

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Análisis de aceros por espectrometría de emisión : empleo  
del haz reflejado como patrón interno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Aurora Gómez Coedo**

Madrid, 2015

6017

**UNIVERSIDAD DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355419

**ANALISIS DE ACEROS  
POR ESPECTROMETRIA DE EMISION**

Empleo del "haz reflejado" como patrón interno

623589346

i 34988300

**MEMORIA**

que para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta

**AURORA GOMEZ COEDO**

**Madrid, Marzo de 1969**

I N D I C E  
=====

	<u>Págs</u>
RESUMEN . . . . .	1

PARTE I

1 - INTRODUCCION. . . . .	5
2 - CONSIDERACIONES PREVIAS . . . . .	7
2.1 - Muestras patrones . . . . .	7
2.2 - Justificación de la elección de los materia- les ensayados. . . . .	8
2.3 - Comprobación de la homogeneidad . . . . .	8
2.4 - Revisión bibliográfica . . . . .	11

PARTE II

3 - EQUIPO UTILIZADO	
3.1 - Generador . . . . .	18
3.2 - Espectrómetro . . . . .	20
3.3 - Sistema de medida . . . . .	27
3.4 - Funcionamiento general . . . . .	32
3.5 - Calibrado . . . . .	34
3.6 - Reproducibilidad de las lecturas. . . . .	35
4 - CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO	
4.1 - Parámetros eléctricos . . . . .	37
4.2 - Tiempo de preencendido . . . . .	37
4.3 - Tiempo de preintegración. . . . .	37
4.4 - Tiempo de integración . . . . .	38

PARTE III

5 - ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE EL EMPLEO DEL HIERRO COMO PATRON INTERNO  
Y EL METODO PROPUESTO (PATRON INTERNO FR) PARA LOS DISTINTOS ELE -

MENTOS ENSAYADOS

	<u>Págs.</u>
5.1 - <u>Carbono</u> . . . . .	45
5.1.1 - Dominio de concentraciones . . . . .	45
5.1.2 - Curvas de calibrado . . . . .	45
5.1.3 - Interferencias . . . . .	49
5.1.4 - Conclusiones . . . . .	49
5.1.5 - Estudio estadístico . . . . .	50
5.2 - <u>Azufre</u> . . . . .	52
5.3 - <u>Silicio</u> . . . . .	54
5.4 - <u>Fósforo</u> . . . . .	70
5.5 - <u>Manganeso</u> . . . . .	78
5.6 - <u>Níquel</u> . . . . .	86
5.7 - <u>Cromo</u> . . . . .	96
5.8 - <u>Molibdeno</u> . . . . .	105
5.9 - <u>Vanadio</u> . . . . .	111
5.10- <u>Volframio</u> . . . . .	115
5.11- <u>Estaño</u> . . . . .	121
5.12- <u>Cobre</u> . . . . .	125
5.13- <u>Cobalto</u> . . . . .	129
5.14- <u>Arsénico</u> . . . . .	138
5.15- <u>Aluminio</u> . . . . .	141
5.16- <u>Titanio</u> . . . . .	146
5.17- <u>Niobio</u> . . . . .	149
5.18- <u>Plomo</u> . . . . .	152

PARTE IV

Págs

6 - CUADRO DE COMPOSICIONES Y RESULTADOS DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS . . . . .	156	
7 - DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES FINALES. . . . .	161	
A P E N D I C E I		
8 - INTERFERENCIA ESPECTRAL DEL W SOBRE EL P. . . . .	166	
A P E N D I C E II		
9 - ESTADO ESTRUCTURAL Y SU REPERCUSION SOBRE LOS RESULTADOS CUANTOMETRICOS . . . . .	170	
A P E N D I C E III		
10 - TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS . . . . .	181	
10.1 - Determinación de Mn, Ni, Cr, Mo, Co, V, Cu y Si en aceros, por absorción atómica. . . . .	182	
10.2 - Fundamento . . . . .	182	
10.3 - Ensayos previos . . . . .	183	
10.4 - Técnica de trabajo . . . . .	187	
10.5 - Obtención de los resultados. . . . .	191	
10.6 - Gráficas de calibrado . . . . .	192	
B I B L I O G R A F I A . . . . .		200

## RESUMEN

En esta Memoria se describen los estudios realizados al objeto de lograr una simplificación de los sistemas habitualmente seguidos, para el análisis de las aleaciones base hierro, mediante la técnica de espectrometría de emisión.

