tiempo de integración.
Este contador debe ser extremadamente exacto.

d) Circuito de conteo de tiempo.- Que mide el tiempo de inte-
gración.

e) Un circuito de calibración.- Que facilita la calibración-
de los diferentes circuitos de medición.

f) Un circuito de perfil.- Que mide la intensidad instantá-
nea emitida por una línea con respecto al tiempo. Este circui-
to permite que la rendija de entrada al espectrómetro sea --
puesta correctamente respecto a las líneas espectrales que -
van a ser medidas y el estudio de las curvas de prequemado -
que son necesarias para establecer la selección del período
de prequemado y de integración más convenientes.

g) Un circuito de control de estabilidad.- Que permite que el operador compruebe periódicamente la estabilidad del cero y - el sistema de medición.

h) Un circuito de control para los fotomultiplicadores .- Que controla el trabajo de ellos, por ejemplo su nivel cuando están apagados y su estabilidad cuando son iluminados por una fuente luminosa estable (lámpara de fatiga).

i) Un circuito de lámpara de fatiga.- Que permite la estabilidad de los fotomultiplicadores que es incrementada por su iluminación entre cada período de integración.

2.4. INTEPRETACION DE RESULTADOS.

Las señales fotoeléctricas, que son proporcionales a las intensidades luminosas emitidas por líneas espectrales de la muestra y medida electrónicamente, tienen que ser convertidas a con--centraciones.

Existen diferentes métodos empleados en espectrometría de emisión para interpretar estos resultados; debe hacerse notar que algunos de estos métodos únicamente pueden ser usados si los sistemas de medición tienen las siguientes características:

- a) Medición por integración.
- b) Circuitos de medición de alta impedancia.
- c) Circuito de medición lineal.
- d) Ajuste independiente de cero y de sensibilidad.

A diferencia de los análisis químicos, los análisis espectrales requieren del empleo de curvas analíticas, establecidas por estándares que son muestras con composición conocida . Estos estándares pueden ser obtenidos comercialmente por ejemplo de la A.S.T.M. (American Society Of Testing Materials), pero en vista de sus altos costos la mayoría de los usuarios prefieren prepararlos propiamente. Su elaboración, selección y análisis químico de estos estándares pueden comenzarse durante el período que precede a la instalación del espectrómetro.

2.4.1.ESTANDARS.

Existen varios tipos de estándares de los cuales se mencionan algunos:

a) Estándars primarios. Estos estándares han sido analizados tan exactamente como es posible, y su composición esta garantizada por organizaciones oficiales, como la N.B.S. - (National Bureau Of Standards), la B.A.S. (British Beureau Of Analysed Samples), etc.

Estos estándares pueden ser usados directamente para análisis espectrales de muestras preparadas en una forma similar y teniendo la misma forma. Sin embargo, si estos estándares son empleados para el análisis de otras muestras, se tienen que -

re-evaluar y ajustar por cualquier diferencia metalúrgica entre la muestra y el estándar .

b) Estándars secundarios. Estos estándares son muestras que normalmente son empleadas por la Compañía o el Laboratorio donde el espectrómetro va a ser usado, y deben tener la siguientes propiedades:

-Su análisis químico debe ser extremadamente exacto.

-Deben de cubrir todos los rangos de concentración de los elementos que van a ser analizados.

-Deben de incluir todos los tipos de aleación.

-Y ser preparados para su análisis en la misma forma que las muestras.

Estos son los estándares que son empleados para la elaboración de las curvas analíticas.

c) Estándars de calibración. De tiempo en tiempo es necesario comprobar cualquier cambio que pudiera ocurrir en el procedimiento como un resultado de variaciones en la preparación de muestras, en la fuente, en el espectrómetro o en la consola de medición. Esta comprobación es llevada a cabo con estándares de calibración que deben dar resultados extremadamente reproducibles, y que tengan el contenido apropiado de los elementos que son analizados.

Estos estándares deben de dar para uno o más elementos lecturas que se seleccionan arbitrariamente. Tan pronto como las lecturas actuales defieran grandemente de sus lecturas predeterminadas, se ajustan las sensibilidades correspondientes - para cada canal de medición hasta que se obtengan las lecturas antes determinadas.

Esta comprobación, conocida como calibración se lleva a cabo tan seguido como sea posible y todos los canales deben de -- ajustarse con una misma muestra.

d) Estándars nominales. El estándar nominal es una muestra - cuya composición es muy similar a una aleación o mezcla particular de muestra. Es empleado para comprobar la curva analítica de una aleación cuyo grupo espectral sea diferente al del estándar de calibración después de que éste haya sido empleado para ajustar la sensibilidad.

e) Estándars de fondo. Algunos métodos de calibración requieren el uso de muestras cuya composición sea similar a un tipo de aleación dada, pero que no tiene el elemento que se va a comprobar o que lo contiene en muy bajas concentraciones. Este es tándar debe dar el mismo efecto de matriz que la muestra que contiene esa composición.

2.4.2. TRAZO DE CURVA ANALITICAS.

Después que se han seleccionado las condiciones de operación más apropiadas para obtener los mejores resultados, los estándares secundarios son analizados varias veces con un tiempo de integración predeterminado. La intensidad de las líneas espectrales son medidas en la consola que ha sido calibrada alrededor del 75% del valor total de la escala para las concentraciones más altas de los elementos que van a ser analizados incluyendo el estándar interno. Después de que se han analizado varias veces los estándares secundarios, también son analizados los estándares de calibración. La reproducibilidad de las mediciones deben ser chequeadas -- con los valores leídos en los estándares de calibración; si la variación en los resultados no es muy grande (el porcentaje de la desviación no debe ser mayor del 5% de acuerdo con la precisión requerida para los valores leídos a través de la prueba), las lecturas pueden ser trazadas, graficando las curvas de las concentraciones. Así de este modo se determina gráficamente para cada elemento las curvas analíticas. A continuación se verifica un chequeo para ver si la dispersión de los diferentes puntos es compatible con la exactitud requerida, si este no es el caso, se hace un estudio para analizar qué grupos básicos son colocados en diferentes grupos espectrales.

2.5. CALIBRACION DE UN ESPECTROMETRO DE EMISION OPTICO.

El usuario puede escoger entre varios métodos para convertir las lecturas en concentraciones por medio del uso de curvas analíticas. Los siguientes factores tienen influencia en la selección del método.

- a) Velocidad para convertir las lecturas a concentraciones.-
- b) Facilidad de trabajo para el operador.
- c) Problema analítico; cuya complejidad depende de la forma de la curva analítica, la coincidencia de las líneas espectrales y el efecto de matriz, el número de grupos espectrales y la exactitud requerida .
- d) Diseño de los circuitos de la consola de medición.
- e) Número y tipo de muestra disponibles.

Los siguientes puntos también son de importancia hacerlos -
notar:

- 1.- Un ajuste de la sensibilidad de los circuitos de medición modifican necesariamente las pendientes de las --
curvas analíticas.
- 2.- La modificación del ajuste de cero se mueve paralelamente a las curvas analíticas, lo que ocasiona que todos -
los valores serán incrementados o disminuídos en la mis
ma proporción.

2.5.1. FRECUENCIA DE CALIBRACION.

De la frecuencia de calibración depende la estabilidad de los instrumentos. En cualquier caso debe de comprobarse la calibración antes de un análisis si los instrumentos no han sido usados por espacio de 15 minutos. Si los instrumentos no han sido usados por una hora o más tiempo, por lo menos - deben de hacerse dos estandarizaciones sucesivas .Si cada canal dá un valor cuya desviación del valor verdadero es menor que la desviación estándar se puede considerar que la calibración está correcta.

Si la desviación es mayor, se ajusta a la sensibilidad de los canales hasta que se obtenga una lectura que caiga entre estos dos valores. Si el valor ajustado no cae en los límites de la desviación estándar , se debe analizar nuevamente el estándar de calibración.

Si la desviación entre la nueva lectura y el valor principal - cae dentro de los límites de la desviación estándar el canal puede ser considerado que está bien calibrado.

Si se necesitan cinco o mas correcciones para 20 comprobaciones el intervalo entre dos comprobaciones sucesivas puede ser incre~~men~~mentado; este intervalo siempre debe ser tal que no se necesi--ten mas de 10 correcciones para 20 comprobaciones. Si son necesarias mas de 10 correcciones cuando se hace el chequeo cada 15--minutos, es probable que el espectrómetro no esté trabajando -

adecuadamente, que exista un error en la estimación de la desviación estándar, o que los estándares de calibración no tengan la suficiente buena calidad para estarse analizando.

2.6. DESARROLLO DE UN METODO ESPECTROQUIMICO.

Además de otros hechos el desarrollo de un método espectroquímico depende principalmente del número de análisis que tengan que llevarse a cabo, del número de operadores, del tiempo disponible para preparar la muestra y reportar los resultados, del presupuesto disponible, etc.

El usuario debe desarrollar su propio método, pero el proveedor debe aconsejar y ayudar en todo lo posible a cubrir estas necesidades.

Del cuidado que se tenga en esto depende directamente los resultados posteriores; no es aconsejable para ningún caso un control de calidad por medio de un espectrómetro de emisión sin que antes se haya experimentado con varios métodos de operación para seleccionar el que más convenga a las necesidades del usuario.

Por experiencia se ha visto el hecho de que una vez que el instrumento ha sido usado en un control de producción, no existe la suficiente oportunidad para continuar el estudio-

del método analítico o de improvisar otro procedimiento.-

El plan para el desarrollo de un método analítico puede incluir lo siguiente:

- a) Elementos por analizar .
- b) Rangos de concentración deseados.
- c) Selección de estándares.
- d) Calibración de la consola de medición.
- e) Y, el más importante de todos, la selección de las condiciones de operación.

Los objetivos para desarrollar un método analítico son los siguientes:

- 1.- Mejoramiento en corto plazo de la reproducibilidad de la emisión (a fin de incrementar la reproducibilidad del análisis) .
- 2.- Eliminación tan pronto como sea posible de variaciones grandes y posibles interferencias para que la calibración sea menos frecuente
- 3.- Reproducción de curvas analíticas para tratar de obtener curvas rectilíneas y agrupar en un máximo los grupos básicos en un solo grupo espectral para incrementar la velocidad y exactitud del análisis.

Los parámetros que se mencionan abajo pueden influir de alguna manera a estos fenómenos. En muchos casos la selección de parámetros es un compromiso ya que ha menudo uno se mejora a costa del otro, es necesario llevar a cabo grandes cantidades de pruebas para obtener conclusiones estáticas válidas.

2.6.1. LINEAS ANALITICAS.

El usuario debe tener suficientes razones para recomendar o imponer el empleo de una línea analítica particular, sin embargo la selección la efectúa generalmente el proveedor que desarrolla el programa analítico y conoce los problemas mecánicos que son exclusivamente de su competencia.

2.6.2. MUESTRAS.

La preparación de la muestra es de importancia primaria en espectrometría de emisión; el análisis comienza cuando la muestra es preparada y la exactitud del análisis depende en gran parte de ello. En suma, su estructura, forma y preparación deben ser semejantes a la de los estándares usados; esto es de vital importancia en análisis espectrales debido a que la cantidad de sustancia volatilizada en el arco o en la chispa, es muy pequeña. El procedimiento de preparación de muestra, debe ser desarrollado por el propio usuario ya que él mismo ha llevado a e-

fecto las pruebas para adaptar el método más conveniente a sus necesidades, y también puede llevar a cabo consultas en textos especializados en el tema. En muchos casos el vendedor puede recomendar métodos que han sido probados en sus laboratorios o bien en laboratorios de usuarios que tienen programas similares.

Si el usuario posee algunos estándares primarios puede comprobar la reproducibilidad obtenida en sus muestras y la de estos estándares.

2.6.3. CONDICIONES DE EXCITACION.

Si el usuario no está satisfecho con las condiciones de operación recomendada por el proveedor o por la literatura, puede tratar de mejorar sus resultados analíticos, modificando una o varias de las siguientes condiciones:

- a) Los valores de frecuencia y características del disparador del circuito de la fuente de excitación.
- b) Tipo de regulación.
- c) Velocidad de flujo y tipo de gas si la excitación se efectúa en una atmósfera circundante que no sea aire.
- d) Tiempo de prequemado y tiempo de integración.
- e) Forma, tipo y limpieza del contraelectrodo.
- f) Dimensión de la abertura analítica (donde ocurre la descarga eléctrica).

- g) Posición de la muestra con relación al eje óptico.
- h) Polaridad de la muestra.
- i) Preparación de la muestra.
- j) Etc.

Durante estas modificaciones deben ser cuidadosamente-observados los siguientes puntos:

- a) En principio la calibración provisional debe volver hacerse cada vez que sea modificado un parámetro, y de be observarse la influencia de la variación de ese parámetro en la lectura obtenida.
- b) Debe de excitarse una muestra con gran concentración y otra con baja, para detectar la posible influencia de la línea espectral en la pendiente de la curva analítica.
- c) Debe de comprobarse la reproducibilidad de las muestras que tienen el mismo contenido y que garanticen su -homogeneidad.
- d) Se debe observar la variación en la intensidad después de que un parámetro ha sido modificado; la reproducibilidad será probablemente mejor cuando el valor del parámetro tenga la menor influencia sobre la intensidad.

2.7. APLICACIONES GENERALES DE LA ESPECTROMETRIA DE EMISION OPTICA.

La espectrometría de emisión óptica tiene un amplio y variado campo de aplicación; cada año salen a luz de 200 a 300 artículos que dan detalles de nuevas técnicas o nuevas formas para mejorar los procedimientos ya existentes. La mayoría de estos artículos se ocupan de métodos espectrográficos, pero en general no hay razón para que una técnica espectrográfica no pueda ser adaptada a un trabajo fotoeléctrico; por el contrario, los resultados de hecho pueden mejorarse: Las mediciones fotoeléctricas de intensidades luminosas son más reproducibles que las fotográficas - porque pueden obtenerse desviaciones estándares de menos del 0.3%, mientras que en las emulsiones fotográficas es difícil reducir esta desviación al 3%.

El reemplazamiento del procedimiento fotográfico por el fotoeléctrico no necesariamente mejora la exactitud del método - mismo, pero debido a la exactitud con que las intensidades luminosas pueden ser medidas en espectrometría de emisión los - vendedores y productores de estos equipos, se ven estimulados para mejorar las fuentes de excitación y de incrementar la esbilidad de los espectrómetros. Esta exactitud también alienta a los usuarios a perfeccionar sus métodos de trabajo y en particular a mejorar sus métodos de preparación de muestras. Para hacer un análisis detallado de las aplicaciones que se-

pueden obtener en espectrometría de emisión consideraremos los siguientes puntos:

- a) Elementos que pueden ser analizados.
- b) Rangos de concentración que pueden determinarse.
- c) Forma y composición de la muestra.
- d) Exactitud del análisis.
- e) Rapidez del análisis.
- f) Rentabilidad de la instalación.

2.7.1.ELEMENTOS.

Todos los elementos de la tabla periódica emiten un espectro, sin embargo en condiciones normales de excitación algunos de ellos están limitados, ya que necesitan condiciones especiales de excitación.

Por ejemplo el oxígeno y el nitrógeno pueden ser determinados con líneas que han sido varias veces ionizadas y cuyas longitudes de onda están entre 600 y 1500 amstrongs.

En suma todos los elementos pueden ser analizados por medio de la espectrometría de emisión, aún cuando algunos tengan que ser tratados por técnicas muy particulares, ya sea por una excitación apropiada, una atmósfera circundante especial o que su análisis se realice al vacío.

2.7.2. RANGOS DE CONCENTRACION

En principio pueden ser determinadas concentraciones entre algunas partes por millón y el 100% por métodos espectroquímicos; en la práctica es difícil tener la seguridad suficiente para altas concentraciones o altos contenidos debido a - que el error relativo permanece constante en espectrometría de emisión.

Esto puede causar errores no aceptables cuando se determinan altas concentraciones y se requiera una exactitud absoluta.- Sin embargo, las mediciones fotoeléctricas pueden ser tan exactas que anden cercanas al 100%; cuando es posible hacer una - corrección al 100%. En un análisis completo, para contenidos - en la región del 50%, puede obtenerse una exactitud relativa - del 0.5 al 1.0%, que es comparable a la exactitud que se obtiene por medio de un análisis por vía húmeda o por otras técnicas fisicoquímicas. Por otro lado los métodos espectroquímicos se - comparan favorablemente con los métodos químicos, cuando la concentración de los elementos están entre el 1.0 y 10.0%.

Es difícil dar un límite de detección exacto puesto que depende de varios factores, los que mencionaremos a continuación:

a) DEFINICION DE LIMITE DE DETECCION.

En espectrografía se admite que la línea está presente en un -

95% de probabilidad, si la diferencia entre su intensidad luminosa y la intensidad del espectro de fondo es igual - a dos veces el porcentaje de la desviación medida para ese espectro de fondo multiplicado por la raíz cuadrada de dos. Para la espectrometría de emisión la A.S.T.M. (American Society Of Testing Materials), ha intentado indicar la concentración para que el porcentaje de la desviación relativa de terminada, alcance para altas concentraciones el 100% como límite de detección.

b) Longitudes de onda de las líneas analíticas.

Las diferentes líneas emitidas por un elemento, tienen diferentes sensibilidades; con objeto de alcanzar el mayor límite de detección, por supuesto que deberá ser posible medir la línea más sensible. Algunas veces este no es el caso. Cuando por ejemplo la región espectral del espectrómetro no cubre esta longitud de onda, o cuando la línea mas sensible de un elemento coincide con la de otro. Por ejemplo las líneas mas sensibles del fósforo(P), azufre(S), carbono(C) y otros elementos están abajo de 2000 Amstrongs, entonces se requiere para su análisis un espectrómetro de vacío. También por ejemplo se presenta la dificultad de emplear la línea más sensible del cadmio (Cd) que es de 2288.02 Amstrongs, cuando está presente el arsénico (AS) cuya línea es de 2288.12 Amg

trongs; en este caso debe de emplearse otra línea de **cadmio** que sea menos sensible que la primera, etc.

c) Posibilidad de medir el espectro de fondo.

El límite de detección está influenciado por variaciones en el espectro de fondo de un análisis a otro. Este fenómeno - puede ser atacado cuando existe la posibilidad de medir ese espectro. En espectrografía esta medición es fácil, pero -- presenta ciertas dificultades prácticas en espectrometría - de emisión; sin embargo esto puede ser compensado por el hecho de que en espectrometría pueden medirse intensidades débiles y estas mediciones son mas exactas. Entonces no es necesario usar una excitación muy luminosa pero menos reproducible como en espectrografía donde es esencial que el espectro de fondo tenga una gran intensidad, para obtener en la emulsión una imagen cuya densidad óptica pueda ser medida.

d) Elemento base.

El elemento base puede influenciar la emisión de las líneas analíticas y del espectro de fondo; en algunos casos, el límite de detección puede ser enormemente reducido, particularmente si el óxido en las bandas moleculares incrementa la intensidad del espectro de fondo.

e) Condiciones de excitación.

Las diferentes técnicas empleadas para excitar las muestras-

tienen o pueden tener diferentes sensibilidades o reproducibilidades; en muchos casos un incremento en la reproducibilidad puede causar un decremento en la sensibilidad. El mejor criterio que puede hacerse, es el de tener presente la relación que exista entre la reproducibilidad y la influencia de la intensidad de la línea en el espectro de fondo.

En espectrometría debe de tomarse muy en cuenta la dificultad de medir el espectro de fondo y deben establecerse condiciones de excitación que permitan la obtención de un espectro de fondo que sea independiente de la composición de la muestra.

f) Cantidad de muestra volatilizada.

El límite de detección puede ser expresado ya sea en partes - por millón o en por ciento, o en cantidades absolutas; es difícil establecer qué método es mas sensible, uno que pueda detectar 10 partes por millón en una muestra cuyo peso haya sido de 0.1 gr.; o uno que pueda detectar 100 partes por millón pesando 0.001 gramos. Cuando la cantidad de sustancia que va a ser analizada no está limitada es preferible indicar el límite de detección en partes por millón.

Los problemas causados por la preparación de la muestra con respecto al riesgo de contaminación son similares tanto en espectrografía como en los métodos fotoeléctricos. Es interesante hacer notar que los fotomultiplicadores tienen un mayor rango de medición que las emulsiones fotográficas; en espectrometría la línea

misma limita el rango cuando la concentración del elemento varía mucho.

2.7.3. FORMA Y COMPOSICION DE LA MUESTRA.

La muestra puede ser conductora y no conductora, y puede tener diferentes formas:

A) Muestras conductoras.

Donde existe la posibilidad de emplear una muestra metálica como electrodo en la descarga eléctrica.

Cuando el metal es llevado hasta el punto de fusión es posible moldearlo y obtener un electrodo de acuerdo con la forma que se le quiera dar, esto puede hacerse cerca del horno donde el metal se funde. La muestra puede moldearse para obtener una barra cilíndrica que termine en punta y la cual es fácilmente manejable; en este caso debe de instalarse en el laboratorio un torno para pulir la superficie del electrodo y así_eliminar impurezas e imperfecciones y dejarlo listo para la -descarga; como contra-electrodo puede usarse también una barrita de grafito que tenga las mismas dimensiones y forma que el electrodo muestra.

También puede dársele a la muestra la forma de una pastilla, - que pueda ser moldeada en un torno o en una prensadora y emplear como contra-electrodo una barrita de grafito, de plata- o de Tungsteno.