Las dificultades propias de los métodos habituales, se pueden resumir en las siguientes:

- a) Hacer uso de diferentes líneas del elemento base como patrones internos (según la región espectral y dominio de concentraciones del elemento a determinar).
- b) Utilizar diversas gráficas de calibrado para cada elemento, de pendientes del tipo de aleaciones objeto de análisis.
- c) Realizar una serie de correcciones matemáticas, basadas en el empleo de la relación existente entre la suma de las concentraciones del resto de los elementos presentes en el material a analizar y la del elemento objeto de estudio, para establecer las gráficas de calibrado.

La simplicidad lograda mediante el método que se detalla, evita las dificultades antes apuntadas, permitiendo:

- a) Hacer uso de una sola unidad integradora para regular el tiempo de exposición. El fototubo correspondiente a esta unidad, situado en una posición fija en el interior del espectrómetro, recoge durante el período de integración la luz reflejada por la red de difracción con un determinado ángulo (haz reflejado).

- b) Utilizar una, o a lo sumo dos, gráficas de calibrado por elemento, para cubrir una amplia variedad de aleaciones base hierro.
- c) Evitar el uso de las mencionadas correcciones matemáticas, que obligan a conocer previamente la concentración del resto de los elementos presentes, para la determinación de cada uno de ellos.

Esto ha permitido acelerar la labor de clasificación y análisis de diferentes calidades de aceros, que, convenientemente contrastadas, van a ser utilizadas como muestras tipo. Labor que, bajo la coordinación del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, se está desarrollando actualmente.

La Memoria consta de cuatro partes:

La primera parte comprende una introducción, junto con una serie de consideraciones previas y un estudio bibliográfico de los trabajos que, sobre este tipo de materiales, han sido realizados mediante el empleo de los equipos denominados de "lectura directa".

La segunda parte comprende un estudio detallado del equipo utilizado, así como las condiciones de trabajo generalmente empleadas en la ejecución de los ensayos.

En la tercera parte se detalla, para cada uno de los elementos programados, su comportamiento espectral, las condiciones de trabajo adoptadas, así como las conclusiones, tablas y gráficas establecidas.

Finalmente, en la cuarta parte, se recogen las conclusiones generales, así como los cuadros de composiciones y resultados de las muestras objeto de estudio, y los apéndices I, II y III, en los que se resumen los estudios suplementarios que fueron necesarios realizar.

PARTE I

INTRODUCCION

Consideraciones previas

## 1 - INTRODUCCION

La rapidez requerida en la obtención de los resultados analíticos, así como la precisión exigida en los mismos, cuando se trata de controlar un determinado proceso de fabricación o de comprobar la composición de los productos finalmente obtenidos, han hecho que los métodos basados en la técnica espectroquímica hayan tenido una rápida difusión en las industrias metalúrgicas. Si a ello se une el reducido número de personas exigido para su realización, su carácter prácticamente no destructivo y su gran sensibilidad, precisión y generalidad, se explica la amplia aceptación que tienen los equipos comúnmente denominados de "lectura directa", en la moderna industria, pese a lo elevado de su coste inicial, ya que su amortización se verifica en un corto período de tiempo.