Independientemente del método empleado para preparar la muestra, es muy importante que ésta sea homogénea, que esté libre de poros y que no presente pequeñas grietas en la superficie donde va a ser analizada; el método que finalmente se seleccionará deberá depender principalmente de las características metalúrgicas del metal que va a ser analizado.

Cuando la muestra tiene una forma irregular, o se presenta en limaduras, el metal puede ser fundido en una atmósfera inerte y posteriormente moldearse a la forma que el usuario haya elegido.

Este tipo de muestra también puede ser analizado por medio de electrodos de grafito, en los cuales hay un orificio, donde se coloca la muestra en polvo y se usa como contraelectrodo también una barrita de grafito que puede estar aplanada en el extremo o bien puede tener cierto ángulo en la punta.

b) Polvos no conductores.

Algunas muestras tales como cenizas de materiales orgánicos, residuos de evaporaciones, muestras geológicas, etc, son casi o totalmente no conductoras; entonces es imposible emplearlas como electrodos.

El polvo puede ser volatilizado en un electrodo de grafito o de otro material conductor; esto es conocido como la técnica de excitación de polvos secos.

Cuando ocurre la descarga eléctrica ya sea por la chispa o por un arco condensado, el polvo se volatiliza debido a la temperatura del plasma, a fin de evitar una volatilización selectiva de los componentes de la muestra debido a sus diferentes puntos de fusión y también de evitar los efectos de matriz debidos a los cambios en la composición total de la muestra, ésta puede diluirse usando por ejemplo carbonato de litio, bórax, óxido de cobre, etc; usualmente también se agrega grafito en polvo. Sin embargo este método de preparación de muestra reduce la sensibilidad.

En algunos casos esta volatilización selectiva se emplea como una ventaja; por ejemplo cuando van a ser determinadas trazas en una sustancia refractaria.

El uso de un arco D.C. generalmente no es muy reproducible en espectrometría de emisión porque causa grandes variaciones en la intensidad del espectro de fondo.

c) Muestras líquidas.

Se pueden emplear las siguientes técnicas para analizar muestras líquidas:

- 1.-Evaporación directa de soluciones o aceites en una superficie plana de grafito, cobre u otro material que se emplee como electrodo, el electrodo debe ser un mineral poroso para

facilitar la absorción de la solución más rápidamente.

2. Introducción del líquido hasta el fondo de un electrodo hueco. Este tipo de electrodo se usa en la parte inferior.
3. Inmersión de un electrodo caliente en una solución o en un aceite. Este tipo de electrodo puede ser empleado sin ningún tratamiento adicional.
4. Empleo de un disco de grafito que rota muy despacio en el seno de un líquido. La descarga ocurre entre la parte superior del disco humedecido y el contra-electrodo que está colocado en la parte superior.

También es posible evaporar soluciones y aceites, y emplear las cenizas para su análisis con técnicas usadas en polvos-no conductores. Las ventajas de hacer esto en un crisol con teniendo grafito son las siguientes:

1. Menor riesgo de que la solución se salpique.
2. Obtención de una mezcla homogénea con el grafito.

Referente a la composición de las muestras puede decirse que los análisis fotoeléctricos son cada vez más empleados tanto en investigaciones como en el ramo industrial.

En la industria estas técnicas han venido a ser esenciales para controlar composiciones de grandes series, como por ejemplo el análisis de al, Cu, Pb, Mg, Ni, Fe, Zn, Cr, Zr, Ag, Ti, W, y

sus aleaciones, aceites lubricantes, aceros, etc.

Así también para analizar escorias, cementos, minerales, vidrios, pinturas y otros polvos.

En la investigación pueden analizarse por estos métodos muestras geológicas y biológicas etc.

2.7.4. EXACTITUD DEL ANALISIS

En espectrometría de emisión el grado de exactitud que - puede obtenerse depende de los siguientes factores:

- a) Reproducibilidad de la emisión y de la medición de la intensidad luminosa.
- b) Exactitud del análisis de las muestras de calibración.
- c) Homogeneidad de las muestras, tanto las de calibración como las analíticas.
- d) Similitud del estado físico y de la composición entre - los estándares de calibración y las muestras analíticas.
- e) Estabilidad de los instrumentos (vibraciones, temperatura etc).
- f) Uniformidad en el método de preparación.
- g) Estandarización del procedimiento.

Con muestras homogéneas es posible obtener desviaciones del 1% para concentraciones mayores del 1%, desviaciones del 2% para concentraciones entre 0.01 y 1.0% y del 5% para concen

traciones abajo de 0.01%.

2.7.5. RAPIDEZ DEL ANALISIS.

La espectrometría de emisión óptica es el método más rápido de análisis, y en muchos casos esta rapidez, justifica por ella sola la inversión en una instalación de este tipo.

El tiempo empleado para el desarrollo de un análisis puede ser dividido como sigue:

- 1.-Recopilación de la muestra.
- 2.-Conducción de la muestra hasta el laboratorio.
- 3.-Preparación de la muestra.

Estos tres puntos tienen influencia directa entre el tiempo en que es recolectada y en que su resultado es obtenido, pero no del número de muestras que pueden ser analizadas en una hora, este número depende de los siguientes puntos:

- 1.-Tiempo de prequemado: normalmente entre 5 y 40 segundos.
- 2.-Tiempo de integración: generalmente entre 15 y 40 segundos.
- 3.-Lectura de los resultados: de 1 a 3 segundos por elemento.

La interpretación de las mediciones y la transmisión de los resultados puede hacerse mientras que otra muestra es analizada.

Cuando el laboratorio está bien organizado y si el procedimiento

to es el adecuado pueden obtenerse resultados hasta de 15 elementos en menos de tres minutos.

2.7.6.RENTABILIDAD DE LA INSTALACION.

Tres criterios determinan la posibilidad de construir un laboratorio para análisis espectrales, ya sea en una industria, un laboratorio de investigación o una universidad:

- 1.-Que los problemas analíticos puedan ser resueltos satisfactoriamente por un espectrómetro de emisión.
- 2.-Que los resultados del análisis se requieran rápidamente .
- 3.-El número y la diversidad del análisis.

También puede hacerse una cuarta consideración: la inversión en el equipo comparada con el costo de otros equipos que den el mismo desempeño analítico.

Con respecto a la inversión debe de tomarse en cuenta también, como auxiliares del análisis espectrométrico, la instalación de máquinas para preparación de muestras,estándars y entrenamiento de personal. El número de operadores para preparar muestras y manejar el equipo depende del procedimiento y del método para interpretar los resultados respectivamente.

Cuando los resultados se imprimen, algunas veces es posible reducir el número de operadores a uno. El analista debe ser minucioso pero no necesariamente tiene o debe tener conocimientos-

técnicos detallados. Visto de otra manera es preferible que el jefe de laboratorio o el jefe del departamento tenga un conocimiento completo de espectroscopía, electricidad, metalurgica, química, etc.

En comparación con un laboratorio químico puede hacerse una evaluación en cuanto al consumo de productos para el mismo número de análisis, comparación que resulta favorable y también el número de operadores se ve bastante reducido. Sin embargo en muchos casos, esto no es muy notable, pero por otro lado hay un incremento definitivo en el número análisis llevados a cabo.

La rapidez y exactitud en la determinación de los elementos, que es la principal ventaja del método, es económicamente costeable, una vez que el método analítico haya sido completamente estandarizado y reducido a una serie de operaciones de rutina.

En general no es posible emplear un método espectroquímico para un número ilimitado de muestras que tengan composiciones muy diferentes. Una vez que el equipo ha sido instalado para ciertas líneas espectrales, únicamente pueden medirse esas líneas ya que cambiar la posición de la rendija de entrada y los fotomultiplicadores, es extremadamente complicado y esto lo deben de hacer únicamente los ingenieros entrenados para estas instalaciones.

Para finalizar expondremos que si el usuario requiere -
únicamente de 20 análisis por día, será suficiente un ope-
rador para preparar las muestras, manejar el equipo, ob-
tener e interpretar los resultados. Consiguiéndose con -
esto un inmejorable ahorro en mano de obra.

C A P I T U L O I I I

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En los últimos años, la espectrometría de emisión ha tomado un gran auge como método de análisis cuantitativo, debido a sus enormes ventajas como son: la simple preparación de muestras, velocidad de análisis, análisis simultáneo de varios elementos, el bajo costo a largo plazo, la gran efectividad en análisis de elementos en baja concentraciones, el ahorro en mano de obra, la versatilidad del equipo, la rapidez del análisis en comparación con otros métodos etc.

En el presente estudio se desea aprovechar las ventajas que ofrece dicho método, ya que la función del laboratorio del Consejo de Recursos Minerales (donde se desarrolló este tema), es analizar cuantitativamente muestras geoquímicas recolectadas en gran volumen por geólogos -- distribuídos en toda la República Mexicana; estas muestras pertenecen pues, a una gran variedad de rocas y suelos -- que existen en nuestro territorio.

Se empleó, entonces, un procedimiento para análisis cuantitativo multi-elemental simultáneo de dichas muestras, que se acopló a esas necesidades, utilizando un espectrómetro de emisión y una computadora electrónica.

Las rocas (que están contenidas en las muestras geoquímicas),

son clasificadas por su composición química en siete componentes mayores, distribuidos en doce grupos a los que denominamos matrices. Estos siete componentes son:

Oxido de silicio (Si O_2), óxido de aluminio ($\text{Al}_2 \text{O}_3$), óxido de calcio (Ca O), óxido de magnesio (Mg O), óxido ferrico ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$), óxido de sodio ($\text{Na}_2 \text{O}$) y óxido de potasio --- ($\text{K}_2 \text{O}$).

En la tabla I puede observarse la clasificación de estos siete componentes, en base a su concentración y a su compsición.

TABLA I

MATRIZ	R O C A S	C O N C E N T R A C I O N E S L I M I T E S						
		Si O2	Al2 O3	Ca O	Mg O	Fe2 O3	Na2 O	K2 O
A	Areniscas, Cherts Granito alcalina, riolita alcalina	75-95	2-6	0-7	0-5	0-6	0-2.5	0-6
B	granito, riolita, cuarzo monzonita, cuarzo lalita.	68-75	12-15	0-7	0-5	0-6	2.5-5	0-6
C	Areniscas de plataforma. Granodiorita, riococita, cuarzo diorita, dacita alcalina, sienita alcalina, tracita alcalina, rocas de basalto gris o arenisca parda.	68-75	6-12	3-7	0-7	3-8	0-4	0-6
D	Sienita, tracita monzonita, latita-monzodiorita, latita andesítica, andesita, pizarra, tilita, arcillas-pelágicas, esquisito, kinsigita.	61-68	13-18.5	0-7	0-5	0-9	0.5-8	0-6
E	Sienita, nefelina, fonolita.	53-61	15-20	0-8.5	0-5	5-11	0.5-8	0.5-8
F	Anortosita	53-61	19-22	0-7	0-5	0-6	8-9.5	0-6
G	Diorita, grabo, basalto toleítico - basalto olivino alcalina, essexita, leucita, tefrita, pizarra de plataforma.	53-61	25-26	2.5-12	0-5	0-6	2.5-5	0-6
H	Nefelina, trefita, ijolita, olivina leucitífico.	45-53	13-18	2.5-12	0.5-10	7-13	0.5-8	0-6
I	Olivino nefelinítica, olivino melilitico.	36-45	10-19	2.5-12	3-15	7-13	1-10	0-6
J	Peridotita.	36-45	7-12	12-18	13-17	13-16	0.5-8	0-6
K	Caliza, rocas carbonatadas (de plataforma).	36-45	3-5	2.5-12	32-36	13-16	0-2.5	0-6
L		5-15	1-3	69-85	0.5-10	0-6	0-2.5	0-6

Estas doce matrices se prepararon en el laboratorio sintéticamente, se llevaron a sinterización a una temperatura de 1100° C, y se molieron finalmente (alrededor de 90 mallas). La concentración de cada una de las matrices se observan en la tabla II y corresponden a los valores promedios vistos en la tabla I.

TABLA II

CONCENTRACION (%)

Matriz	<u>Si O2</u>	<u>Al2 O3</u>	<u>Ca O</u>	<u>Mg O</u>	<u>Fe2 O3</u>	<u>Na2 O</u>	<u>K2 O</u>
A	85.0	4.0	3.0	2.0	3.0	1.0	2.0
B	71.5	13.5	3.5	2.5	3.0	3.0	3.0
C	71.0	9.0	5.0	3.5	5.5	2.5	3.5
D	64.5	17.0	4.0	1.5	4.5	4.5	4.0
E	57.0	18.0	5.0	4.0	8.0	3.0	5.0
F	57.0	20.5	1.5	2.5	4.5	9.0	5.0
G	57.0	25.5	9.5	1.0	2.0	4.0	1.0
H	49.0	16.5	9.5	7.5	10.5	3.5	3.5
I	42.0	16.0	9.5	10.5	11.5	7.0	3.5
J	40.5	11.0	15.0	15.0	14.5	2.5	1.5
K	40.5	4.0	7.0	34.0	13.5	0.5	0.5
L	10.0	2.0	77.6	4.5	2.0	1.7	2.20

Los elementos que se analizaron en el presente estudio - fueron los siguientes: Manganeso (Mn), molibdeno (Mo), - plomo (Pb), Plata (Ag), zinc (Zn) y cobre (Cu).

De acuerdo con las necesidades del laboratorio se seleccionaron los rangos de concentración para cada elemento y se les agrupó en una mezcla a la que se denominó matriz "N". La concentración de estos elementos en esta matriz puede verificarse en la tabla III.

TABLA III

MATRIZ "N"

ELEMENTO	CONCENTRACION (%)
Mn	12.2049
Mo	12.2049
Pb	26.1594
Ag	0.6102
Zn	24.41
Cu	24.41

Esta matriz se diluyó con cada una de las matrices vistas en la tabla II.

La finalidad de mezclar la matriz N con las doce matrices antes mencionadas (tabla II) fué para observar el comportamiento

to de cada elemento ante el óxido dominante en cada una de ellas, además de analizar la variación en sus intensidades por el efecto interelemental en las diferentes composiciones.

En la tabla IV se observa una descripción detallada de la forma en que se llevaron a cabo las diluciones de esta matriz con las matrices de la tabla II.

TABLA IV

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
MATRIZ	X	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5
MATRIZ	N	0.9							
	1		0.7						
	2			0.7					
	3				0.7				
	4					0.7			
	5						0.7		
	6							0.5	
	7	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	<u>0.5</u>
		<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	_____
MATRIZ	X	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	8	0.5							
	9		0.5						
	10			0.5					
	11				0.5				
	12					0.5			
	13						0.5		
	14							<u>0.5</u>	_____

Como puede apreciarse se verificaron 15 diluciones para - obtener los rangos de concentración deseados y que se adaptaron a cualquier tipo de muestra o roca mineral que interesó para sus estudio analítico cuantitativo, lográndose además una representación completa del comportamiento de cada elemento en la gráfica analítica.

Las concentraciones obtenidas en cada dilución para todos - los elementos en cada una de las matrices se observan en las tablas V a la XVI.

TABLE V

	A (%)	N (%)	AN-1	AN-2	AN-3	AN-4	AN-5	AN-6	AN-7	AN-8
SiO ₂	85.00		8.5	31.45	47.55	58.79	66.65	72.16	78.58	81.79
Al ₂ O ₃	4.00		0.4	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
CaO	3.00		0.3	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
MgO	2.00		0.2	0.74	1.12	1.38	1.57	1.70	1.85	1.93
Fe ₂ O ₃	3.00		0.3	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
Na ₂ O	1.00		0.1	0.37	0.559	0.69	0.78	0.84	0.92	0.96
K ₂ O	2.00		0.2	0.74	1.12	1.38	1.57	1.70	1.85	1.93
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.269	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.536	8.075	5.652	3.957	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.9230
Cu		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.9230
Mn		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615

	AN-9	AN-10	AN-11	AN-12	AN-13	AN-14	AN-15
SiO ₂	83.40	84.20	84.60	84.80	84.90	84.95	84.98
Al ₂ O ₃	3.925	3.962	3.981	3.99	3.995	3.997	3.998
CaO	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
MgO	1.97	1.99	1.995	1.997	1.998	1.999	1.9996
Fe ₂ O ₃	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
Na ₂ O	0.98	0.99	0.995	0.997	0.998	0.999	0.9997
K ₂ O	1.97	1.99	1.995	1.997	1.998	1.999	1.9996
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLE VI

	B(%)	N(%)	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4	BN-5	BN-6	BN-7	BN-8
SiO ₂	71.50		7.15	26.45	39.96	49.42	56.04	60.68	66.09	68.79
Al ₂ O ₃	13.50		1.35	4.995	7.54	9.32	10.57	11.45	12.47	12.98
CaO	3.50		0.35	1.295	1.956	2.419	2.74	2.97	3.23	3.36
MgO	2.50		0.25	0.925	1.397	1.728	1.959	2.12	2.31	2.40
Fe ₂ O ₃	3.00		0.30	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
Na ₂ O	3.00		0.30	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
K ₂ O	3.00		0.30	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.54	16.48	11.53	8.07	5.65	3.95	1.97	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.378	10.764	7.535	5.27	3.69	1.84	0.923
Cu		24.41	21.969	15.378	10.764	7.535	5.27	3.69	1.84	0.923
Mn		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615

	BN-9	BN-10	BN-11	BN-12	BN-13	BN-14	BN-15
SiO ₂	70.14	70.82	71.16	71.33	71.41	71.45	71.478
Al ₂ O ₃	13.24	13.37	13.43	13.46	13.48	13.49	13.495
CaO	3.43	3.46	3.48	3.49	3.495	3.497	3.498
MgO	2.45	2.476	2.488	2.494	2.497	2.498	2.4992
Fe ₂ O ₃	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
Na ₂ O	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
K ₂ O	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLA VII

	C(%)	N(%)	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7	CN-8
SiO ₂	71.00		7.10	26.27	39.68	49.08	55.65	60.26	65.63	68.31
Al ₂ O ₃	9.00		0.90	3.33	5.03	6.22	7.05	7.63	8.31	8.65
CaO	5.00		0.50	1.85	2.79	3.45	3.91	4.24	4.62	4.81
MgO	3.50		0.35	1.295	1.956	2.42	2.74	2.97	3.23	2.36
Fe ₂ O ₃	5.50		0.55	2.03	3.07	3.80	4.31	4.66	5.08	5.29
Na ₂ O	2.50		0.25	0.925	1.397	1.728	1.958	2.12	2.31	2.40
K ₂ O	3.50		0.35	1.295	1.956	2.419	2.74	2.97	3.23	3.36
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.679	5.382	3.767	2.637	1.846	0.9230	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.536	8.07	5.652	3.956	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.378	10.764	7.535	5.274	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.969	15.378	10.764	7.535	5.274	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.984	7.689	5.372	3.767	2.637	1.846	0.9230	0.4615

	CN-9	CN-10	CN-11	CN-12	CN-13	CN-14	CN-15
SiO ₂	69.65	70.38	70.66	70.83	70.91	70.95	70.979
Al ₂ O ₃	8.82	8.91	8.95	8.978	8.989	8.994	9.9973
CaO	4.90	4.95	4.97	4.988	4.994	4.997	4.9985
MgO	3.43	3.46	3.48	3.49	3.485	3.497	3.4989
Fe ₂ O ₃	5.39	5.44	5.47	5.48	5.493	5.4967	5.4983
Na ₂ O	2.45	2.476	2.488	2.494	2.497	2.498	2.4992
K ₂ O	3.43	3.46	3.48	3.49	3.495	3.497	3.4989
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036



TABLA VIII

	D(%)	N(%)	DN-1	DN-2	DN-3	DN-4	DN-5	DN-6	DN-7	DN-8
SiO ₂	64.50		6.45	23.86	36.05	44.58	50.56	54.74	59.62	62.06
Al ₂ O ₃	17.00		1.70	6.29	9.50	11.75	13.32	14.42	15.71	16.35
CaO	4.00		0.40	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
MgO	1.50		0.15	0.555	0.83	1.03	1.17	1.269	1.38	1.44
Fe ₂ O ₃	4.50		0.45	1.66	2.51	3.11	3.52	3.819	4.15	4.32
Na ₂ O	4.50		0.45	1.66	2.51	3.11	3.52	3.819	4.15	4.32
K ₂ O	4.00		0.40	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.536	8.075	5.652	3.957	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.923
Cu		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.923
Mn		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.367	1.846	0.923	0.4615

	DN-9	DN-10	DN-11	DN-12	DN-13	DN-14	DN-15
SiO ₂	63.28	63.89	64.19	64.34	64.42	64.46	64.48
Al ₂ O ₃	19.67	16.83	16.91	16.95	16.97	16.98	16.9949
CaO	3.925	3.962	3.981	3.99	3.995	3.997	3.9988
MgO	1.47	1.485	1.492	1.496	1.498	1.499	1.4995
Fe ₂ O ₃	4.41	4.45	4.478	4.489	4.494	4.497	4.4986
Na ₂ O	4.41	4.45	4.478	4.489	4.494	4.497	4.4986
K ₂ O	3.925	3.962	3.981	3.99	3.995	3.997	3.9988
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.144	0.072	0.0036

TABLE IX

	E (%)	N (%)	EN-1	EN-2	EN-3	EN-4	EN-5	EN-6	EN-7	EN-8
SiO ₂	57.00		5.70	21.09	31.86	39.40	44.68	48.37	52.78	54.84
Al ₂ O ₃	18.00		1.80	6.66	10.10	12.47	14.16	15.31	16.65	17.32
CaO	5.00		0.50	1.85	2.79	3.45	3.91	4.24	4.62	4.81
MgO	4.00		0.40	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
Fe ₂ O ₃	8.00		0.80	2.96	4.47	5.53	6.27	6.78	7.39	7.69
Na ₂ O	3.00		0.30	1.11	1.68	2.08	2.36	2.55	2.78	2.89
K ₂ O	5.00		0.50	1.85	2.79	3.45	3.91	4.24	4.62	4.81
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.536	8.075	5.652	3.957	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.923
Cu		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.923
Mn		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615