Su limitación reside en la necesidad de disponer de muestras tipo que permitan establecer las curvas de calibrado sobre las que basar los análisis posteriores que se verifiquen. El no existir comercializadas toda la variedad de muestras requeridas para el contraste de los materiales que llegan a un laboratorio metalúrgico de carácter general, como el del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, ha hecho que sea la selección y contraste de una serie de materiales, que en su día puedan ser empleados como patrones, la dirección hacia donde se ha enfocado la inquietud del presente trabajo.

Por otro lado, los sistemas en uso para el análisis de aleaciones base hierro, por vía espectral, precisan por lo general de la utilización de varias líneas del espectro del hierro como patrones internos. Además, el número de elementos que se exige determinar es cada vez más elevado, debido, por un lado, a la diversa procedencia y calidad de la chatarra empleada en la fabricación de aceros y, por otro, a la gran

variedad de aleaciones que se fabrican. Todo ello da lugar, en muchos casos, a que la capacidad normal de un equipo de "lectura directa" se vea superada en cuanto al número de elementos determinables. De ahí la gran utilidad de toda labor realizada a fin de limitar en lo posible el número de patrones internos requeridos.

Esta situación hizo se pensara en estudiar las posibilidades que presenta el empleo del "haz reflejado" como sistema general para controlar los tiempos de integración, cuando se aplica al análisis de este tipo de aleaciones.

A lo largo de esta Memoria se describen comparativamente los ensayos realizados con los dos sistemas de control del tiempo de integración ya mencionados ("Fe" y "haz reflejado").

Se complementa este estudio realizado por espectrometría de emisión, con la exposición de una serie de métodos basados en la moderna técnica de absorción atómica, métodos que ha sido necesario desarrollar para completar el contraste de las muestras empleadas, ya que los datos obtenidos mediante las técnicas clásicas (colorimetría, volumetría, gravimetría, etc.), no siempre concordaban con la exactitud requerida.

Finalmente, estos materiales, comprobada previamente su homogeneidad, han sido distribuidos entre diferentes industrias poseedoras de equipos de "lectura directa" y de fluorescencia de rayos X, para verificar su análisis en una labor coordinada por el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

El cuadro de resultados obtenidos se incluye en la Parte IV, capítulo 7.

## 2 - CONSIDERACIONES PREVIAS

Los principios teóricos e instrumentales de la espectroscopía de emisión, dada su gran difusión y su amplia aplicación, son base de numerosos tratados, existiendo sobre este tema una amplia y completísima bibliografía, pudiendo servir como ejemplo las citas que se dan con los números del 40 al 50.

### 2.1 - Muestras patrones

Dado el carácter comparativo de la técnica espectroquímica, se concibe fácilmente el papel importantísimo que juegan las muestras patrones y las exigencias que deben cumplir.

Para que una muestra pueda ser considerada como patrón, es absolutamente necesario que sea perfectamente homogénea y que su composición esté contrastada por otras técnicas analíticas. Deben poseer características, tanto físicas como químicas, lo más semejantes posible a las de los materiales que se van a ensayar. Por ello, debido a la gran variedad de aleaciones que se producen hoy día, la dificultad que presenta disponer de tan variado número de muestras, es prácticamente insoslayable.

Siendo la labor de selección y contraste de un gran número de aleaciones base hierro, lo que ha dado lugar a la presente Memoria, se han tratado de superar las dificultades antes expuestas, para poder proporcionar a la industria nacional un número de estas aleaciones, perfectamente contrastadas, para ser utilizadas en su día como muestras tipo.

### 2.2 - Justificación de la elección de los materiales ensayados

Dada la amplitud que se ha querido dar a los métodos que se

proponen, para poder así satisfacer las distintas necesidades analíticas planteadas en un laboratorio, se hizo necesario ensayar la mayor parte de las variedades de aceros de fabricación nacional, los cuales se detallan en las tablas adjuntas.