	EN-9	EN-10	EN-11	EN-12	EN-13	EN-14	EN-15
SiO ₂	55.92	56.46	56.73	56.86	56.93	56.96	56.983
Al ₂ O ₃	17.66	17.83	17.91	17.95	17.97	17.98	17.9947
CaO	4.90	4.95	4.97	4.98	4.99	4.997	4.9985
MgO	3.925	3.962	3.98	3.99	3.995	3.997	3.9988
Fe ₂ O ₃	7.84	7.92	7.96	7.98	7.99	7.995	7.9976
Na ₂ O	2.945	2.972	2.986	2.993	2.996	2.998	2.999
K ₂ O	4.90	4.95	4.97	4.98	4.99	4.997	4.9985
Ag	0.015	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLA X

	F(%)	N(%)	FN-1	FN-2	FN-3	FN-4	FN-5	FN-6	FN-7	FN-8
SiO2	57.00		5.70	21.09	31.86	39.40	44.68	48.37	52.68	54.84
Al2O3	20.50		2.05	7.58	11.45	14.17	16.07	17.40	18.95	19.72
CaO	1.50		0.15	0.55	0.83	1.03	1.17	1.27	1.38	1.44
Mgo	2.50		0.25	0.925	1.397	1.72	1.96	2.12	2.31	2.40
Fe2O3	4.50		0.45	1.66	2.51	3.11	3.52	3.82	4.15	4.32
Na2O	9.00		0.90	3.33	5.03	6.22	7.05	7.63	8.31	8.65
K2O	5.00		0.50	1.85	2.79	3.45	3.91	4.24	4.62	4.81
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.699	5.382	3.677	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.536	8.075	5.652	3.957	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.764	7.535	5.274	3.692	1.846	0.9230
Cu		24.41	21,969	15.37	10.764	7.535	5,274	3.692	1.846	0.9230
Mn		12.20	10.984	7.689	5.382	3.677	2.637	1.846	0.923	0.4615

	FN-9	FN-10	FN-11	FN-12	FN-13	FN-14	FN-15
SiO2	55.92	56.46	56,73	56.86	56,93	56.96	56.983
Al2O3	20.11	20.30	20.40	20.45	20.47	20.48	20.4939
CaO	1.47	1.485	1.492	1.496	1.498	1.499	1.4995
Mgo	2.45	2.476	2.48	2.49	2,497	2.498	2.4992
Fe2O3	4.41	4.45	4.478	4.489	4.494	4.497	4.4986
Na2O	8.82	8.91	8.95	8.97	8.98	8.99	8.9973
K2O	4.90	4.95	4.97	4.98	4.99	4.997	4.9985
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLA XI

	G(%)	N(%)	GN-1	GN-2	GN-3	GN-4	GN-5	GN-6	GN-7	GN-8
SiO2	57.00		5.70	21.09	31.86	39.40	44.68	48.37	52.68	54.84
Al2O3	25.50		2.55	9.43	14.25	17.62	19.98	21.64	23.57	24.53
CaO	9.50		0.95	3.51	5.31	6.56	7.44	8.06	8.78	9.14
MgO	1.00		0.10	0.37	0.55	0.69	0.78	0.84	0.92	0.96
Fe2O3	2.00		0.20	0.74	1.12	1.38	1.57	1.70	1.85	1.93
Na2O	4.00		0.40	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
K2O	1.00		0.10	0.37	0.55	0.69	0.78	0.84	0.92	0.96
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689	5.382	3.767	2.637	1.846	0.923	0.4615
Pb		26.15	25.543	16.48	11.536	8.075	5.652	3.957	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.96	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.96	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.69	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615

	GN-9	GN-10	GN-11	GN-12	GN-13	GN-14	GN-15
SiO2	55.92	56.46	56.73	56.86	56.93	56.96	56.983
Al2O3	25.01	25.25	25.37	25.43	25.46	25.48	25.4924
CaO	9.32	9.41	9.45	9.47	9.48	9.49	9.4971
MgO	0.98	0.99	0.995	0.997	0.998	0.999	0.9997
Fe2O3	1.97	1.99	1.995	1.997	1.998	1.999	1.9996
Na2O	3.92	3.96	3.98	3.99	3.995	3.997	3.9988
K2O	0.98	0.99	0.995	0.997	0.998	0.999	0.9997
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLE XII

	H(%)	N(%)	HN-1	HN-2	HN-3	HN-4	HN-5	HN-6	HN-7	HN-8
SiO ₂	49.00		4.90	18.13	27.39	33.87	38.41	41.58	45.29	47.14
Al ₂ O ₃	16.50		1.65	6.10	9.22	11.40	12.93	14.00	15.25	15.87
CaO	9.50		0.95	3.51	5.31	6.56	7.44	8.06	8.78	9.14
MgO	7.50		0.75	3.77	4.19	5.18	5.88	6.36	6.93	7.21
Fe ₂ O ₃	10.50		1.05	3.88	5.87	7.25	8.23	8.91	9.70	10.10
Na ₂ O	3.50		0.35	1.29	1.95	2.42	2.74	2.97	3.23	3.36
K ₂ O	3.50		0.35	1.29	1.95	2.42	2.74	2.97	3.23	3.36
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.932	0.4615
Pb		26.15	23.54	16.48	11.53	8.075	5.65	3.95	1.978	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.689	5.38	3.76	2.63	1.84	0.9230	0.4615

	HN-9	HN-10	HN-11	HN-12	HN-13	HN-14	HN-15
SiO ₂	48.07	48.53	48.76	48.88	48.94	48.97	48.9854
Al ₂ O ₃	16.18	16.34	16.42	16.46	16.48	16.49	16.495
CaO	9.32	9.41	9.45	9.47	9.48	9.49	9.4971
MgO	7.35	7.42	7.46	7.48	7.49	7.495	7.4977
Fe ₂ O ₃	10.30	10.40	10.45	10.47	10.48	10.49	10.4969
Na ₂ O	3.43	3.46	3.48	3.49	3.495	3.497	3.4989
K ₂ O	3.43	3.46	3.48	3.49	3.495	3.497	3.4989
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLE XIII

	I(%)	N(%)	IN-1	IN-2	IN-3	IN-4	IN-5	IN-6	IN-7	IN-8
SiO ₂	42.00		4.20	15.54	23.47	29.03	32.92	35.64	38.82	40.41
Al ₂ O ₃	16.00		1.60	5.92	8.94	11.06	12.54	13.58	14.79	15.39
CaO	9.50		0.95	3.51	5.31	6.56	7.44	8.06	8.78	9.14
MgO	10.50		1.05	3.88	5.87	7.25	8.23	8.91	9.70	10.10
Fe ₂ O ₃	11.50		1.15	4.25	6.42	7.95	9.01	9.76	10.73	11.06
Na ₂ O	7.00		0.70	2.59	3.91	4.83	5.48	5.94	6.47	6.73
K ₂ O	3.50		0.35	1.29	1.95	2.42	2.74	2.97	3.23	3.36
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.984	7.689		3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.543	16.48	11.53	8.07	5.65	3.95	1.97	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21,969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615

	IN-9	IN-10	IN-11	IN-12	IN-13	IN-14	IN-15
SiO ₂	41.20	41.60	41.80	41.90	41.95	41.97	41.9875
Al ₂ O ₃	15.69	15.84	15.92	15.96	15.98	15.99	15.9952
CaO	9.32	9.41	9.45	9.47	9.48	9.49	9.4971
MgO	10.30	10.40	10.45	10.47	10.48	10.49	10.4968
Fe ₂ O ₃	11.28	11.39	11.44	11.47	11.48	11.49	11.4966
Na ₂ O	6.86	6.93	6.96	6.98	6.99	6.995	6.9979
K ₂ O	3.43	3.46	3.48	3.49	3.495	3.497	3.4989
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLA XIV

	J(%)	N(%)	JN-1	JN-2	JN-3	JN-4	JN-5	JN-6	JN-7	JN-8
SiO2	40.50		4.05	14.98	22.63	27.99	31.75	34.37	37.43	38.96
Al2O3	11.00		1.10	4.07	6.15	7.60	8.62	9.33	10.16	10.58
CaO	15.00		1.50	5.55	8.38	10.36	11.75	12.73	13.86	14.43
MgO	15.00		1.50	5.55	8.38	10.36	11.75	12.73	13.86	14.43
Fe2O3	14.50		1.45	5.36	8.10	10.02	11.36	12.30	13.40	13.95
Na2O	2.50		0.25	0.92	1.39	1.72	1.95	2.12	2.31	2.40
K2O	1.50		0.15	0.55	0.83	1.03	1.17	1.26	1.38	1.44
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.54	16.48	11.53	8.07	5.65	3.95	1.97	0.9892
Zn		24.41	21.96	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.96	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615

	JN-9	JN-10	JN-11	JN-12	JN-13	JN-14	JN-15
SiO2	39.73	40.11	40.30	40.40	40.45	40.47	40.4880
Al2O3	10.79	10.89	10.94	10.97	10.98	10.99	10.9967
CaO	14.71	14.85	14.93	14.96	14.98	14.99	14.9955
MgO	14.71	14.85	14.93	14.96	14.98	14.99	14.9955
Fe2O3	14.22	14.36	14.43	14.46	14.48	14.49	14.4957
Na2O	2.45	2.47	2.48	2.49	2.497	2.498	2.4992
K2O	1.47	1.48	1.492	1.496	1.498	1.499	1.4995
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLA XV

	K(%)	N(%)	KN-1	KN-2	KN-3	KN-4	KN-5	KN-6	KN-7	KN-8
SiO ₂	40.50		4.05	14.98	22.73	27.99	31.75	34.37	37.43	38.96
Al ₂ O ₃	4.00		0.40	1.48	2.24	2.77	3.14	3.40	3.70	3.85
CaO	7.00		0.70	2.59	3.91	4.83	5.48	5.94	6.47	6.73
MgO	34.00		3.40	12.58	19.00	23.50	26.65	28.85	31.42	32.71
Fe ₂ O ₃	13.50		1.35	4.99	7.54	9.32	10.57	11.45	12.47	12.98
Na ₂ O	0.50		0.05	0.18	0.28	0.34	0.39	0.42	0.46	0.48
K ₂ O	0.50		0.05	0.18	0.28	0.34	0.39	0.42	0.46	0.48
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.54	16.48	11.53	8.07	5.65	3.95	1.97	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	3.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	3.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615

	KN-9	KN-10	KN-11	KN-12	KN-13	KN-14	KN-15
SiO ₂	39.73	40.11	40.30	40.40	40.45	40.47	40.4880
Al ₂ O ₃	3.92	3.96	3.98	3.99	3.995	3.997	3.9988
CaO	6.86	6.93	6.96	6.98	6.99	6.995	6.9979
MgO	33.35	33.67	33.83	33.91	33.95	33.97	33.9899
Fe ₂ O ₃	13.24	13.37	13.43	13.46	13.48	13.49	13.4959
Na ₂ O	0.49	0.495	0.497	0.498	0.499	0.4997	0.4998
K ₂ O	0.49	0.495	0.497	0.498	0.499	0.4997	0.4998
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4946	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036

TABLE XVI

	L (%)	N (%)	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4	LN-5	LN-6	LN-7	LN-8
SiO ₂	10.00		1.00	3.70	5.59	6.91	7.83	8.48	9.24	9.62
Al ₂ O ₃	2.00		0.20	0.74	1.12	1.38	1.57	1.70	1.85	1.93
CaO	77.60		7.76	28.71	43.37	53.63	60.82	65.86	71.73	74.66
MgO	4.50		0.45	1.66	2.51	3.11	3.52	3.81	4.15	4.32
Fe ₂ O ₃	2.00		0.20	0.74	1.12	1.38	1.57	1.70	1.85	1.93
Na ₂ O	1.70		0.17	0.62	0.95	1.17	1.33	1.44	1.57	1.63
K ₂ O	2.20		0.22	0.81	1.23	1.52	1.72	1.86	2.03	2.11
Ag		0.6102	0.5491	0.3844	0.2690	0.1883	0.1318	0.0923	0.0461	0.0230
Mo		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.63	1.84	0.923	0.4615
Pb		26.15	23.54	16.48	11.53	8.07	5.65	3.95	1.97	0.9892
Zn		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Cu		24.41	21.969	15.37	10.76	7.53	5.27	3.69	1.84	0.9230
Mn		12.20	10.98	7.68	5.38	3.76	2.73	1.84	0.923	0.4615

	LN-9	LN-10	LN-11	LN-12	LN-13	LN-14	LN-15
SiO ₂	9.81	9.90	9.95	9.97	9.98	9.99	9.9970
Al ₂ O ₃	1.97	1.99	1.995	1.997	1.998	1.999	1.9996
CaO	76.13	76.86	77.23	77.41	77.50	77.55	77.5770
MgO	4.41	4.45	4.47	4.48	4.49	4.497	4.4986
Fe ₂ O ₃	1.97	1.99	1.995	1.997	1.998	1.999	1.9996
Na ₂ O	1.66	1.68	1.69	1.695	1.697	1.698	1.6994
K ₂ O	2.15	2.17	2.18	2.19	2.197	2.198	2.1993
Ag	0.0115	0.0057	0.0028	0.0014	0.0007	0.0003	0.0001
Mo	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.0036
Pb	0.4936	0.2473	0.1236	0.0618	0.0309	0.0154	0.0077
Zn	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Cu	0.4615	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072
Mn	0.2307	0.1153	0.0576	0.0288	0.0144	0.0072	0.00036

Una vez elaboradas estas diluciones se procedió a darles el tratamiento adecuado en su preparación. El tratamiento individual que se dió a estos estándares fue el siguiente: Se pesó 0.15 gramos de muestra y se les agregó 1.35 gramos de tetraborato de litio (compuesto empleado como fundente) esta mezcla se agitó durante un minuto para obtener su completa homogenización, después se vació a un crisol de grafito y se fundió en un horno a una temperatura de 1100°C durante tres minutos, obteniéndose un botón al cual se le agregó tres y medio gramo de grafito en polvo; tanto el botón como el grafito se introdujeron en un molino centrífugo para sacar un polvo perfectamente homogéneo el cual se llevó a una prensadora para obtener finalmente una pastilla para cada estándar.

La finalidad de usar grafito en polvo es de dar consistencia a la pastilla, además de ser un buen conductor y de evitar la destilación fraccional de los elementos cuando la muestra es excitada. Estas pastillas contienen un estándar interno en este caso paladio (Pd), el cual está mezclado en el tetraborato de litio en una concentración final de 500 partes por millón. Este estándar interno nos sirvió como referencia en las intensidades leídas durante la exposición de las muestras. Se seleccionó como fuente de excitación (después de varios experimentos), chispa de alta tensión debido a su excelente reproducción.

bilidad tanto en las altas como en las bajas concentraciones, además que con este tipo de fuente se elimina el factor temperatura, ya que por ejemplo con arco D.C. se eleva bastante dentro de la caja donde ocurre la descarga, ocasionando con esto que la rendija de entrada (Slit) varíe constantemente con la consecuente variación en las intensidades.

Los parámetros que se fijaron en estas condiciones fueron: 22° C de temperatura ambiental (aire acondicionado), Atmósfera inerte, 5 segundos de prequemado y 25° C de integración.

El ciclo analítico fijado fué el siguiente:

- a) Colocación de la muestra y contraelectrodo en la abertura analítica.
- b) Arranque de la fuente.
- c) Tiempo de prequemado.
- d) Tiempo de integración.
- e) Lectura de las intensidades de los elementos en secuencia por la consola de medición hacía la computadora.
- f) Registro de resultados en el teletipo.

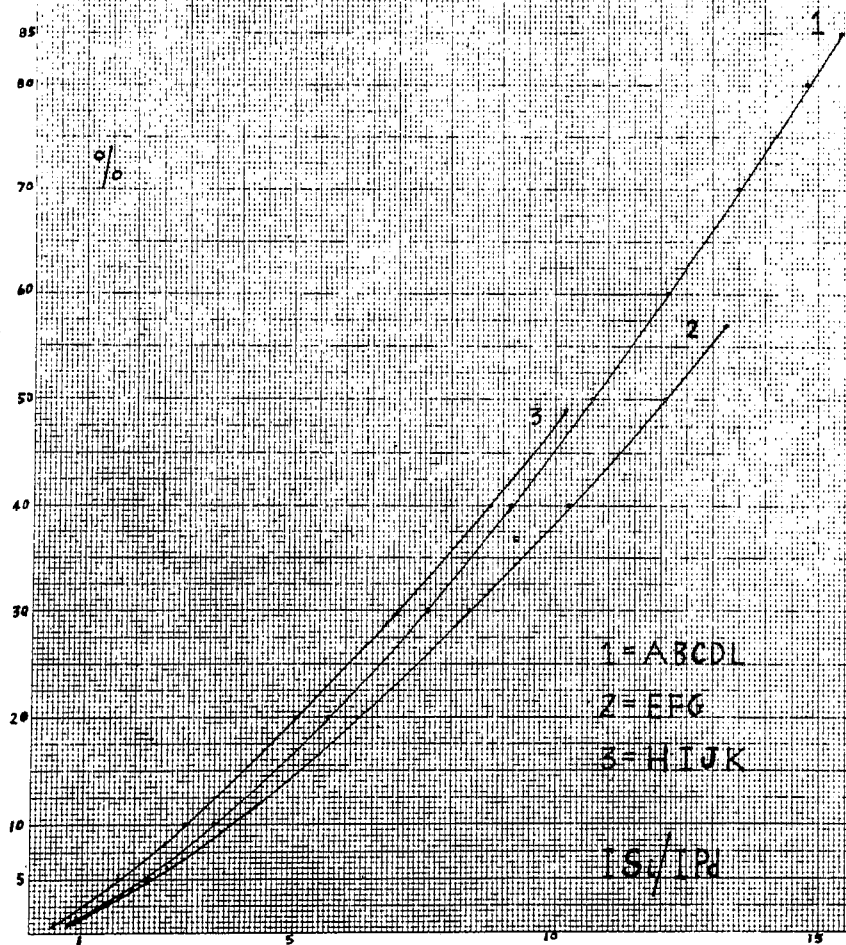
La primera lectura en la consola es la del estándar interno (Pd) enseguida se lee silicio (Si) y sucesivamente, aluminio (Al), calcio (Ca), magnesio (Mg), fierro (Fe), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), plomo (Pb), sodio (Na), potasio (K), plata (Ag), zinc (Zn) y cobre (Cu).

Los estándares se excitaron de las más altas a las más bajas con centraciones; cada muestra se expuso al proceso de excitación - dos veces, de tal manera que siendo 15 estándares por matriz, se - obtuvieron 30 puntos por elemento para construir su gráfica aná lítica correspondiente .

Siendo 12 matrices las preparadas, se obtuvieron 12 curvas para - cada elemento, graficando, en las abscisas intensidad de elemento entre intensidad de paladio (IEI/IP_d) y en las ordenadas la con centración correspondiente ; a continuación se unieron dichas cur-- vas en grupos característicos por efecto de matriz y efecto inte reelemental, obteniéndose con ello una representación general y es pecífica de cada elemento en su composición geológica.

En las siguientes figuras se observan las curvas correspondientes a cada elemento así como su grupo espectral característico.

5.10z



1=ABCDL

2=EFG

3=HIJK

IS/IR

25

ALLO.

5

20

%

15

10

5

2.5

1

.5

1

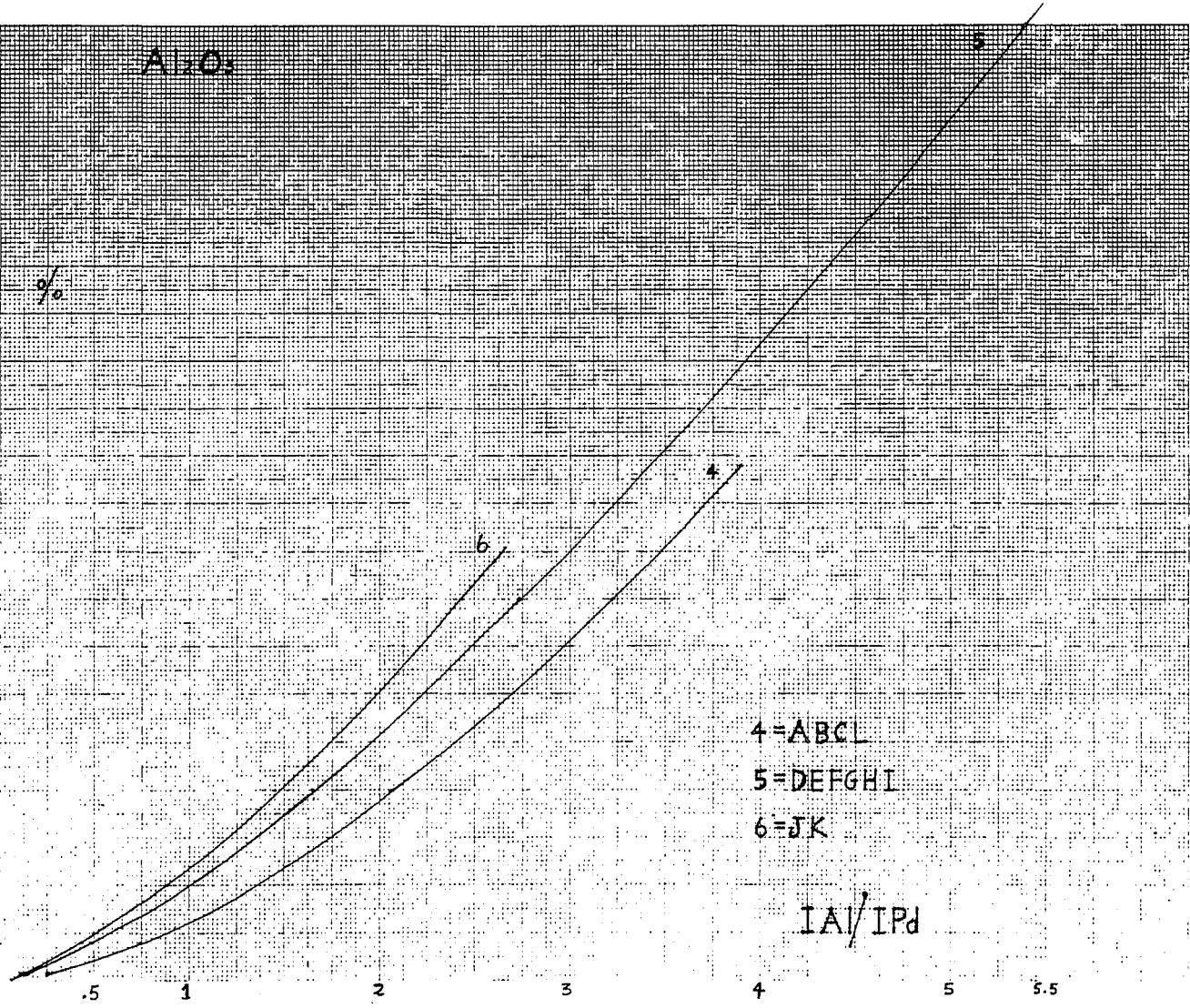
2

3

4

5

5.5



4=ABCL

5=DEFGHI

6=JK

IA/IPd

CaO

80

70

60

50

40

30

20

10

5

5

10

20

30

40

50

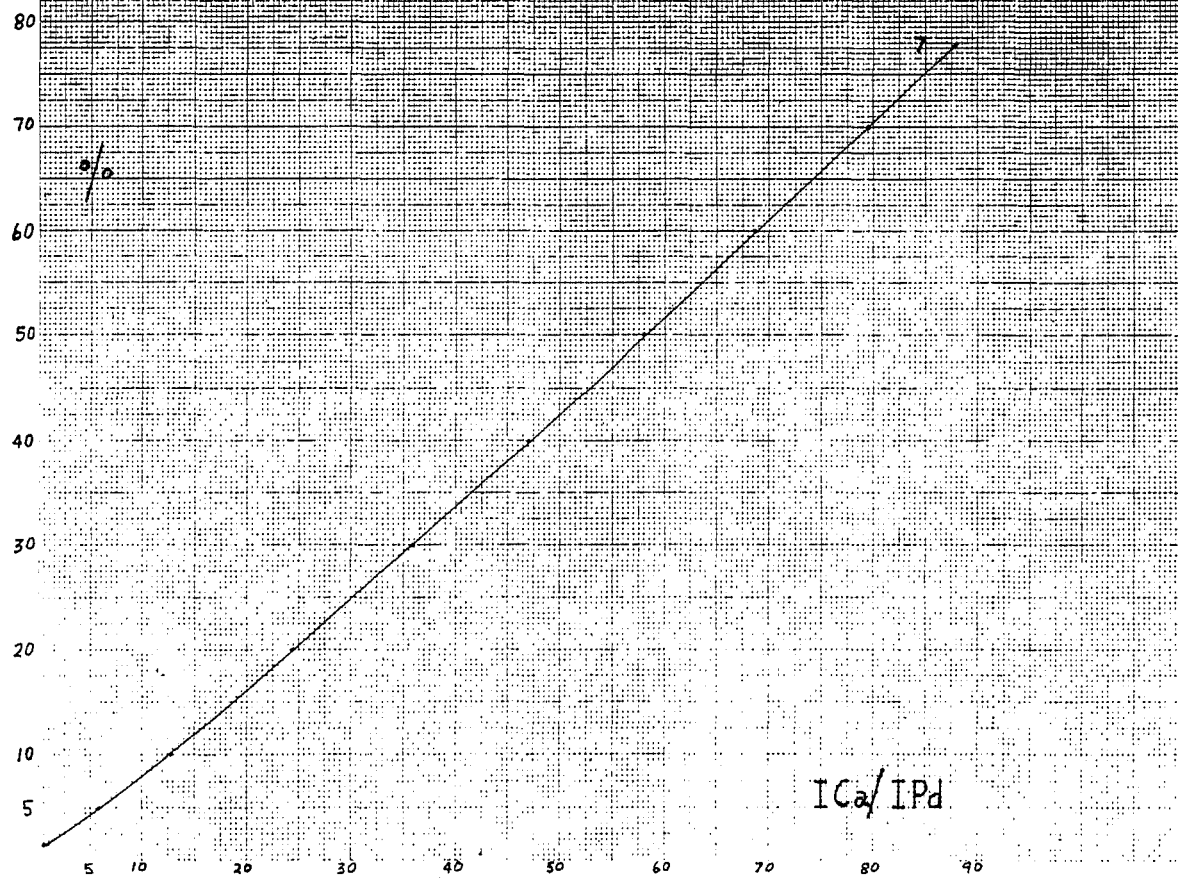
60

70

80

90

ICa/IPd



MgO

34

32

28

24

20

14

10

6

4

2

%

10

9

8

8 = ABCDEGL

9 = HI

10 = JK

Mg/TPd

5

10

20

30

40

50

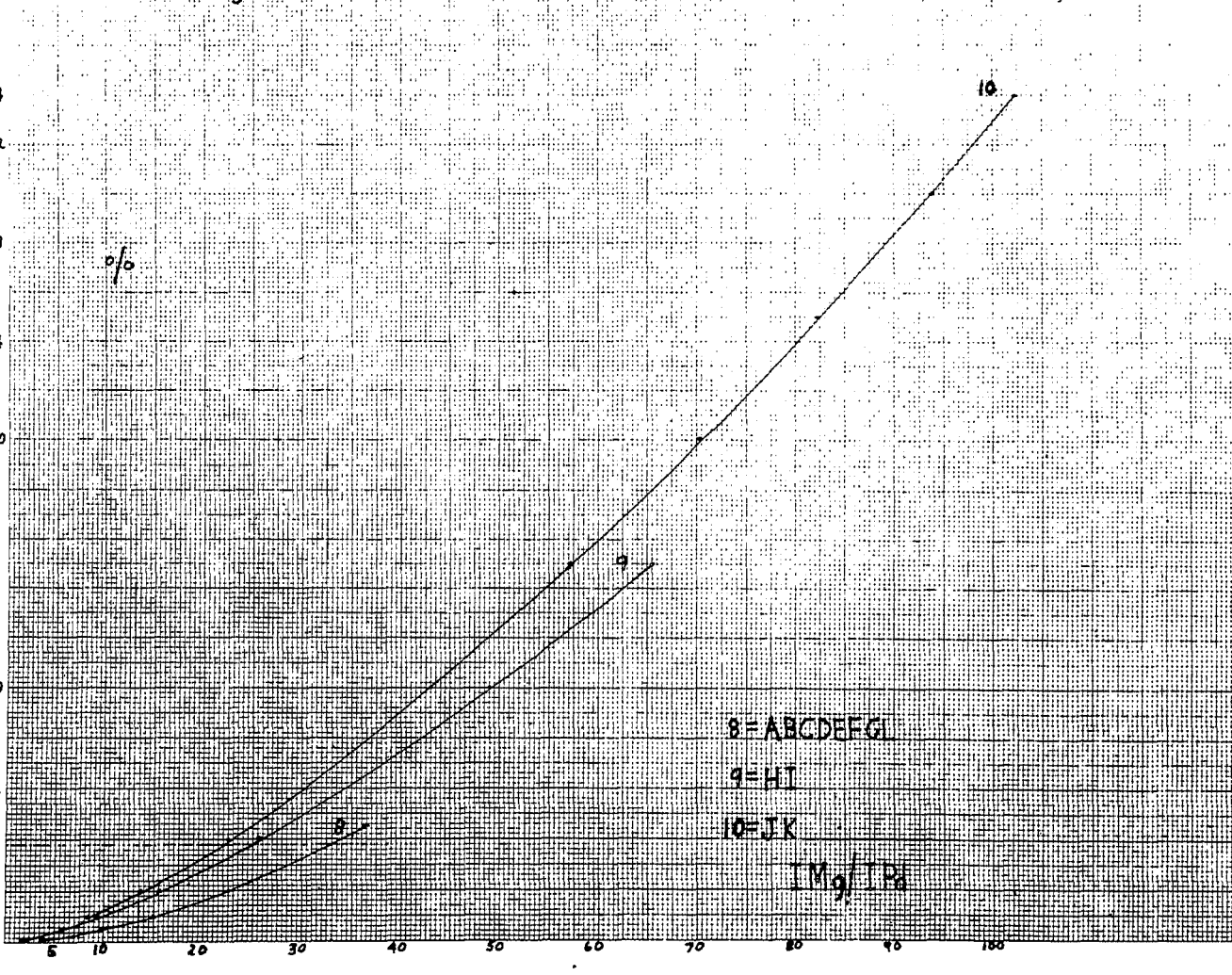
60

70

80

90

100



Fe_2O_3

15

o/b

11

10

5

$[Fe]/[Pb]$

1

6

7

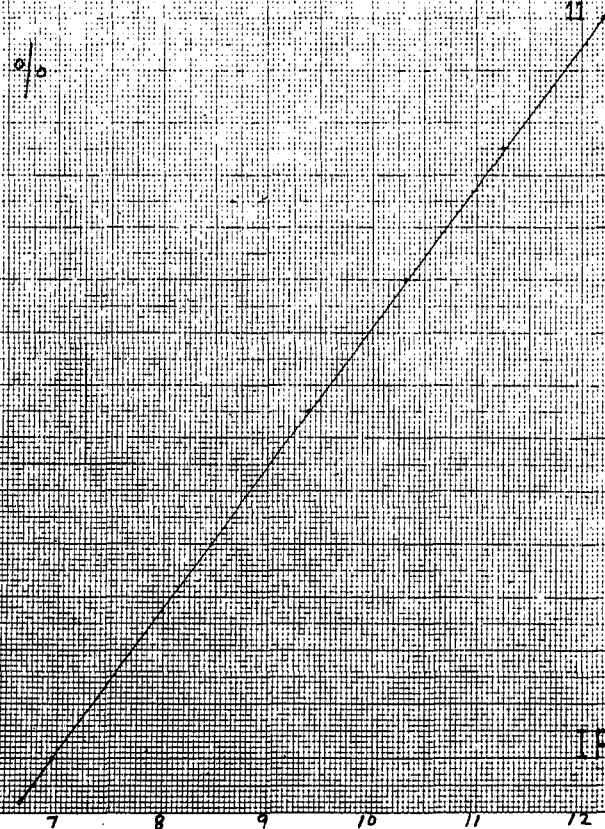
8

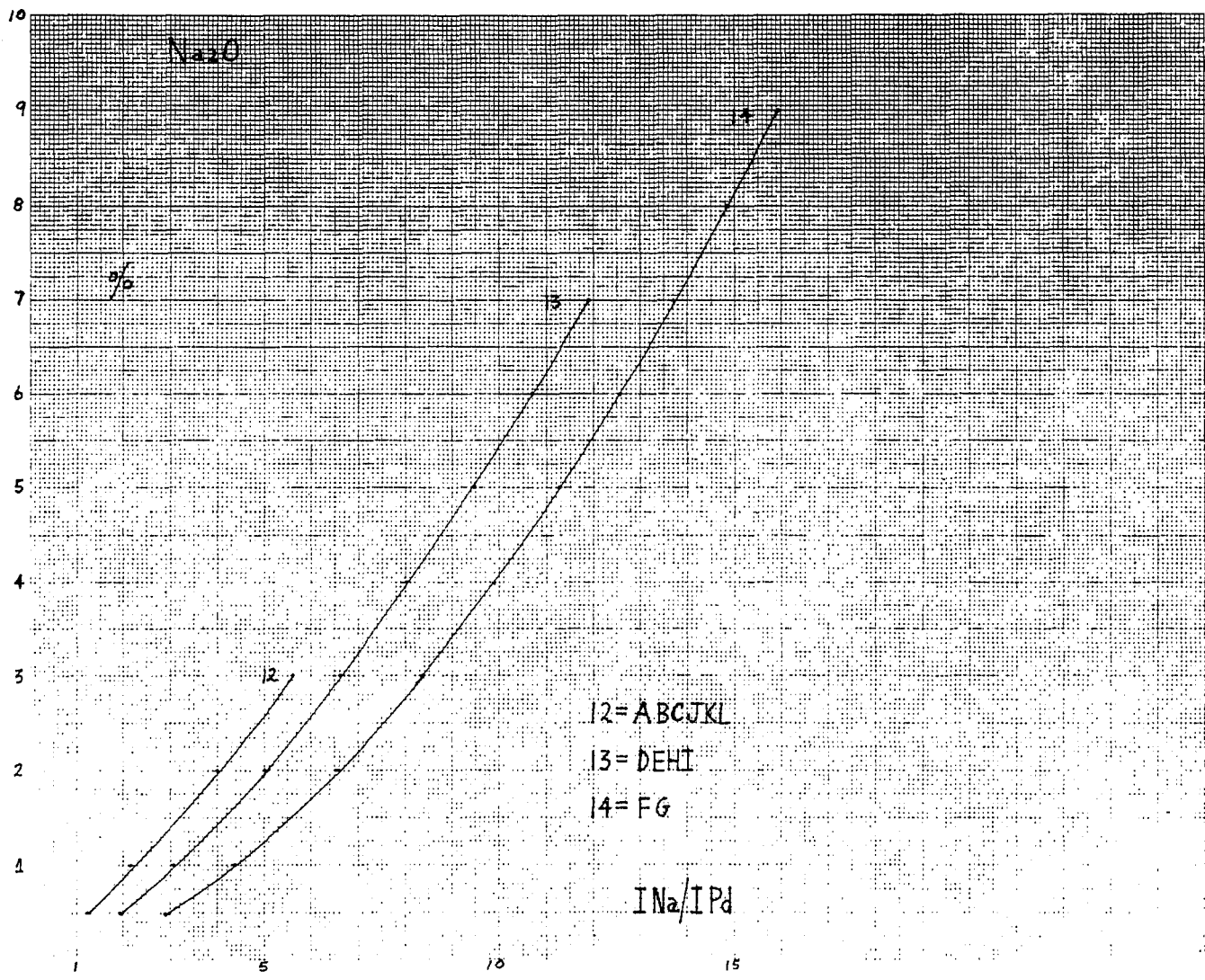
9

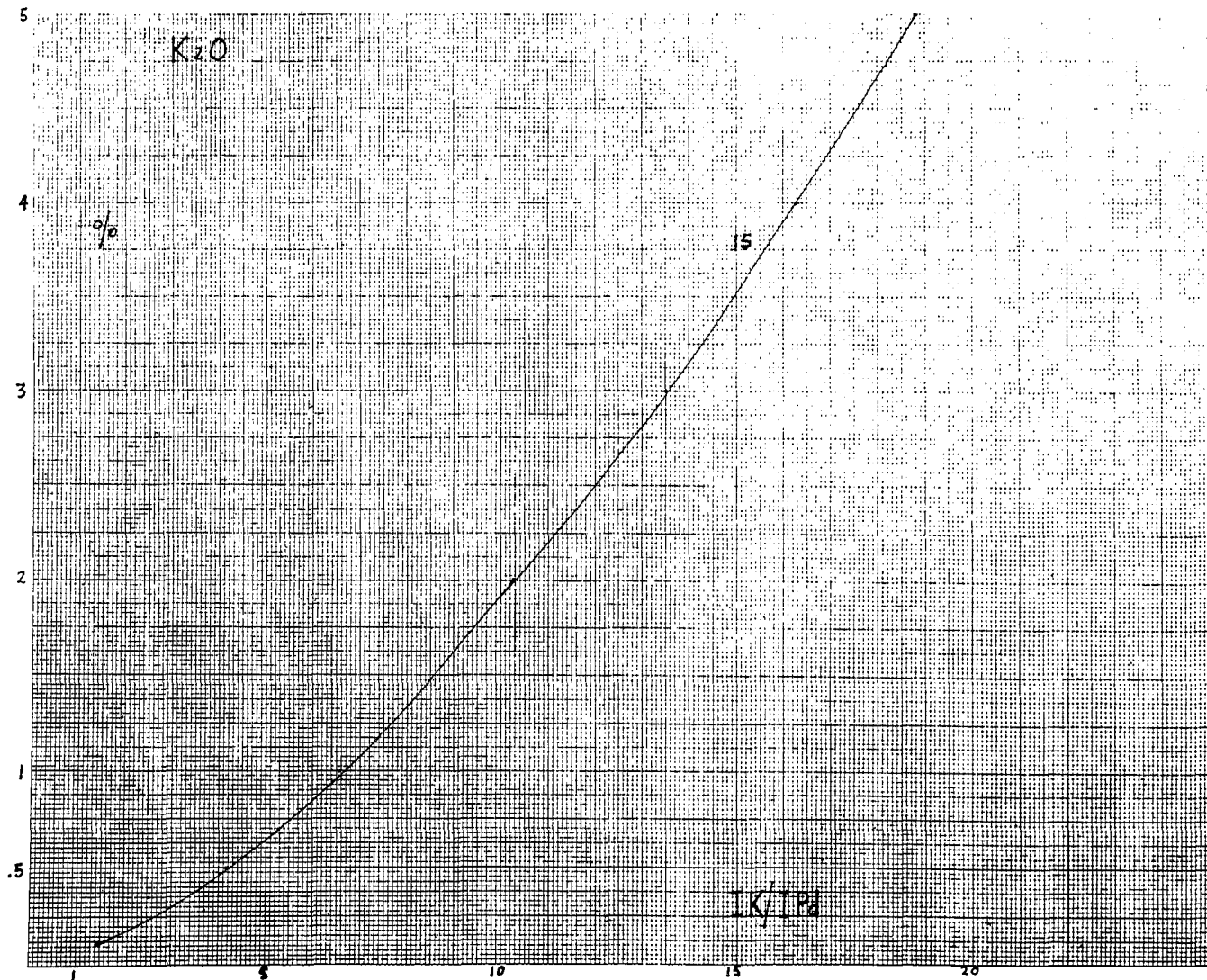
10

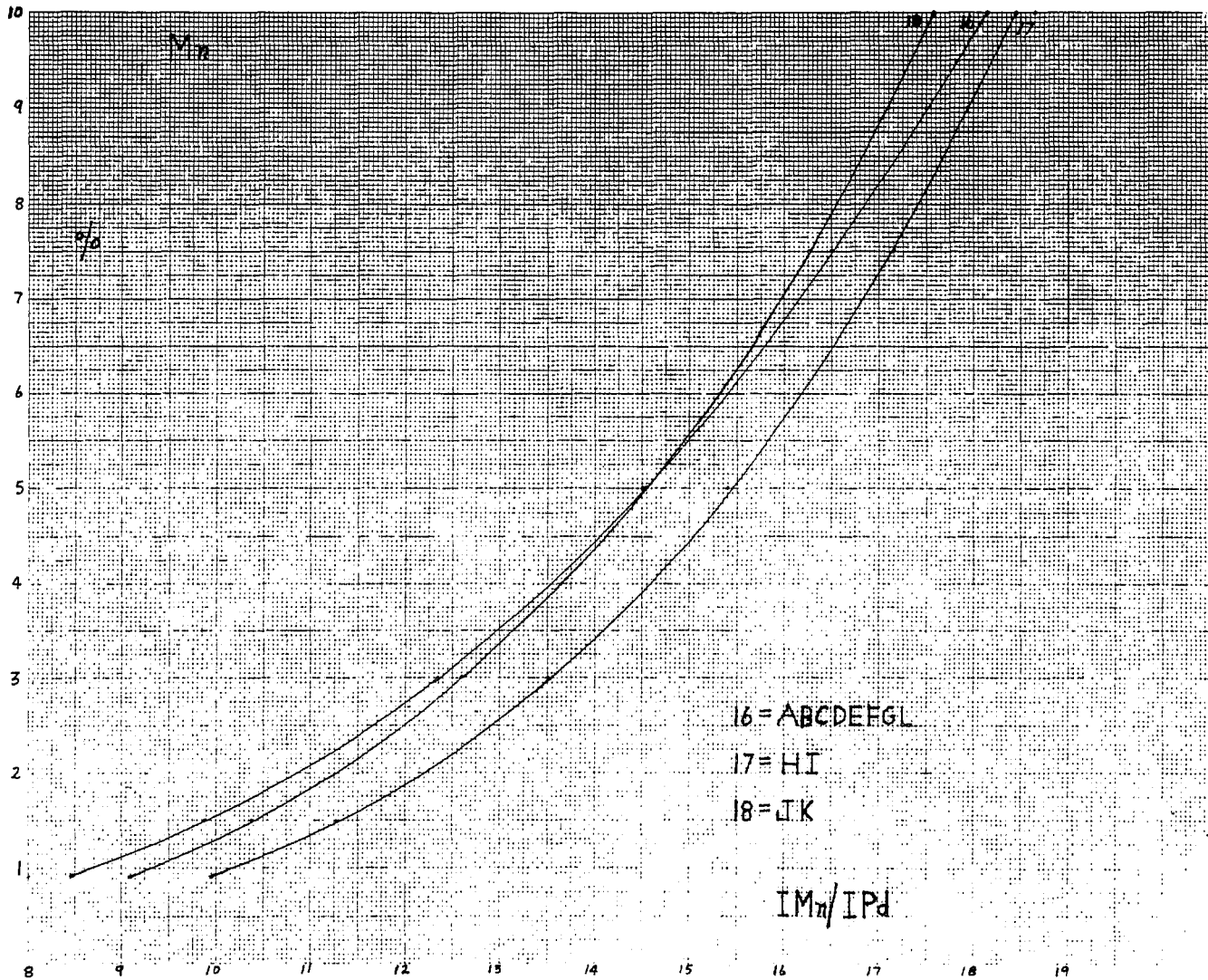
11

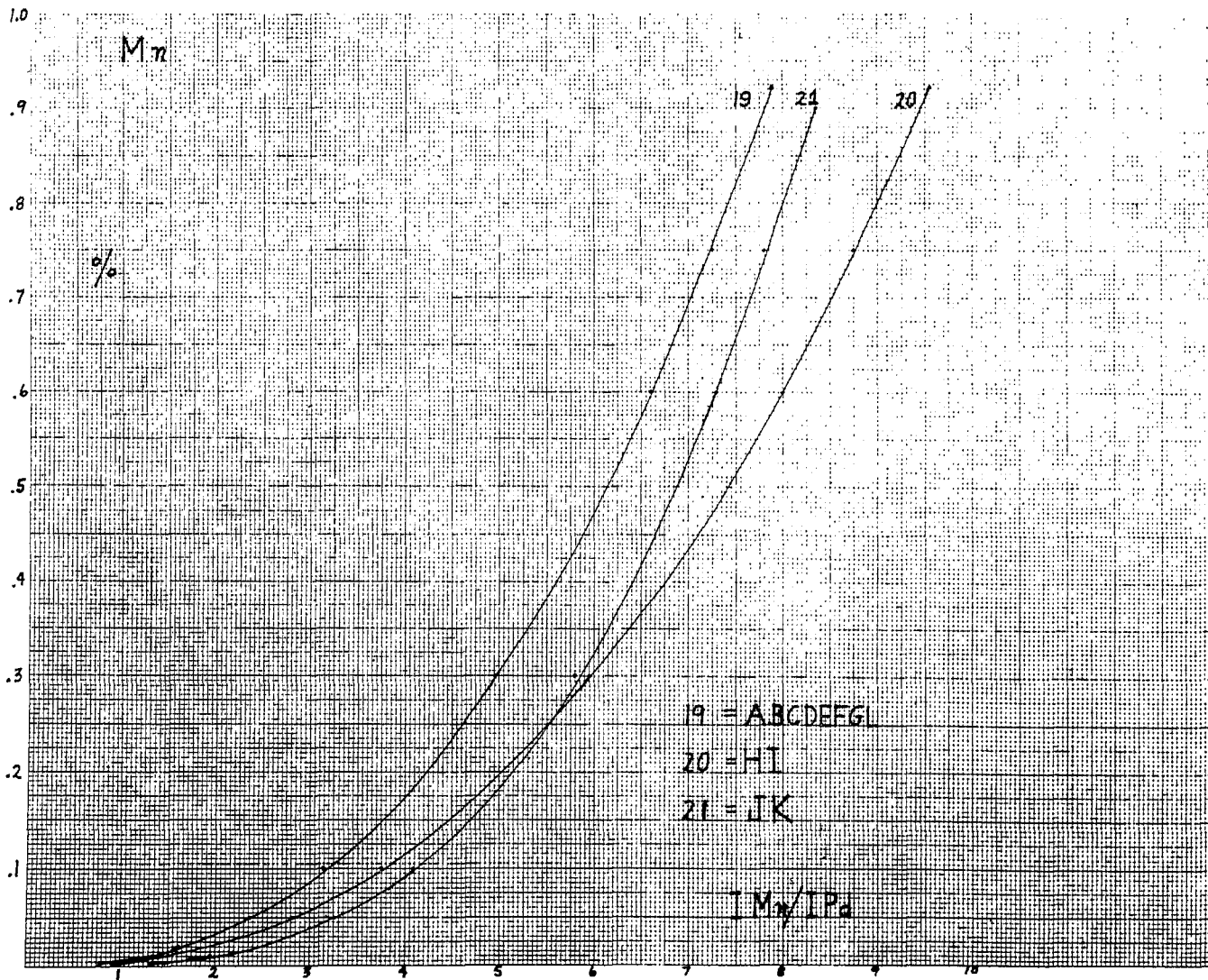
12

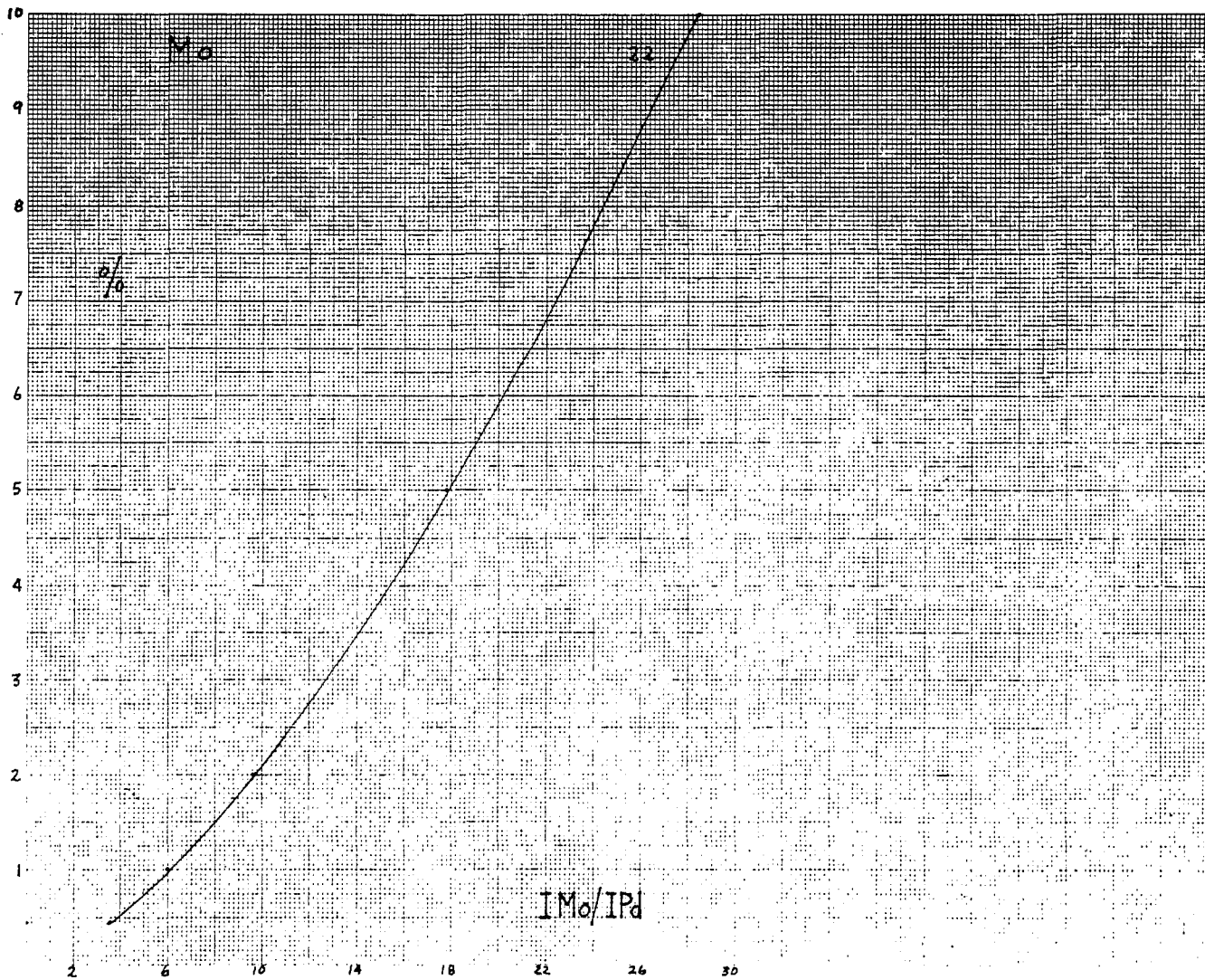


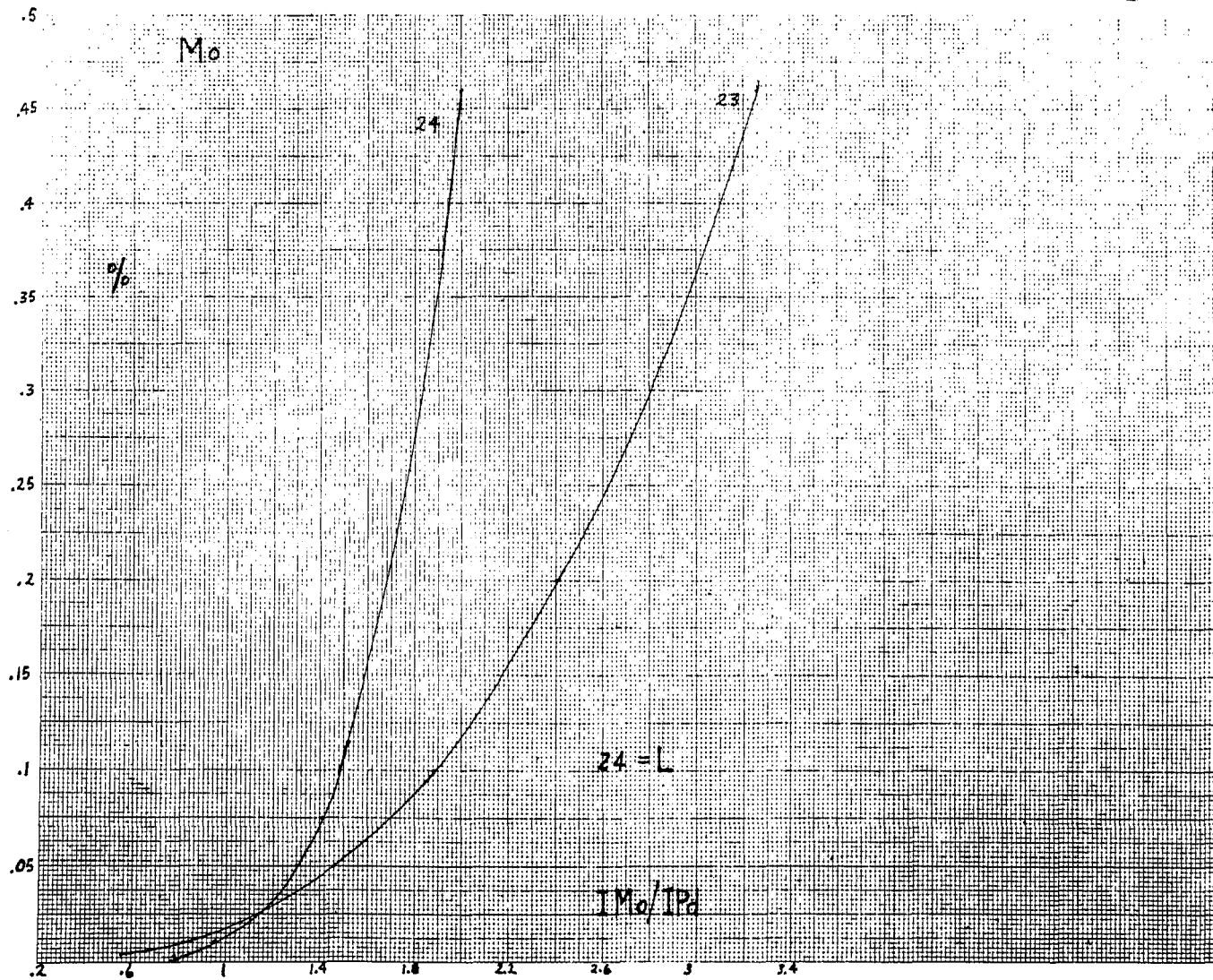


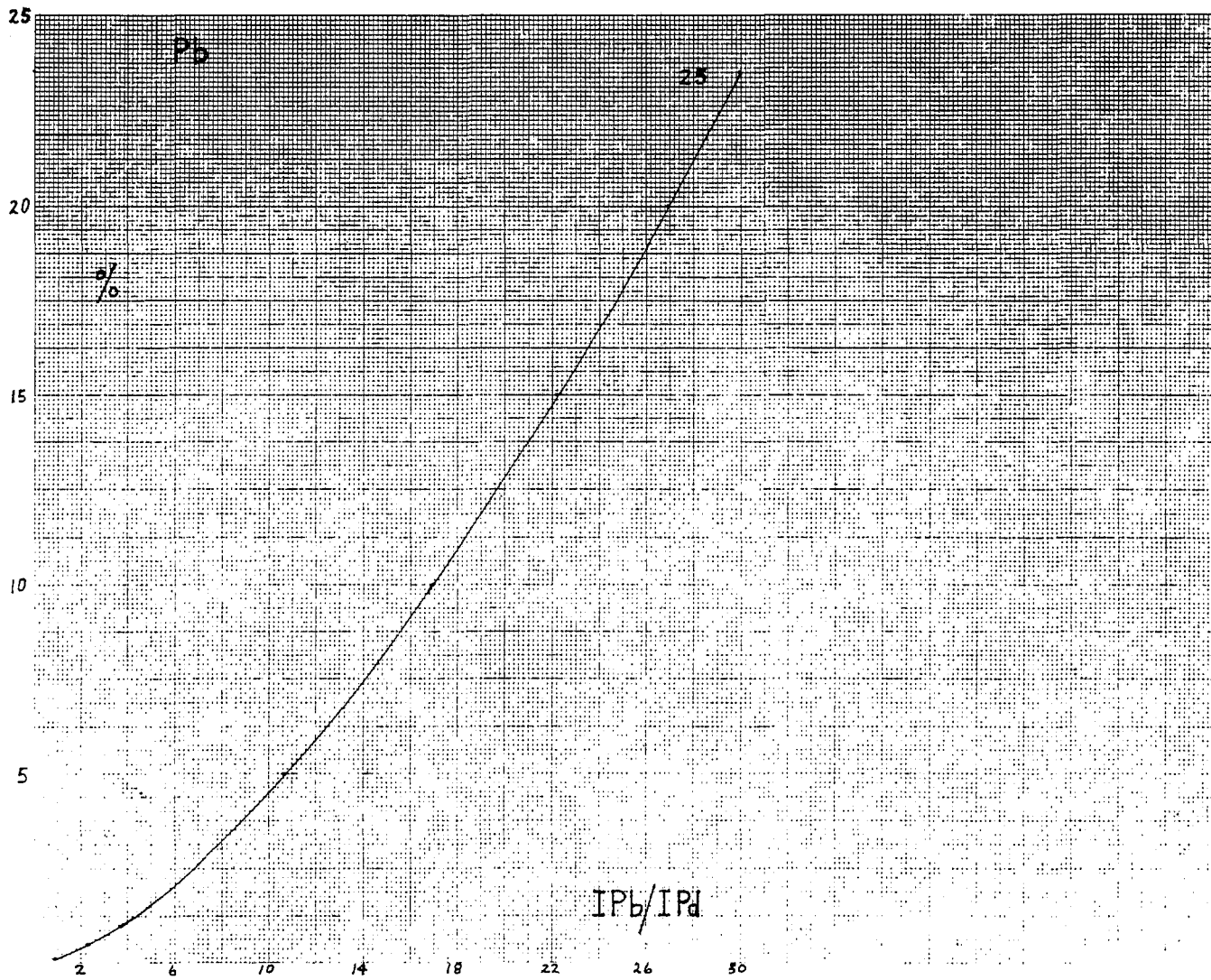












.15

Pb

.12

σ/σ_0

.09

26 / 27 / 28

.06

.03

26 = ABCDEFG

27 = HIJ

28 = K

IP_b/IP_a

.5

.6

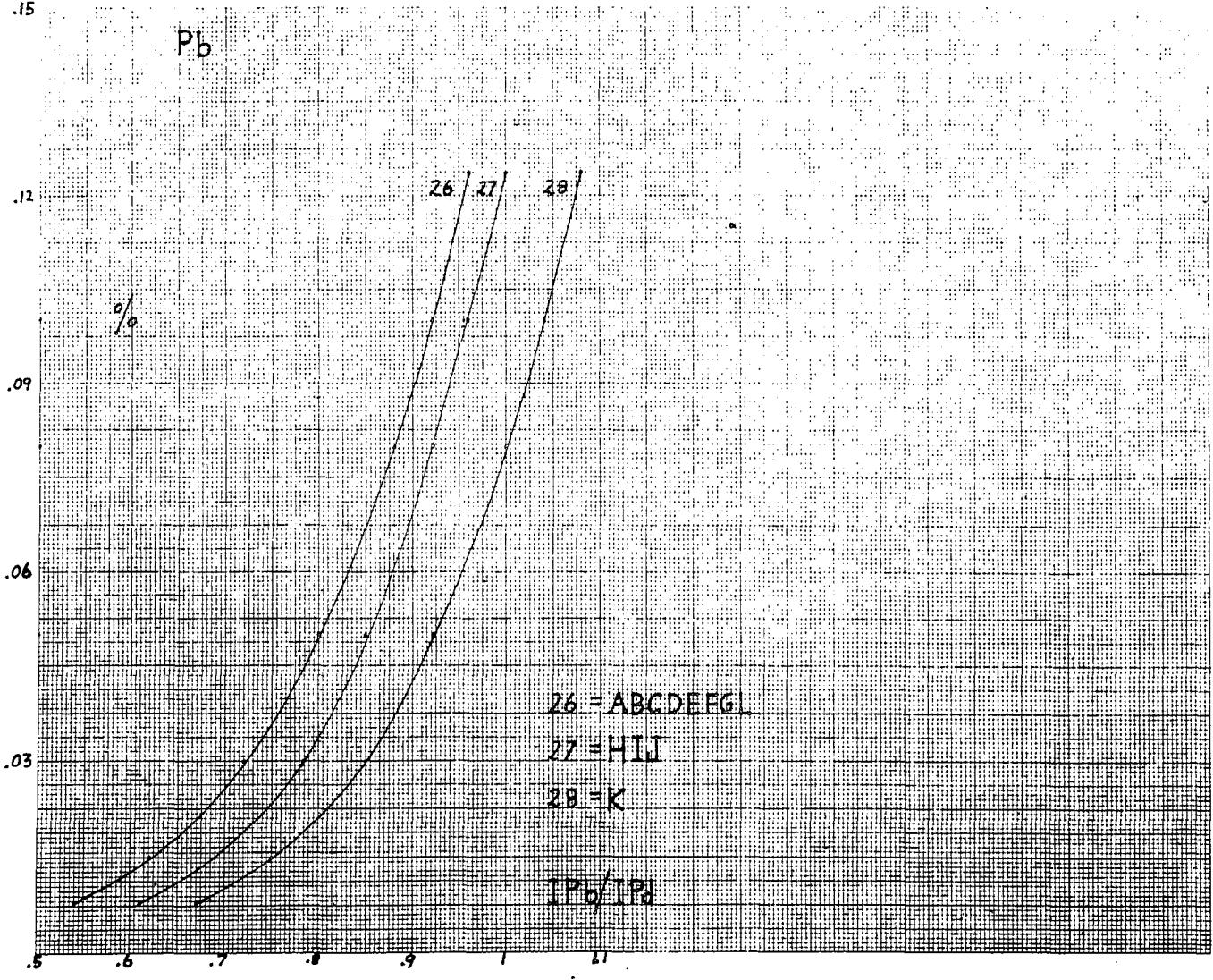
.7

.8