Todos estos materiales, junto con algunos especiales que se pueden catalogar como no comunes (a los cuales hubo que recurrir para explicar ciertos puntos que era difícil poner de manifiesto con los inicialmente ensayados), los cuales se mencionan en los apartados correspondientes (Parte III), han sido ensayados para todos y cada uno de los elementos estudiados. Sin embargo, solamente se incluyen en los capítulos respectivos, aquellos más característicos y los que presentan alguna anomalía o comportamiento de interés, omitiendo mencionar la totalidad a fin de evitar un número excesivo de datos que podrían causar confusión, sin aportar ninguna conclusión interesante.

En el cuadro final de composiciones, se comparan los porcentajes medios de diversos elementos de las muestras ensayadas (calculados a partir de los resultados obtenidos por diez laboratorios distintos, mediante el empleo de diversas técnicas), con los obtenidos mediante el empleo del método propuesto.

### 2.3 - Comprobación de la homogeneidad

Como fase previa a todos los ensayos, se ha hecho un contraste de la homogeneidad de todos los materiales que se iban a estudiar. De cada barra de acero seleccionado, se obtuvo una

TIPOS DE ACERO	DENOMINACION	DENOMINACION ASIGNADA
De gran resistencia	( F-122 (DTA)	f - 1
	( F-127 (Elastic)	" - 2
	( F-123 (TSD)	" - 3
	( F-124 (EG)	" - 49
	( F-125	" - 6
	( F-128	" - 56
	( F-222 (ACROM) ( CMF) ( SM-75)	" - 5 " - 6 " - 7
De cementación	( F-111 (C-15)	" - 57
	( F-151 (C-10)	" - 11
	( F-153 (HSL)	" - 9
	( F-154 (CNC)	" - 24
	( F-155 (ACROM-2)	" - 10
	( F-156 (Elastic-2)	" - 8
	( F-158 ( F-159 (111) ( F-432	" - 41 " - 78 " - 25
De nitruración	( F-174 (CAN)	" - 26
De gran elasticidad	( F-143 (MCV)	" - 79
	( F-144 (ME-3)	" - 205
	( F-145 (ME-1)	" - 12
	( MNT)	" - 22
De fácil mecanización	( F-211 (ALS)	" - 54
	( F-212 (ALSP)	" - 59
Al carbono	( F-111 (C-15)	" - 57
	( F-112 (C-25)	" - 14
	( F-113 (C-35)	" - 43
	( F-114 (C-45)	" - 15
	( F-115 (C-55)	" - 58
	( F-151 (C-10)	" - 11

TIPOS DE ACERO	DENOMINACION	DENOMINACION ASIGNADA
Rápidos	( F-552 (Superbono)	6 - 31
	( F-553 (EXCELSO)	" - 30
	( F-554 (XKW)	" - 53
	( Molicort)	" - 32
De corte no rápido	( F-533 (Perfor)	" - 44
	( Fiber)	" - 50
	( TUNS)	" - 40
Indeformables	( F-521 (FC)	" - 33
	( F-522 (CTM)	" - 16
	( F-523 (CB)	" - 17
	( 5A1)	" - 34
De choque y corte en frío	( F-524 (BN)	" - 45
	( F-525 (BT1)	" - 35
De choque y corte en caliente	( F-526 (KLT)	" - 36
	( F-527 (CAB)	" - 37
	( F-528 (EST)	" - 47
	( 5B3)	" - 48
Al carbono	( F-512 (R)	" - 29
	( F-513 (T)	" - 13
	( F-514 (TD)	" - 18
	( F-515 (DS)	" - 20
	( F-516 (D)	" - 27
	( DSV)	" - 21
Inoxidables	( F-312 (INOX)	" - 52
	( F-313 (17CN)	" - 39
	( F-314 (LCH)	" - 28
	( IM)	" - 38
Resistentes a altas temperaturas	( F-322 (VSC)	" - 46

serie de 20 probetas con unas dimensiones comprendidas entre 25 a 40 mm de diámetro, y de 5 a 30 mm de altura. Cada una de las probetas de estas series fueron excitadas sucesiva y correlativamente, sin variar ninguno de los parámetros establecidos inicialmente, y realizando tres descargas en cada una de ellas. A la vista de las lecturas y de las dispersiones obtenidas, fueron rechazadas y sustituidas aquellas probetas que presentaban anomalías en su comportamiento.