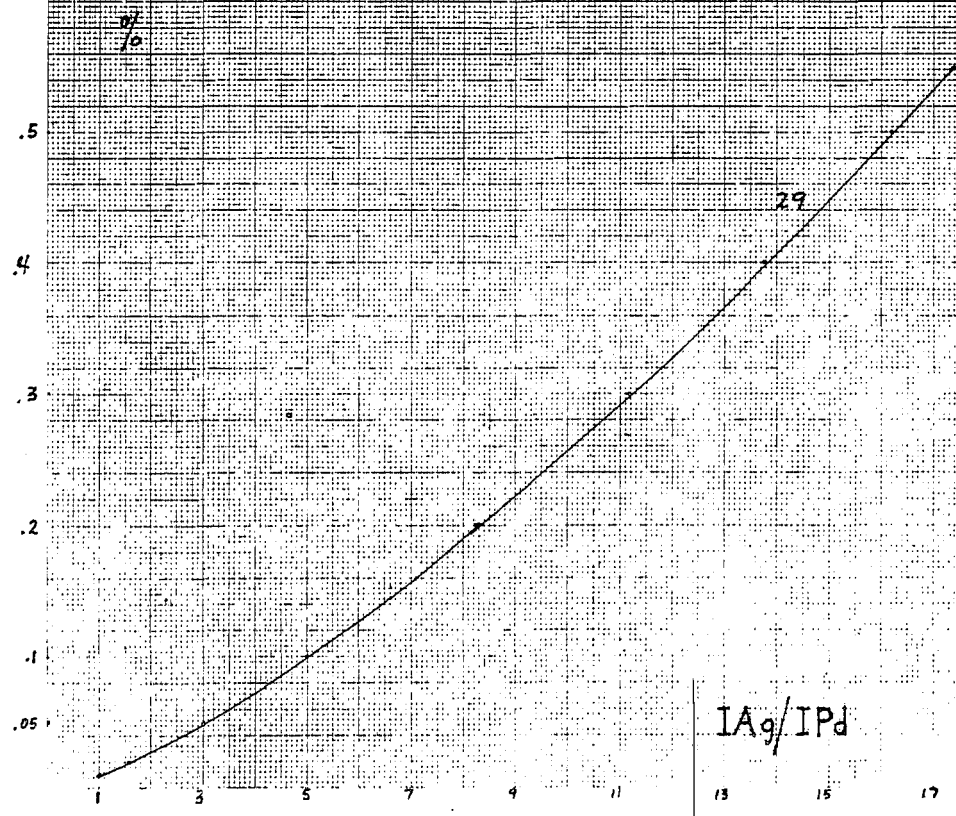
.9

1

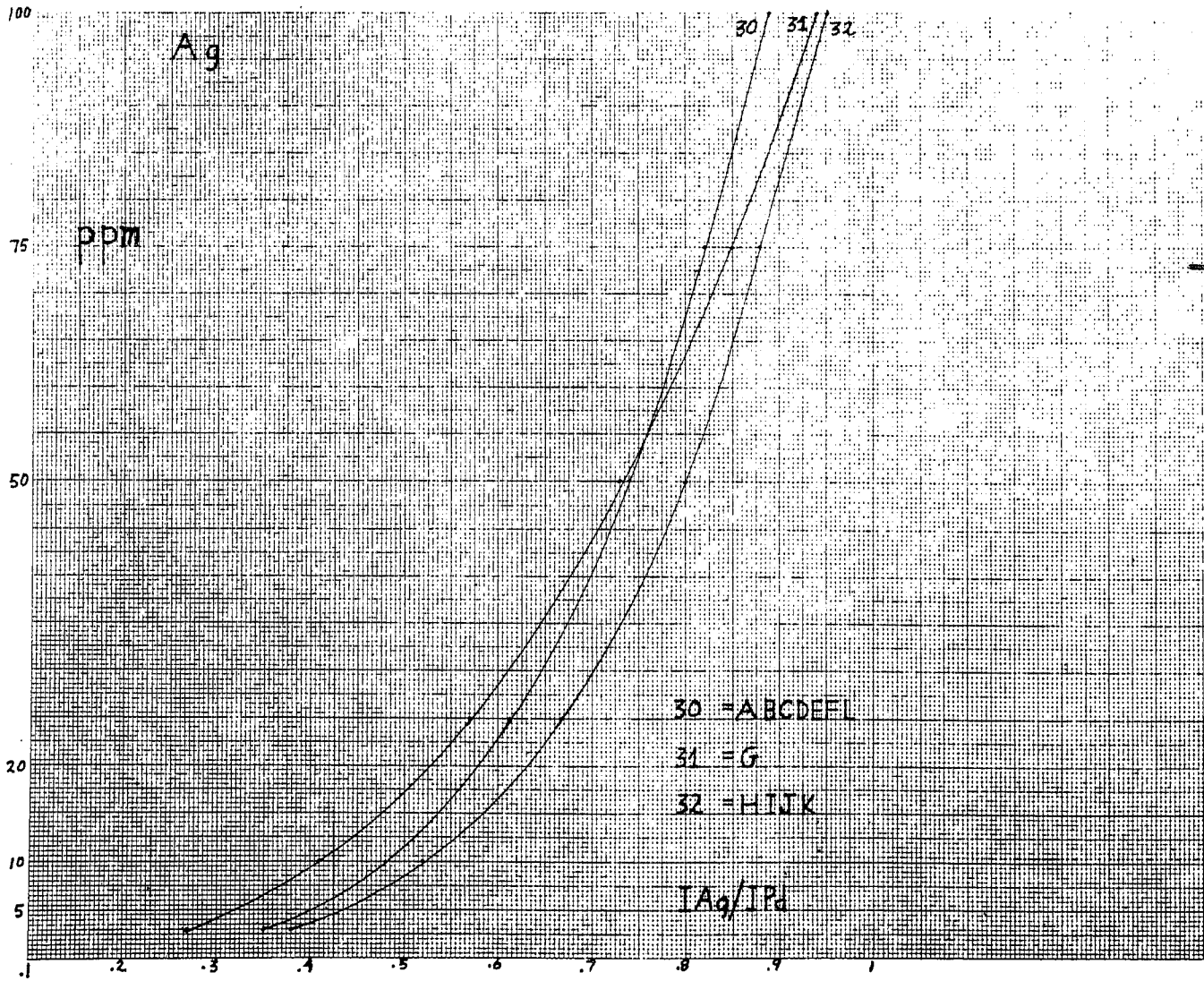
1.1



Ag



I_{Ag}/I_{Pd}



Ag

PDM

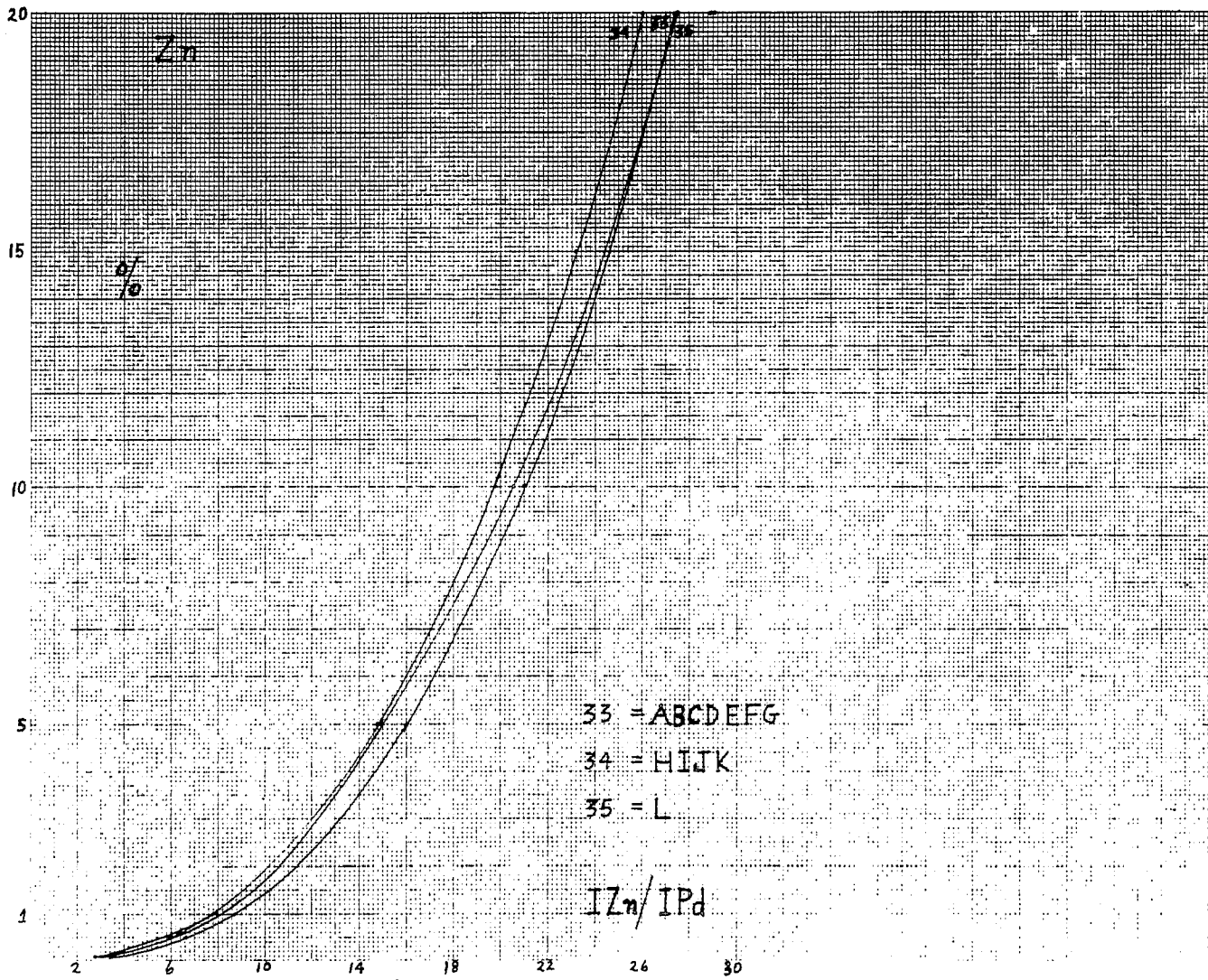
30 / 31 / 32

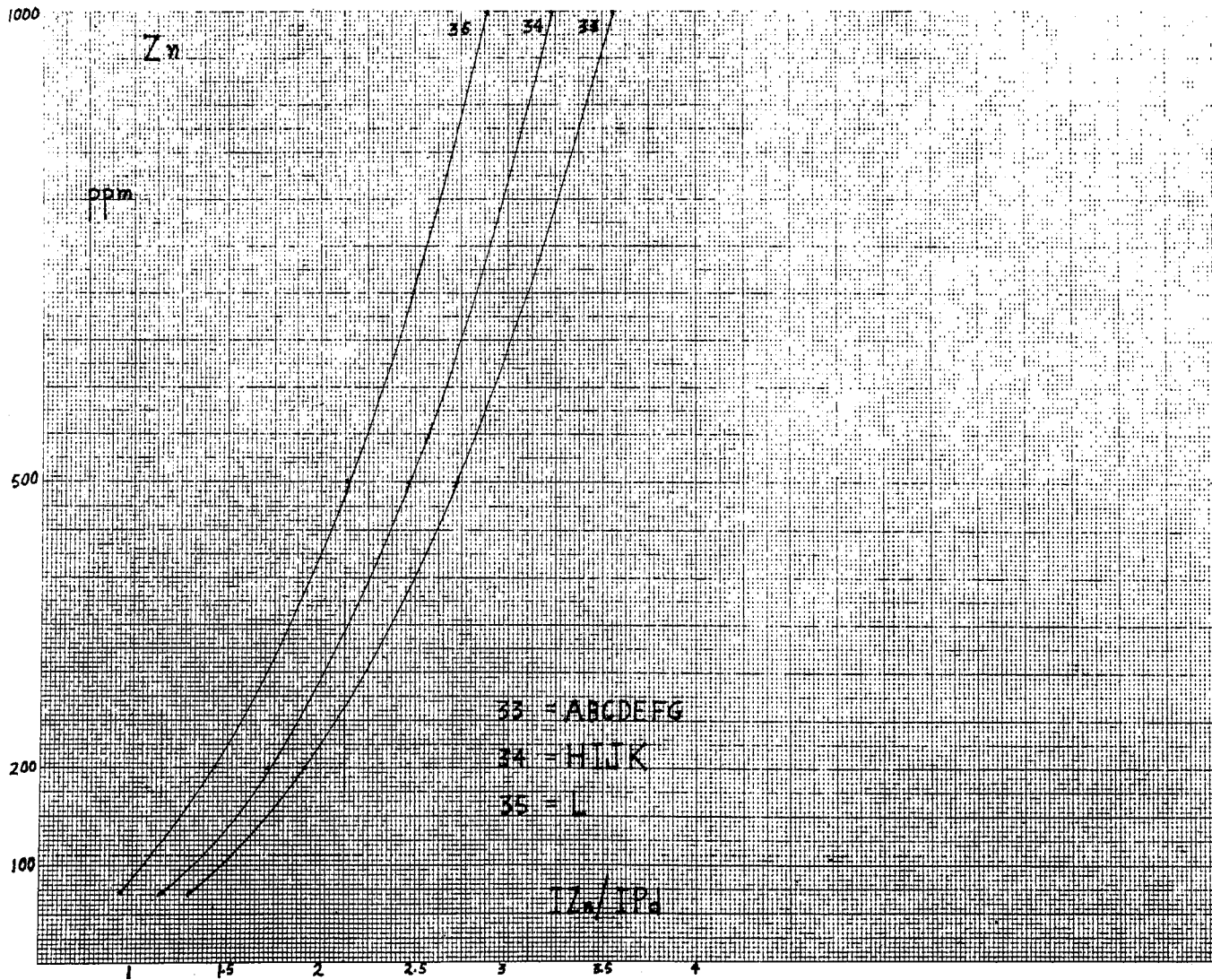
30 = ABCDEF

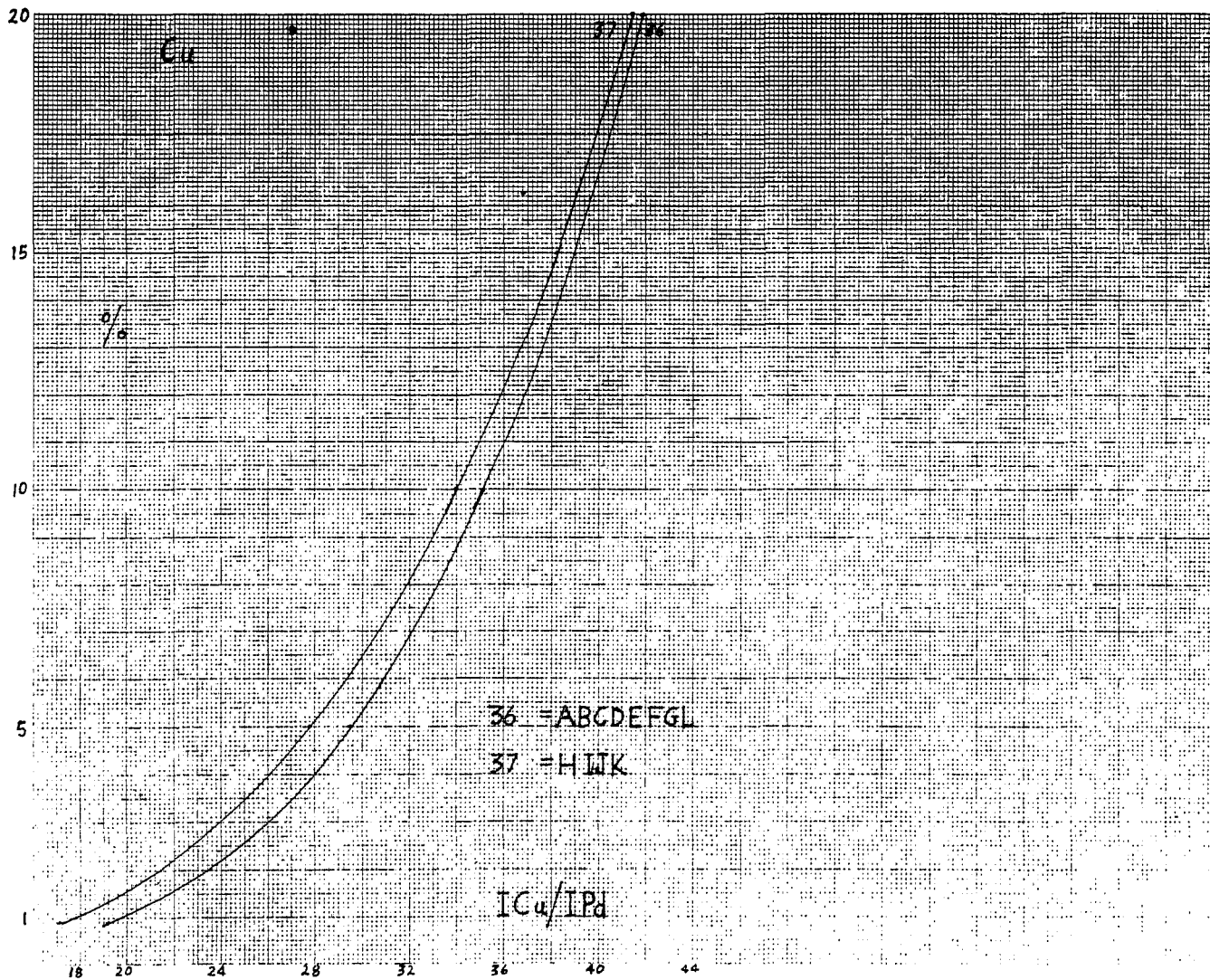
31 = G

32 = HIJK

IAg/IPd







1.0

Cu

%

0.7

.5

.2

.1

39

38

38 = ABCDEFGH

39 = HIJK

I_{Cu}/I_{Pa}

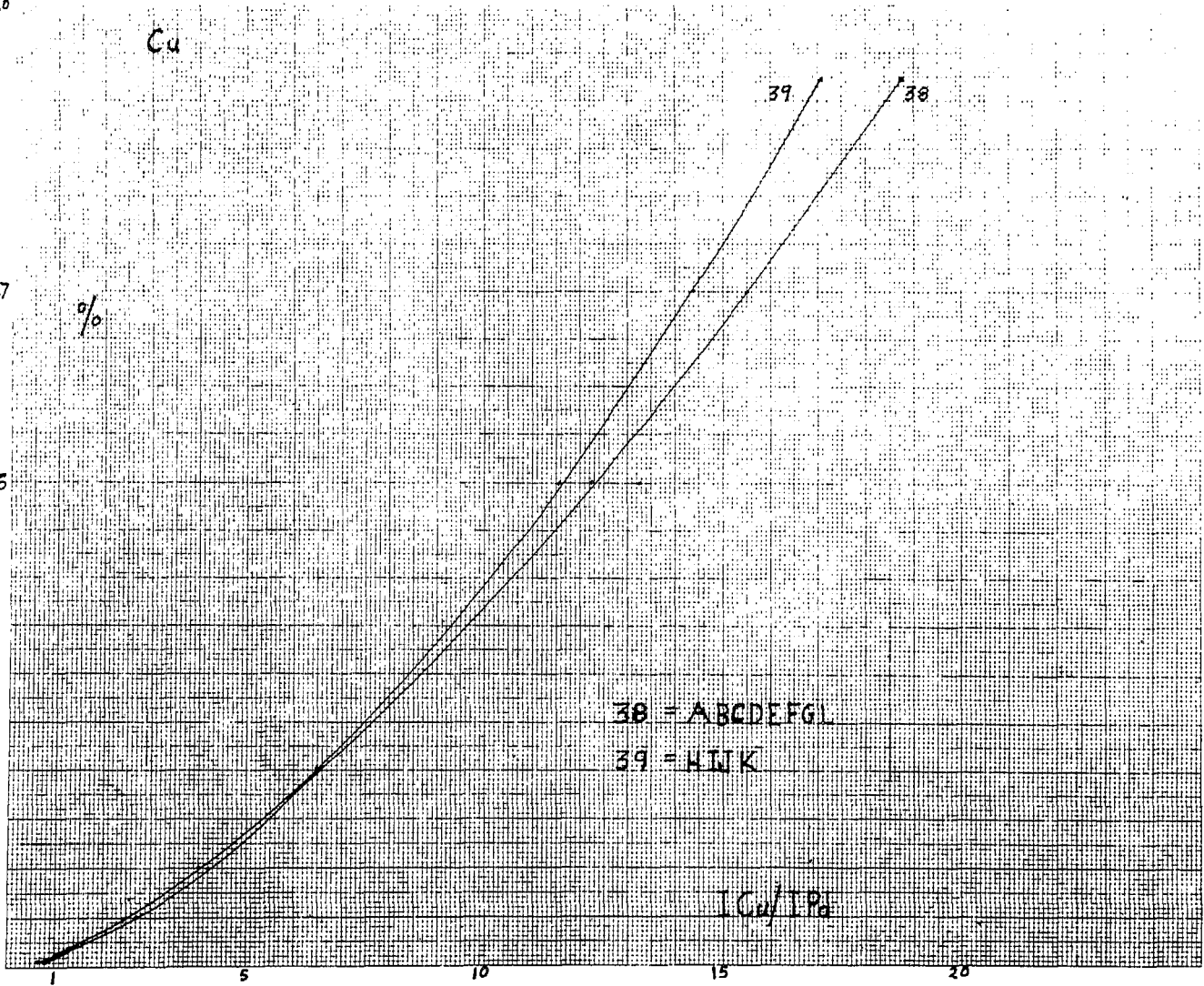
1

5

10

15

20



A continuación se dá un análisis detallado de cada elemento en relación a sus grupos espectrales de acuerdo con las curvas obtenidas y su influencia interelemental:

1.-SiO₂ (Oxido de Silicio)

Al observar las curvas de Si O₂ que corresponden a los números 1,2,y 3, podemos ver que la curva "1" representa a las matrices A,B,C y D, o sea, que esta curva es característica para muestras de alto contenido de sílice, y que también entra la matriz "L" (calizas), por lo que el calcio no interfiere en el análisis de SiO₂; la curva "2" - corresponde a las matrices E,F y G, matrices que tienen - alto contenido de Al₂O₃ (18-25%) razón para concluir que el óxido de aluminio afecta a la sílice y que esta curva nos servirá para calcularla cuando el óxido de aluminio - esté presente en más del 18%. La curva "3" representa a - las matrices H,I,J y K, que son características de alto - contenido de Fe₂O₃ por lo que esta curva, es adecuada para calcular sílice cuando el fierro esté contenido en más del 10%.

2.-Al₂O₃ (Oxido de aluminio).

Al analizar aluminio nos encontramos con tres curvas o grupos espectrales, A saber: la curva "4" que agrupa a las ma

trices A,B,C y L, nos indica que es representativa para muestras con alto contenido de sílice y calcio; la curva "5", que agrupa a las matrices D,E,F,G,H,e I es una curva ideal para muestras con alto contenido de aluminio; - la curva "6" asocia a las matrices J y K, las cuales tienen alto contenido de Fe_2O_3 , y por lo que el cálculo para aluminio cuando el fierro es alto, debe de realizarse en - esta curva.