Así pues, todas las muestras seleccionadas presentan valores totalmente concordantes, pudiendo atribuirse las dispersiones observadas, a errores propios del método, los cuales se establecen en los capítulos correspondientes a los distintos elementos (Parte III).

Finalmente y para ver la posible influencia estructural, se han seleccionado una serie de muestras, representativas de la totalidad de los materiales ensayados, y se han sometido a los tratamientos térmicos adecuados, con vistas a considerar su posterior comportamiento espectral. Los datos correspondientes a estos ensayos se detallan en el apéndice II.

#### 2.4 - Revisión bibliográfica

Desde la aparición en el mercado de los primeros equipos de "lectura directa", han sido muy numerosos los trabajos que sobre el tema se han presentado. En dichos trabajos se trata de superar los clásicos problemas que se presentan en el análisis espectral de emisión, contando ahora con la enorme ventaja que ofrecen estos modernos equipos.

Las anomalías más comúnmente observadas se atribuyen, por una parte, al diferente estado estructural entre las muestras objeto de estudio y las empleadas para el calibrado del equipo, y, por otro, a la diferencia de composición (cualitativa y cuantitativa) existente entre las muestras patrones y las muestras problema.

En 1.961 aparece un trabajo de Laffolie (1), en que realiza el análisis de aceros inoxidables mediante un equipo de "lectura directa", empleando varios canales para el cromo y realizando las curvas de calibrado con una única muestra para fijar el límite superior de la curva, dejando fijo y preestablecido el límite más bajo.

En los años 1.962 y 63 destacan los siguientes trabajos:

Borbat (2), junto con Trenert y Kruta, publican un trabajo en el que describen la determinación de cromo y níquel en aceros inoxidables, mediante el empleo de chispa condensada, dando como precisión los siguientes límites:

Cr  $\pm$  1,5 %

Ni  $\pm$  2,66 %

Baudin (3), describe un método en el que, para evitar las interferencias estructurales, pone en solución la muestra, utiliza Ge como patrón interno y, para eliminar las interferencias entre los distintos componentes, emplea separaciones mediante resinas cambiadoras.

Brucele (4), pone de manifiesto la influencia que la estructura metalográfica tiene en los resultados obtenidos. Emplea diferentes condiciones de excitación, pero no logra compensar estas influencias.

Muller (5), expone la precisión del método de cálculo de análisis espectral para varias concentraciones del elemento base. Conociendo los factores de corrección necesarios, se puede pasar de la concentración relativa de una impureza a su composición absoluta, ya que ésta depende del elemento principal. Presenta el ejemplo de análisis de aceros al W, mediante el empleo de aceros bajamente aleados.

Benussi (6), trata del análisis de aceros conteniendo Cr, V y W, en altas concentraciones, pero no consigue eliminar totalmente las interferencias existentes a pesar de variar las condiciones de excitación

Dickens (7 y 8), empleando un equipo con prisma de fluorita (modelo Polivac Hilger), realiza la determinación de varios elementos en aceros. Primero trabaja con un voltaje medio y luego con chispa de alto voltaje, reduciendo así el número de curvas de calibrado.

Diehl (9), determina Ni, Cr, V, Ti, Mn, W, Al, Si, Cu, Mo y Co, en aceros aleados, eliminando algunas interferencias mediante un cambio de polaridad, pero requiere el empleo de varios patrones internos.

Eckhard (10), trata del análisis de C, Si, P y S, en aceros, estudiando la influencia que tiene la composición de la muestra y el tipo de descarga en la determinación de estos cuatro elementos.