3.-CaO (Oxido de calcio).

Este óxido no tiene interferencia interelemental, por lo - que su análisis se verificará en una sola curva (7).

4.-MgO (Oxido de magnesio).

El óxido de magnesio tiene bien definido 3 grupos espectrales: la curva "8" asocia a las matrices A,B,C,D, E,F,G y L, todas ellas con bajo contenido de Fe_2O_3 ; la curva "9" agrupa a las matrices H e I, con contenido de fierro de 10.5- - 11.5%; la curva "10" engloba a las matrices J y K, cuyo contenido de Fe_2O_3 es alto (13.5-15%), por lo que, la evaluación de magnesio deberá hacerse de acuerdo al contenido de Fe_2O_3 - de la muestra problema.

5.- Fe_2O_3 (Oxido Férrico)

Se observa una sola curva espectral y puede deducirse - que ningún elemento tiene influencia en sus intensidades; por lo que su cuantificación se desarrollará en la curva "11".

6.-Na₂O(Oxido de sodio).

La curva "12" asocia o agrupa a las matrices A,B,C,J,K y L, que nos hacen notar en todas ellas su bajo contenido de aluminio; la curva "13" engloba a las matrices de E,H,e I,- cuya concentración de aluminio va de 16 a 18% ; la curva "14" es característica para muestra con contenido de más de 20% de aluminio, pudiéndose concluir que el aluminio - afecta grandemente al óxido de sodio y para su cálculo de be de tomarse muy en cuenta.

7.-K₂ O (Oxido de Potasio).

El potasio no se ve influenciado por ningún elemento, por lo que su análisis es fácilmente obtenido en una sola curva -- (15).

8.-Mn (Manganeso)

El manganeso se ve altamente influenciado por el óxido de magnesio (Mg O), ya que tanto en altas como en bajas concentraciones agrupa a matrices que están bien definidas en el contenido de este óxido. Las curvas "16" y "19" engloban a las matrices A,B,C,D,E,F,G y L, cuya concentración de magnesio es hasta de 4.5% ; las curvas "18" y "20" agrupan a las matri-

ces H e I, las cuales contienen hasta 10.5% de este óxido y las curvas "17" y "21" de 15 a 34% del mismo óxido. Por lo que el análisis de este elemento deberá efectuarse en relación al contenido de Mg O en la muestra problema.

9.-Mo (Molibdeno).

El molibdeno se ve seriamente influenciado en bajas concentraciones cuando el óxido de calcio está presente en la muestra con una alta concentración, como lo demuestra la curva "24".

10.-Pb (Plomo)

Puede decirse que el plomo tiene influencia de líneas espectrales en bajas concentraciones (alrededor de 1500 p.p.m. o menos), por un lado la curva "26" agrupa a las matrices A, - B, C, D, E, F, G, y L, cuyo contenido en Fe_2O_3 es bajo (Hasta 8%); la curva "27" asocia a las matrices H, I, y J, las cuales contienen Fe_2O_3 de 10 a 15% por otro lado, la curva "28" es representativa de la matriz K, cuyo contenido principal es MgO (óxido de magnesio). A partir de 0.15% desaparece estas influencias y puede leerse el plomo en una sola curva (25).

11.- Ag (Plata).

De 115 p.p.m. hacia abajo, la plata se ve influenciada por tres grupos espectrales, a saber: La curva "32" que asocia a las matrices H, I, J, y K, con alto contenido de Fe_2O_3 ; la curva "30" Fe_2O_3 en bajas concentraciones y la curva "31" que

representa a la matriz G con alta concentración de óxido de aluminio (Al_2O_3). A partir de 115 p.p.m. se termina la influencia y puede calcularse en una sola curva (29).

12.- Zn (Zinc).

Al zinc lo definen tres grupos espectrales: El primero, agrupa a las matrices A, B, C, D, E, F, y G, (Curva 33), cuyo contenido Fe_2O_3 es hasta el 8%; el segundo (curva 34), engloba a las matrices H, I, J, y K, que tienen una concentración de hierro de 10 a 15%; y el tercero; que es el de la curva 35, representa a las calizas, por lo que para su evaluación deberá tomarse en cuenta la concentración Fe_2O_3 y CaO de la muestra problema.

13.- Cu (Cobre)

En este elemento, nuevamente se ve la influencia que ejerce el hierro principalmente en las bajas concentraciones, ya que las curvas "36" y "38", agrupan a las matrices A, B, C, D, E, F, G, y L, cuyo contenido en Fe_2O_3 es hasta del 8%; y las curvas "37" y "39" asocian a las matrices H, I, J y K, con Fe_2O_3 de 10 a 15%.

Como puede observarse, es necesario antes de todo evaluar los elementos mayores, es decir, los óxidos de silicio, Aluminio, Calcio, Hierro, Magnesio, Sodio, y Potasio, con el fin de encontrar la matriz correspondiente a la muestra problema, y una

vez seleccionada, localizar el grupo espectral característico para cada elemento y cuantificarlo.

Hasta aquí, el análisis puede verificarse gráficamente, utilizando las curvas anteriormente descritas. Como la pretensión de este estudio fue desarrollar un análisis cuantitativo multielemental simultáneo empleando una computadora, en el siguiente capítulo veremos la elaboración del programa de computación para esta finalidad.

C A P I T U L O I V

ELABORACION DEL PROGRAMA

DE COMPUTACION.

Actualmente la automatización del análisis instrumental desempeña un papel importante en la vida moderna, donde se requiere de una enorme rapidez para decidir los lineamientos a seguir respecto al resultado de un análisis, ya sea en laboratorio, industria, investigación, etc. La automatización nos lleva a considerar lógicamente, el empleo de una computadora para procesar los datos de medición de estos instrumentos. Esto nos conduce a tratar de establecer los dos tipos de computadora -- (analógica y digital), siendo para este caso un sistema de unidades discretas nos orienta a la selección de una computadora digital. El empleo de una computadora digital proporciona muchas ventajas desde varios puntos de vista:

- 1.- Puede mejorar la calidad de los resultados obtenidos de un instrumento, ya que permite un incremento en:
 - a) La velocidad del procesamiento de datos
 - b) La exactitud de los cálculos
 - c) Elimina al mínimo las decisiones subjetivas del operador.
- 2.- La computadora puede estar conectada simultáneamente a varios instrumentos de diferentes principios de operación.
- 3.- Permite efectuar el trabajo neto de análisis y otros sistemas de procesamiento.

En la práctica, el usuario que desea introducir una com-

putadora digital tiene que determinar algunas opciones de este sistema para su empleo, como son: El número de instrumentos analíticos que van a ser conectados, el tipo y tamaño de la computadora, las interfases de salidas, etc. Las características de la máquina y su programación son definidas por las opciones seleccionadas.

El equipo necesario para un espectrómetro de emisión computarizado es sencillo y manuable y puede resumirse como se observa en la figura 22.

Como puede apreciarse los principales componentes son:

1.- La unidad de control.-Que es la computadora digital cuya velocidad de operación es del orden de un microsegundo.

2.- Los periféricos.- En los sistemas estándares la computadora está conectada (Por interfases apropiadas,) a un teletipo y una consola de medición.

Las funciones del teletipo son: Imprimir los resultados del análisis, permitir la interacción entre el operador y la computadora (lenguaje conversacional), y perforar para grabar y/o leer datos de cintas, así como imprimir resultados.

La consola mide las intensidades de las líneas espectrales y las trasmite a la computadora en forma de dígitos; la transmisión a la computadora está controlada por el programa de computación, el programa checa la validez de la información transmitida y produce un "ALTO" cuando la transmisión de los resultados del último elemento en el

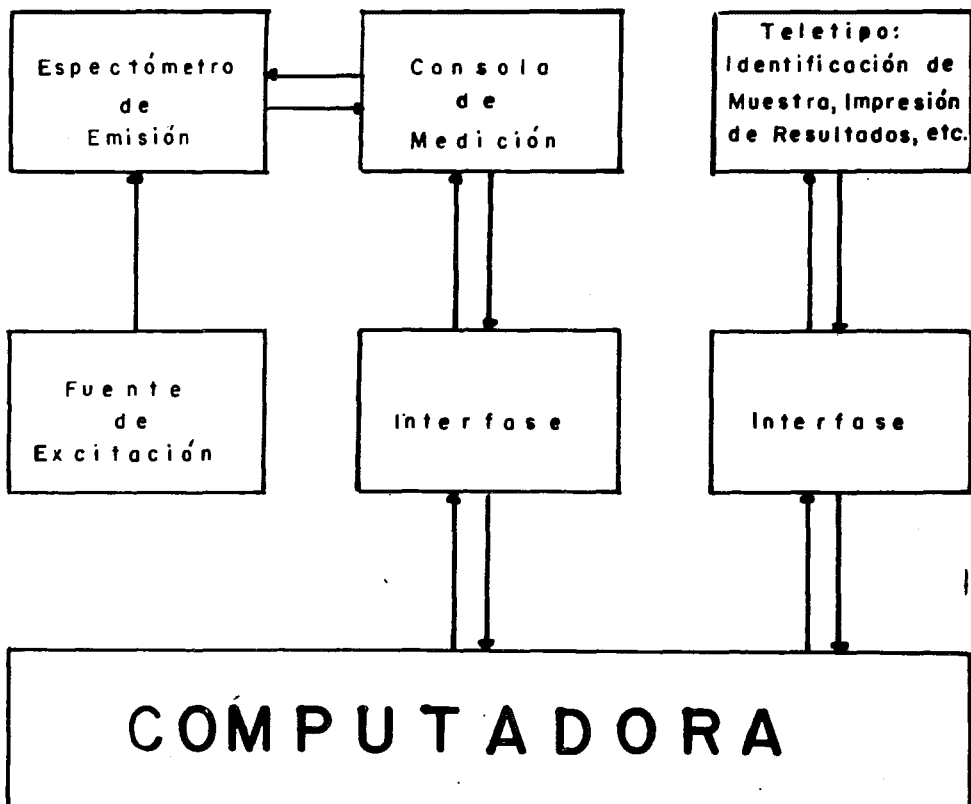


Figura 22

programa han sido recibidos. La programación de un espectrómetro de emisión computarizado permite a la computadora evaluar las intensidades luminosas medidas por el espectrómetro y convertirlas a concentraciones e imprimirlas en el teletipo.

De acuerdo con el tipo de análisis requerido la computadora - coordina la rutina del análisis sin la intervención del operador.

La conversión de intensidades a concentraciones está basada - en el tratamiento de curvas analíticas; estas curvas están almacenadas en la computadora en forma de polinomios o polígonos. La programación de las actividades de un algoritmo, que permita obtener el máximo rendimiento debe de generar un programa - versátil, que pueda adaptarse fácilmente a las necesidades específicas de un procedimiento analítico particular como pueden ser: el número de análisis por muestra, identificación de los - elementos por analizar, curvas analíticas, métodos de cálculos, tolerancias aceptadas, concentraciones límites, etc.

Para la elaboración del programa de computación del presente estudio, el primer paso fue obtener la expresión matemática de cada curva (vistas en el capítulo anterior) valiéndonos para esto de un programa de computación, el cual ajusta valores X-Y en una curva de mínimos cuadrados a las siguientes funciones:

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1.- $Y=A+BX$ | Función lineal. |
| 2.- $Y=A \exp (BX)$ | Función exponencial. |
| 3.- $Y=A (X^B)$ | Función elevada a una potencia. |
| 4.- $Y=A + B /X$ | Función hiperbólica. |
| 5.- $Y=1 / (A + B X)$ | Función hiperbólica. |
| 6.- $Y= X / (A + B X)$ | Función hiperbólica. |
| 7.- $Y= A + B \log (X)$ | Función logarítmica. |

Para la obtención de estas expresiones matemáticas, se alimentan al programa "N" pares de valores X-Y, siendo X la variable independiente. Al terminar de alimentar los "N" pares, el programa imprime los valores correspondientes a cada función, siendo dichos valores para cada caso el índice de determinación y las constantes A y B. El valor del índice nos informa a que función pertenece la curva obtenida ya que da valores alrededor de uno, siendo ese valor de uno el ideal, puesto que nos indica que todos los puntos están exactamente en la curva y no existe ninguna desviación. Para ilustrar este hecho, pondremos como ejemplo un resultado cualquiera,

	Indice	A	B
1.- $y= A + B X$	0.99996	1.3842	2.86142
2.- $y= A \exp (B X)$	0.86425	1.9827	1.9643
3.- $y= A (X^B)$	0.92786	2.3843 E-02	3.7843
4.- $y= A B/X$	0.84326	1.9374	2.4836
5.- $y= 1/(A + B X)$	0.81276	1.8593	5.4827
6.- $y= X /(A + B X)$	0.86347	3.4653	6.3184
7.- $y= A + B \log (X)$	0.78364	1.8694 E-03	4.7639

Esta ilustración nos indica que la expresión que mejor se adapta o se acomoda a los valores de X - Y alimentados, es la función lineal ($y= A + B X$), ya que el índice está muy cercano a uno y por lo tanto esta expresión representa matemáticamente a los valores X - Y, finalmente sustituyendo las constantes A y B el polinomio - quedará $y= 1.3842 + 2.86 142 (X)$.

Cuando el programa ha terminado de imprimir estas expresiones, pide al operador que indique de qué función desea información detallada; una vez que la ha pedido responde con los valores de cada punto, así como el porcentaje de desviación en la siguiente forma:

Valor de X	Valor de Y	Y Calculada	Porcentaje desviado.
------------	------------	-------------	----------------------

En nuestro caso particular se aceptaron para cada punto un porcentaje de desviación $\pm 5\%$.Obteniéndose de esta manera los polinomios para cada una de las curvas analizadas en el capítulo anterior.

En la tabla XVII se dá una información detallada de los tipos de ecuación obtenidos para cada elemento, así como los límites de concentración y límites de intensidad para cada caso.

TABLA XVII

Elemento	Matrices	Concentración Límites (%)		Límites IEL/IPd		Ecuación Final $y = A (X B)$		
		Inferior	Superior	Inferior	Sup.	Indice	A	B
Si O ₂	1.-ABCDL	1.0	85.0	0,715	15.41	0.998	1.62199	1.44744
	2.-EFG	1.0	57.0	0.70	13.27	0.998	1.62505	1.37576
	3.-HIJK	1.0	49.0	0.49	10.21	0.996	2.49066	1.28220
Al ₂ O ₃	4.-ABCL	0.2	13.5	0.26	3.89	0.998	1.58887	1.57494
	5.-DEFGHI	0.2	25.5	0.148	5.48	0.999	2.59576	1.34266
	6.-JK	0.2	11.0	0.136	2.62	0.998	2.97352	1.35592
Ca O	7.-Total	1.0	77.6	1.49	87.66	0.998	0.659813	1.06569
MgO	8.-ABCDEF GL	0.1	4.5	3.88	36.12	0.999	9.82861E- 03	1.708
	9.-HI	0.1	15.0	1.82	65.47	0.997	4.30620E- 02	1.39971
	10.-JK	0.1	34.0	1.66	102.40	0.998	4.85913E- 02	1.41517
Fe ₂ O ₃	11.-Total	0.2	15.0	6.65	12.20	0.999	$y=A+BX$ -17.5231	2.66453
Na ₂ O	12.-ABCJKL	0.5	3.0	1.20	5.58	0.998	0.403883	1.1625
	13.-DEHI	0.5	7.0	1.90	11.92	0.998	0.197464	1.43963
	14.-FG	0.5	9.0	2.89	15.93	0.998	8.25362E-02	1.69464
K ₂ O	15.-Total	0.1	5.0	1.44	18.85	0.999	5.74900E-02	1.52049
Mn	16.-ABCDEFGL	0.923	10.98	8.46	18.66	0.998	1.15375E-03	3.129977
	17.-HI	0.923	10.98	9.94	18.90	0.999	1.32919E-04	3.85173
	18.-JK	0.923	10.98	9.07	18.06	0.998	3.33633E-04	3.59418
	19.-ABCDEFGL	0.0036	0.9230	0.777	7.90	0.998	6.58019E-03	2.39087
	20.-HI	0.0036	0.9230	0.93	9.55	0.998	4.19955E-03	2.38951
	21.-JK	0.0036	0.9230	1.38	8.36	0.997	1.32304E-03	3.08226
Mo	22.-Total	0.4615	10.98	3.59	30.225	0.993	6.89271E-02	1.48761
Mo	23.-ABCDEF HIJK	0.0036	0.4615	0.57	3.26	0.998	1.73111E-02	2.77816
	24.-L	0.0036	0.4615	0.78	2.00	0.997	1.26874E-02	5.17879

Pb	25.-Total	0.1236	23.54	0.93	29.91	0.999	0.14084	1.50634
	26.-ABCDEFG L	0.0077	0.1236	0.54	0.90	0.998	0.144554	4.8148
	27.-HIJ	0.0077	0.1236	0.61	1.00	0.999	0.123529	5.70756
	28.-K	0.0077	0.1236	0.67	1.07	0.999	7.68405E-02	5.74594
Ag	29.-Total	0.0115	0.5491	1.01	17.33	0.998	1.12181E-02	1.36394
	30.-ABCDEFL	0.0003	0.0115	0.35	0.935	0.999	1.53400E-02	3.74178
	31.-G	0.0003	0.0115	0.268	0.99	0.998	1.17365E-02	2.78466
	32.-HIJK	0.0003	0.0115	0.38	0.98	0.999	1.21158E-02	3.9017
Zn	33.-ABCDEFG L	0.0072	21.969	1.29	28.45	0.998	3.69117E-03	2.59593
	34.-HIJK	0.0072	21.969	1.15	26.97	0.999	5.0625E-03	2.54212
	35.-L	0.0072	21.969	0.93	28.71	0.999	8.44601E-03	2.34232
Cu	36.-ABCDEFG L	0.923	21.969	19.33	42.80	0.998	6.85402E-06	3.98763
	37.-HIJK	0.923	21.969	17.11	42.62	0.998	4.81624E-05	3.47248
	38.-ABCDEFG L	0.0072	0.923	0.64	18.76	0.999	1.35336E-02	1.44013
	39.-HIJK	0.0072	0.923	0.79	17.02	0.999	1.03611E-02	1.58374

Como puede observarse todos los polinomios obtenidos (a excepción del Fe₂O₃ que resultó una función lineal) tuvieron la forma de una función elevada a una potencia. En base a estas expresiones matemáticas, el siguiente paso fue obtener el programa de computación para el análisis de estos elementos-tomando en cuenta los efectos interelementales y grupos espectrales para cada elemento-.A continuación exponemos el programa obtenido íntegramente y su diagrama de flujo correspondiente (figura 23) y - que actualmente está sirviendo al Laboratorio del Consejo de Recursos Minerales para los fines pretendidos durante el presente estudio, con lo cual se ha cumplido el cometido propuesto.

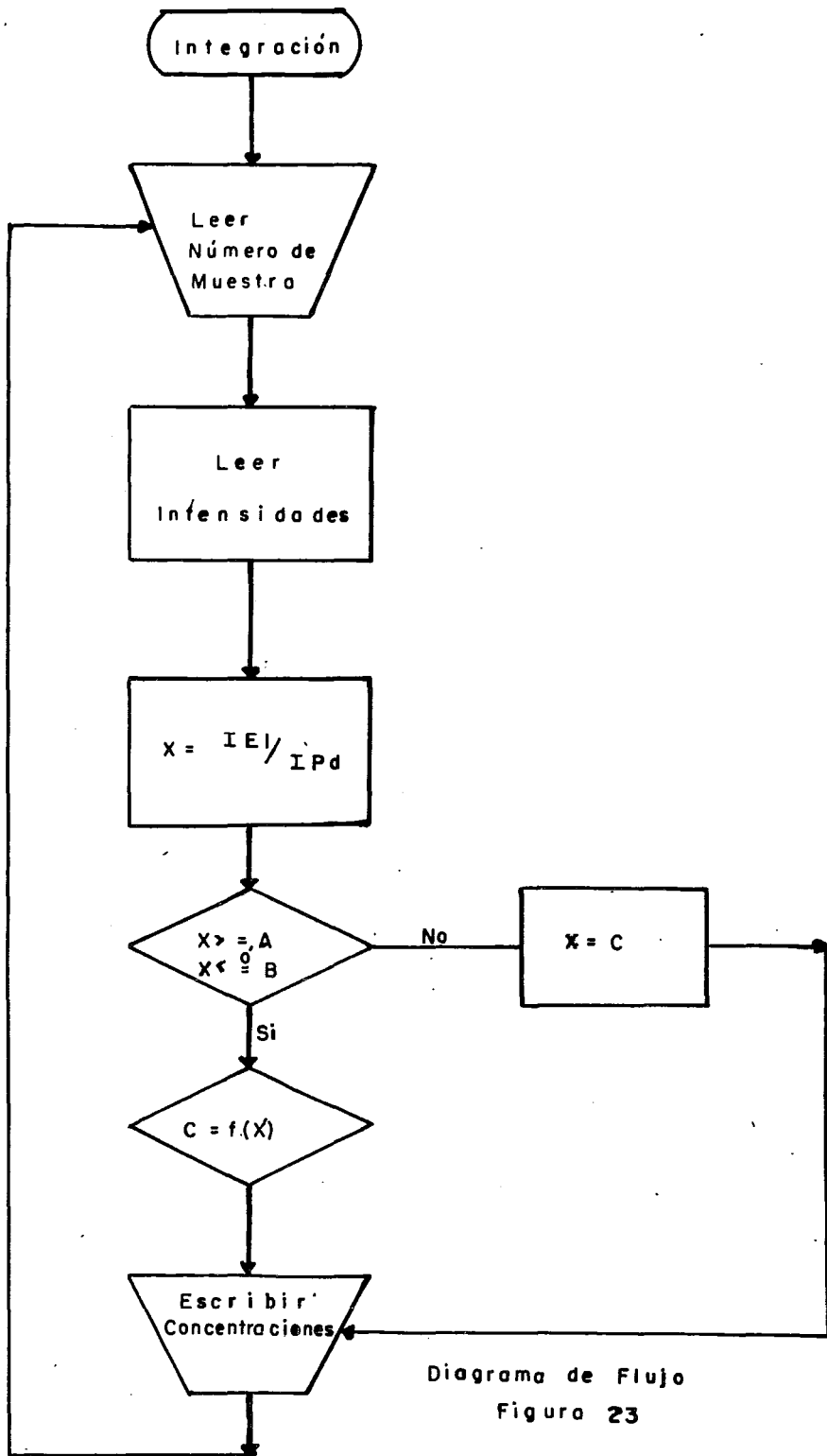


Diagrama de Flujo
Figura 23

Simbología del Diagrama de Flujo

de la Figura 23.