Giovano (11), describe la determinación de C y P, en aceros, empleando descargas de alto voltaje. Combinando dos tipos diferentes de descarga de baja y alta tensión, abarca también la determinación de C, Si, Mn, P, Cu, Ni, Cr, Al y Sn, pero solo hace aplicación del método al caso limitado de aceros de baja aleación.

Jannakoudis (12), realiza la determinación de diez elementos en

distintas variedades de aceros, con un error de, aproximadamente,  $\pm 2\%$ , empleando un equipo de prisma, concretamente el modelo Polivac, Hilger.

Morello (13), utiliza un equipo de "lectura directa" con diez canales y treinta posibles líneas analíticas, para la determinación de Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V y Cu, y el alto voltaje para eliminar la influencia de la historia metalúrgica, excepto para contenidos en Ni superiores al  $4\%$ , para los que obtiene mejores resultados con descarga de alto voltaje. Pero en su estudio no aborda elementos tan importantes como el C, P y S.

Skinner (14), realiza el análisis de control de aceros con un espectrómetro de vacío, mediante el empleo de dos patrones internos y un sistema óptico de dos prismas de fluorita, para conseguir la adecuada separación entre las rayas analíticas empleadas.

Woodruff (15), da los resultados obtenidos mediante equipos de "lectura directa", de cinco laboratorios, para el control de aceros, mostrando que, excepto para Si y Nb, los resultados son tan precisos como los químicos.

A partir de 1.964 existe una amplia bibliografía en la que cada autor trata sobre casos particulares, pudiendo destacar los siguientes:

Carusi (16), aborda el estudio de la influencia que tiene el azufre en la determinación del manganeso, usando dos espectrómetros: Cuantometer y Quantovac. Las interferencias encontradas las resuelve mediante una serie de correcciones matemáticas aplicadas a los datos directamente obtenidos.

De Lippa (17), trata este mismo tema mejorando los resultados mediante un cambio de polaridad y el empleo de alto voltaje, pero concretándose solo en el caso de la determinación del Mn.

Nakhimovskaya (18), estudia los potenciales de ionización de las distintas líneas empleadas, llegando a la conclusión de que, cuando los potenciales del par de líneas empleadas son iguales, las interferencias afectan por igual a ambas y, por tanto, los resultados están menos sujetos a error, pero ello obliga a emplear diversas líneas como patrones internos y, en consecuencia, a limitar la capacidad real de un equipo.

Eckhard y Graune (19 y 20), realizan separadamente un estudio bastante completo del desarrollo de la espectrometría de vacío, en relación con el análisis de aceros, bajo un punto de vista de revisión bibliográfica y práctica excelente, pero sin dar normas concretas de trabajos.

Kidman (21), da detalles de algunos aspectos del empleo de un espectrómetro de vacío en el control de producción de aceros aleados, y ofrece las curvas de calibrado para níquel y cromo, limitándose solo al control de producción, según se indica.

Van Calker (22), hace un estudio de las condiciones de excitación para la determinación de C, S y P, en aceros, variando el tipo de descarga, así como el gas inerte, para comprobar su interacción, limitándose tan solo al estudio de los elementos mencionados.

Gaudnik (23), publica los resultados obtenidos en los primeros años de trabajo invertidos en el análisis de aceros altamente aleados, haciendo un estudio económico que justifica el coste de estos equipos.

Nemoto (24), trata de los errores en el análisis cuantométrico de hierro y acero.

Porta (25), da las curvas de trabajo para aceros y escorias, así como datos estadísticos de reproducibilidad y datos obtenidos con el uso prolongado de un mismo electrodo de plata, aportando facetas interesantes relativas al estudio económico del mantenimiento de estos equipos.

Répas (26), analiza impurezas en hierro y acero, mediante una preconcentración a base de eliminar el hierro y añadir indio como patrón interno, requiriendo el operar con la muestra puesta en solución.