$\underline{I}E$ = Intensidad del Elemento

$\underline{I}Pd$ = Intensidad del Paladio (Estándar Interno de las muestras)

X = Relación de Intensidades

A = Límite inferior de Cálculo

B = Límite Superior de Cálculo

C = Concentración del Elemento

f(x) = Función matemática para calcular la concentración

PROGRAMA DE COMPUTACION

```

10 REM"CALCULO DE CONCENTRACIONES PARA ESPECTROMETRIA"
15 PRINT"NUMERO DE MUESTRA?";
20 INPUT X
25 PRINT"ENTRADA DE INTENSIDADES"
30 PRINT"Z=PD, A=SI, B=AL, C=CA, D=MG, E=FE, F=MN, G=MO, H=PB"
32 PRINT"I=NA, J=K, K=AG, L=ZN, M=CU"
35 INPUT Z, A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M
40 LET A1=A/Z
45 LET B1=B/Z
50 LET C1=C/Z
55 LET D1=D/Z
60 LET E1=E/Z
65 LET F1=F/Z
70 LET G1=G/Z
75 LET H1=H/Z
90 LET I1=I/Z
95 LET J1=J/Z
90 LET K1=K/Z
95 LET L1=L/Z
100 LET M1=M/Z
105 IF (E1>=6.65 AND E1<=12.2) THEN 1000
110 IF E1<6.65 THEN 1020
115 IF E1>12.2 THEN 1040
120 IF (C1>=1.49 AND C1<=87.66) THEN 1060
125 IF C1<1.49 THEN 1030
130 IF C1>87.66 THEN 1100
135 IF (J1>=1.44 AND J1<=18.85) THEN 1120
140 IF J1<1.44 THEN 1140
145 IF J1>18.85 THEN 1160
150 IF (D1>=3.88 AND D1<=36.12) AND (R<=10) THEN 1180
155 IF D1<3.88 AND R<=10 THEN 1200
160 IF (D1>36.12 AND D1<=65.47) AND R<=10 THEN 1220
165 IF (D1>=1.82 AND D1<=65.47) AND (R>10 AND R<=12) THEN 1220
170 IF D1<1.82 AND (R>10 AND R<=12) THEN 1240
175 IF (D1>65.47 AND D1<=102.4) AND R<=12 THEN 1260
180 IF (D1>=1.66 AND D1<=102.4) AND R>12 THEN 1260
185 IF D1<1.66 THEN 1280
190 IF D1>102.4 THEN 1300
195 IF (B1>=0.136 AND B1<=2.62) AND R>12 THEN 1320
200 IF B1<0.136 AND R>12 THEN 1340
205 IF (B1>2.62 AND B1<=5.48) AND R>12 THEN 1360
210 IF (B1>=0.148 AND B1<=5.48) AND (R>6 AND R<=12) THEN 1360
215 IF B1<0.148 AND (R>6 AND R<=12) THEN 1340
220 IF B1>5.48 THEN 1380

```

```

225 IF (B1>=0.26 AND B1<=3.89) AND R<=6.0 THEN 1400
230 IF B1>3.89 AND R<=6.0 THEN 1360
235 IF B1<0.26 AND R<=6.0 THEN 1340
240 IF (A1>=0.70 AND A1<=13.27) AND O>18.0 THEN 1420
245 IF A1>13.27 AND A1<=15.41 THEN 1480
250 IF A1<0.70 AND O>18.0 THEN 1440
255 IF(A1>=0.49 AND A1<=10.21) AND R>10.0 THEN 1460
260 IF A1>10.21 AND A1<=15.41 THEN 1480
265 IF A1<0.49 AND R>10.0 THEN 1440
270 IF (A1>=0.715 AND A1<=15.41) AND (O<=18)AND(R<=10)THEN 1480
275 IF A1<0.715 THEN 1440
280 IF A1>15.41 THEN 1500
285 IF (I1>=1.2 AND I1<=5.58) AND(O<=15.0)THEN 1520
290 IF I1<1.2 AND (O<=15.0) THEN 1540
295 IF(I1>5.58 AND I1<=11.92) AND (O<=15.0)THEN 1560
300 IF(I1>=1.9 AND I1<=11.92)AND(O>15 AND O<=20) THEN 1560
305 IF(I1>11.92 AND I1<=15.93)AND(O>15 AND O<=20)THEN 1580
310 IF I1<1.2 AND (O>15 AND O<=20) THEN 1540
315 IF(I1>=2.89 AND I1<=15.93) AND (O>20) THEN 1580
320 IF I1<2.89 AND (O>20) THEN 1540
325 IF I1>15.93 THEN 1600
330 IF(I1>11.92 AND I1<=15.93)AND(O<=15) THEN 1580
335 IF(F1>=0.777 AND F1<=8.46) AND Q<=7.5 THEN 1620
340 IF F1<0.777 AND Q<=7.5 THEN 1640
345 IF(F1>8.46 AND F1<=18.66) AND Q<=7.5 THEN 1660
350 IF F1>18.66 AND Q<=7.5 THEN 1680
355 IF(F1>=0.93 AND F1<=9.94)AND(Q>7.5 AND Q<15) THEN 1700
360 IF(F1>9.94 AND F1<=18.9)AND(Q>7.5 AND Q<15) THEN 1720
365 IF F1>18.9 AND(Q>7.5 AND Q<15) THEN 1680
370 IF F1<0.93 AND(Q>7.5 AND Q<15) THEN 1640
375 IF(F1>=1.38 AND F1<=9.07)AND(Q>=15) THEN 1740
380 IF F1<1.38 AND Q>=15 THEN 1640
385 IF(F1>9.07 AND F1<=18.06)AND(Q>=15) THEN 1760
390 IF F1>18.06 AND Q>=15.0 THEN 1680
395 IF(G1>=0.78 AND G1<=2.0) AND P>25 THEN 1780
400 IF G1<0.78 AND P>25 THEN 1800
405 IF(G1>2.0 AND G1<=30.22) AND P>25 THEN 1840
410 IF(G1>=0.57 AND G1<=3.59) AND P<=25 THEN 1820
415 IF G1<0.57 AND P<=25 THEN 1800
420 IF(G1>3.59 AND G1<=30.22) AND P<=25 THEN 1840
425 IF G1>30.22 THEN 1860
430 IF(H1>=0.54 AND H1<=0.93)AND(R<=10)AND(Q<15) THEN 1880
435 IF(H1<0.54) AND(R<=10) AND(Q<15) THEN 1900
440 IF(H1>0.93 AND H1<=29.91) AND(R<=10)AND(Q<15)THEN 1960
445 IF(H1>=0.61 AND H1<=1.0)AND(R>10)AND(Q<15) THEN 1920
450 IF(H1<0.61) AND(R>10) AND(Q<15) THEN 1900
455 IF(H1>1.0 AND H1<=29.91)AND(R>10)AND(Q<15)THEN 1960
460 IF(H1>=0.67 AND H1<=1.07)AND(Q>15) THEN 1940
465 IF(H1<0.67) AND(Q>15) THEN 1900
470 IF(H1>1.07 AND H1<=29.91) AND Q>15 THEN 1960

```

```
475 IF H1>29.91 THEN 1990
480 IF (X1>=0.35 AND K1<=1.01)AND(R<10)AND(O<20)THEN 2000
485 IF (X1<0.35) AND (R<10) AND (O<20) THEN 2020
490 IF (X1>1.01 AND K1<=17.33)AND(R<10)AND(O<20)THEN 2040
495 IF (X1>=0.38 AND K1<=1.01)AND(R>=10)AND(O<20)THEN 2060
500 IF (X1<0.33) AND(R>=10) AND (O<20) THEN 2020
505 IF (X1>1.01 AND K1<=17.33)AND(R>=10)AND(O<20)THEN 2040
510 IF (X1>=0.263 AND K1<=1.01) AND(O>=20) THEN 2080
515 IF (K1<0.263) AND (O>=20) THEN 2020
520 IF (X1>1.01 AND K1<=17.33) AND(O>=20) THEN 2040
525 IF K1>17.33 THEN 2100
530 IF (L1>=1.29 AND L1<=23.45) AND R<10 AND P<25 THEN 2120
535 IF (L1<1.29) AND R<10 AND P<25 THEN 2140
540 IF (L1>23.45) AND R<10 AND P<25 THEN 2160
545 IF (L1>=1.15 AND L1<=26.97) AND R>=10 AND P<25 THEN 2180
550 IF (L1<1.15) AND R>=10 AND P<25 THEN 2140
555 IF (L1>26.97) AND R>=10 AND P<25 THEN 2160
560 IF (L1>=0.93 AND L1<=23.71) AND P>=25 THEN 2200
565 IF (L1<0.93) AND P>=25 THEN 2140
570 IF (L1>23.71) AND (P>=25) THEN 2160
575 IF (M1>=0.64 AND M1<=19.33) AND R<10 THEN 2220
580 IF M1<0.64 AND R<10 THEN 2240
585 IF (M1>19.33 AND M1<=42.8) AND R<10 THEN 2260
590 IF (M1>42.8) AND R<10 THEN 2280
595 IF (M1>=0.79 AND M1<=17.11) AND R>=10 THEN 2300
600 IF (M1<0.79) AND R>=10 THEN 2240
605 IF (M1>17.11 AND M1<=42.62) AND R>=10 THEN 2320
610 IF (M1>42.62) AND R>=10 THEN 2280
615 PRINT "LA MUESTRA";X"CONTIENE:"
620 PRINT "SI02","AL203","CAO","MGO","FE203"
625 PRINT N,O,P,Q,R
630 PRINT "NA20","K20","MN","MO","PB"
635 PRINT S,T,U,V,W
640 PRINT "AG","ZN","CU"
645 PRINT Y,A2,B2
650 GO TO 15
655 REM "N=CONCENTRACION DE SI02"
660 REM "O=CONCENTRACION DE AL203"
665 T-REM "P=CONCENTRACION DE CAO"
670 REM "Q=CONCENTRACION DE MGO"
675 REM "R=CONCENTRACION DE FE203"
680 REM "S=CONCENTRACION DE NA20"
685 REM "T=CONCENTRACION DE K20"
690 REM "U=CONCENTRACION DE MN"
695 REM "V=CONCENTRACION DE MO"
700 REM "W=CONCENTRACION DE PB"
705 REM "Y=CONCENTRACION DE AG"
710 REM "A2=CONCENTRACION DE ZNZ"
715 REM "B2=CONCENTRACION DE CU"
```

```
1000 LET R=-17.5231+(2.66453*E1)
1010 GO TO 120
1020 LET R=-0.2
1030 GO TO 120
1040 LET R=+15.0
1050 GO TO 120
1060 LET P=0.659813*(C1+1.06569)
1070 GO TO 135
1080 LET P=-1.0
1090 GO TO 135
1100 LET P=+77.6
1110 GO TO 135
1120 LET T=5.74900E-02*(J1+1.52049)
1130 GO TO 150
1140 LET T=-0.1
1150 GO TO 150
1160 LET T=+5.0
1170 GO TO 150
1180 LET Q=9.92961E-03*(D1+1.708)
1190 GO TO 195
1200 LET Q=-0.1
1210 GO TO 195
1220 LET Q=4.30620E-02*(D1+1.39971)
1230 GO TO 195
1240 LET Q=-0.1
1250 GO TO 195
1260 LET Q=4.85913E-02*(D1+1.41517)
1270 GO TO 195
1280 LET Q=-0.1
1290 GO TO 195
1300 LET Q=+34.0
1310 GO TO 195
1320 LET O=2.97352*(B1+1.35592)
1330 GO TO 240
1340 LET O=-0.2
1350 GO TO 240
1360 LET O=2.59576*(B1+1.34266)
1370 GO TO 240
1380 LET O=+25.5
1390 GO TO 240
1400 LET O=1.58887*(B1+1.57494)
1410 GO TO 240
1420 LET N=1.62505*(A1+1.37576)
1430 GO TO 285
1440 LET N=-1.0
1450 GO TO 285
1460 LET N=2.49066*(A1+1.29220)
1470 GO TO 285
1480 LET N=1.62199*(A1+1.44744)
1490 GO TO 285
```

1500 LET N=+85.0
1510 GO TO 285
1520 LET S=0.403883*(I1+1.1625)
1530 GO TO 335
1540 LET S=-0.5
1550 GO TO 335
1560 LET S=0.197464*(I1+1.43963)
1570 GO TO 335
1580 LET S=8.25362E-02*(I1+1.69464)
1590 GO TO 335
1600 LET S=+9.0
1610 GO TO 335
1620 LET U=6.58019E-03*(F1+2.39087)
1630 GO TO 395
1640 LET U=-0.0036
1650 GO TO 395
1660 LET U=1.15375E-03*(F1+3.12997)
1670 GO TO 395
1680 LET U=+10.98
1690 GO TO 395
1700 LET U=4.19955E-03*(F1+2.38951)
1710 GO TO 395
1720 LET U=1.32919E-04*(F1+3.85173)
1730 GO TO 395
1740 LET U=1.32304E-03*(F1+3.08226)
1750 GO TO 395
1760 LET U=3.33633E-04*(F1+3.59418)
1770 GO TO 395
1780 LET V=1.26874E-02*(G1+5.17879)
1790 GO TO 430
1800 LET V=-0.0036
1810 GO TO 430
1820 LET V=1.73111E-02*(G1+2.77816)
1830 GO TO 3-430
1840 LET V=6.89271E-02*(G1+1.48761)
1850 GO TO 430
1860 LET V=+10.98
1870 GO TO 430
1880 LET W=0.144554*(H1+4.8148)
1890 GO TO 480
1900 LET W=-0.0077
1910 GO TO 480
1920 LET W=0.123529*(H1+5.70756)
1930 GO TO 480
1940 LET W=7.68405E-02*(H1+5.74594)
1950 GO TO 480
1960 LET W=0.140804*(H1+1.50634)
1970 GO TO 480
1980 LET W=+23.54
1990 GO TO 480


```
2000 LET Y=1.53400E-02*(K1+3.74178)
2010 GO TO 530
2020 LET Y=-0.0003
2030 GO TO 530
2040 LET Y=1.12181E-02*(K1+1.36394)
2050 GO TO 530
2060 LET Y=1.21158E-02*(K1+3.9017)
2070 GO TO 530
2080 LET Y=1.17365E-02*(K1+2.79466)
2090 GO TO 530
2100 LET Y=+0.5491
2110 GO TO 530
2120 LET A2=3.69117E-03*(L1+2.59593)
2130 GO TO 575
2140 LET A2=-0.0072
2150 GO TO 575
2160 LET A2=+21.969
2170 GO TO 575
2180 LET A2=5.0625E-03*(L1+2.54212)
2190 GO TO 575
2200 LET A2=8.44601E-03*(L1+2.34232)
2210 GO TO 575
2220 LET B2=1.35336E-02*(M1+1.44013)
2230 GO TO 615
2240 LET B2=-0.0072
2250 GO TO 615
2260 LET B2=6.85402E-06*(M1+3.98763)
2270 GO TO 615
2280 LET B2=+21.969
2290 GO TO 615
2300 LET B2=1.03611E-02*(M1+1.58374)
2310 GO TO 615
2320 LET B2=4.81624E-05*(M1+3.47248)
2330 GO TO 615
2340 END
```

C A P I T U L O V

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Actualmente en nuestros días, el hombre está realizando esfuerzos continuos para elevar sus formas de vivir. Esto implica la demanda constante de mejores y mejores productos. La vida puede resultar menos problemática si se cuenta con instrumentos sofisticados, automatizados y confiables.

El enorme complejo de vida alcanzado, exige un nivel de calidad elevado y una sencillez de los aparatos que el hombre utiliza para adaptar la naturaleza a sus necesidades; en consecuencia la industria, los institutos de investigación, etc, necesitan mejorar los métodos de control de sus materias primas, de sus métodos de producción y de sus productos terminados.

Para mejorar los métodos de control, son necesarios procedimientos más rápidos y más confiables de análisis químico; por otro lado el número total de análisis de control de una planta para la verificación de la calidad de las materias primas, muestra una tendencia mayor y los métodos tradicionales manuales ya no pueden cumplir esas exigencias. Por lo tanto, resulta evidente que se busquen métodos de análisis instrumentales automatizados y que por las razones expuestas arriba, se abandona cada vez más la forma manual de trabajar, además de que su empleo resulta más económico a corto plazo.

Frecuentemente se requieren análisis químicos de materiales en los que se demanda la concentración de practicamente todos los-

elementos presentes, entre límites muy amplios y variables. Los rangos de concentración y exactitud que hace unos años eran aceptados, resulta ya insuficiente en nuestros días; anteriormente se consideraba el 0.01% como un alto grado de sensibilidad, mientras que en la actualidad la demanda de partes por millón se puede considerar normal y los alcances en partes por billón empiezan yá a ser requeridos.

El método espectroquímico expuesto en este estudio satisface muchas de las demandas arriba mencionadas, probablemente tenga un costo relativamente alto, pero tiene la enorme ventaja de poder realizar un gran número de análisis en un mínimo de tiempo y con un mínimo de personal de operación.

La preferencia hacia un método u otro depende de las aplicaciones específicas que se requieran; en nuestro caso particular, nos avocamos a la selección de esta técnica analítica para el análisis de rocas geoquímicas, tomando en cuenta algunos factores, a saber:

- a) La naturaleza de la sustancia por analizar.
- b) Mineralogía.
- c) Componentes.
- d) Concentración de componentes.
- e) Exactitud de análisis.
- f) Rangos de concentración.

- g) Costo.
 - h) Preparación de la muestra.
 - i) Tiempo de análisis.
 - j) Métodos de excitación.
 - k) Elementos a analizar.
 - l) Interferencias.
 - m) Efectos interelementales.
 - n) Métodos de medición.
- Etc.

Pudieéndose concretar que el procedimiento empleado para el análisis de estas rocas, resultó altamente satisfactorio, - pues el método es muy sensible y más rápido que cualquier otro procedimiento de análisis químico instrumental.

C A P I T U L O V I

BIBLIOGRAFIA

1.- METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS.

HOBART H. WILLARD.

2.- PRACTICAL SPECTROSCOPY.

G.R. HARRISON, R.C. LORD, J.R. LOOFBOUROW.

Prentice-Hall Inc. Engelwood Cliffs-1955.

3.- METHODS FOR EMISSION SPECTROCHEMICAL ANALYSIS.

A. S. T. M.

1916, Race St., Philadelphia 3, Pa. (4 rd ed. 1964)

4.- LA SPECTROGRAPHIE D'EMISSION.

P. MICHEL.

Collection Armand Colin- Paris- 1953.

5.- SPECTROCHEMICAL PROCEDURES.

C.E. HARVEY.

A. R. L. Glendale, Calif.- 1950

6.- METAL SPECTROSCOPY.

F. TWYMAN.

Griffin-London-1961.

7.- PRACTICAL APPLICATIONS OF SPECTRUM ANALYSIS.

H. DINGLE.

Chapman And Hall- 1950.

8.- SPECTROSCOPY IN THE METALLURGICAL INDUSTRY .

(BUXTON SYMPOSIUM JULY 1962)

L. BOVEY.

Hilger and Watts Ltd., London .

- 9.- SYMPOSIUM ON SPECTROCHEMICAL ANALYSIS FOR TRACE ELEMENTS.
A.S.T.M. (Special Technical Publication No.221)
- 0.- LIMITATIONS OF DETECTION IN SPECTROCHEMICAL ANALYSIS.
HILGER AND WATTS, LONDON-1964.
- 1.- WAVELENGTH TABLES FOR SPECTRUM ANALYSIS.
F.TWYMAN, D.M. SMITH.
Hilgr- London-1931.
- 2.- ATLAS OF ANALYSIS LINES.
HALINA J.AFFE .
Hilgr-And Watts Ltd.- London.
- 3.- SPECTROCHIMICA ACTA .
PERGAMON PRESS.
London-NewYork - Oxford-Paris.
- 4.- METHODS FOR EMISSION ESPECHEMICAL ANALYSIS.
A.S.T.M. Commitee E-2 (1957).
- 5.- H.P.BASIC.
HEWLETT PACKARD .
- 6.- PROGRAMACION FORTRAN IV.
DANIEL McCracken.
- 7.- THYRATRONIC MAJOR SOURCE UNIT.
PHILIPS.