Existen asimismo otros trabajos (27-35), en los que diversos autores se ocupan de problemas relacionados con este tema, bajo puntos de vista similares. Sin embargo, si bien en cada caso particular se han resuelto muchos de los inconvenientes apuntados, no se ha encontrado ningún trabajo en el que se haya solucionado el problema bajo un punto de vista general, encontrándose señalada en todos ellos la necesidad del empleo de distintas condiciones de excitación, de varios patrones internos y de diferentes gráficas de calibrado.

Por todo ello, al presente trabajo se le ha dado una orientación general, exponiéndose un método en el que, haciendo uno de unas determinadas condiciones de excitación, y del "haz reflejado" como patrón interno, se consigue ejecutar el análisis de materiales férricos de composiciones muy diversas, empleando, como máximo, una o dos curvas de calibrado por elemento.

PARTE II

EQUIPO UTILIZADO

Condiciones de trabajo

### 3 - EQUIPO UTILIZADO

El equipo de "lectura directa" empleado en el presente trabajo, está fabricado por la firma ARL. Se trata del Quantovac modelo 17500, dotado de un generador modelo 6900 y de una unidad de medida modelo 19000.

A continuación se detalla cada una de estas unidades fundamentales, en particular.

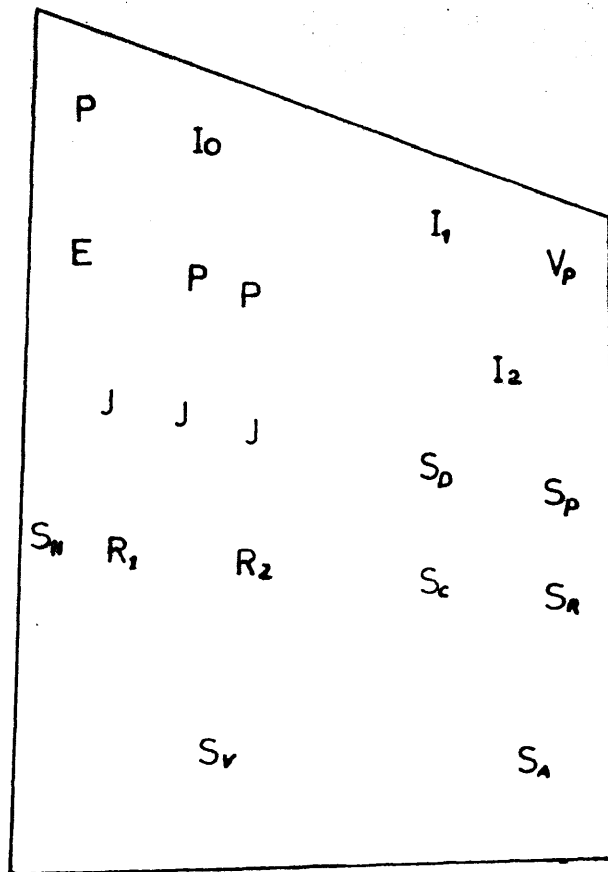
#### 3.1 - Generador modelo 6900

Se trata de un generador de arco y chispa, basado en la multif fuente de Hasler y Dietert. Posee sus mismas características y ha sido diseñado con vistas a su aplicación al análisis espectral de "lectura directa".

De una manera general cubre prácticamente todos los tipos de excitación empleados en espectroscopía de emisión, y engloba en un solo bloque las unidades siguientes:

Fuente de alta tensión, capaz de suministrar una tensión de puntas de hasta 18.000 voltios, con una frecuencia de 100 descargas/segundo. Su capacidad puede tener dos valores, 7.500 y 15.000 pF, y su inductancia es variable de forma escalonada, pudiendo adquirir los valores de 0, 50, 100 y 360  $\mu$ H.

Fuente de baja tensión, que permite operar con un voltaje entre 600 y 1000 voltios, siendo 50 el número de descargas/segundo. La capacidad es variable de forma escalonada entre 5 y 55  $\mu$ F, la resistencia entre 2,5 y 100  $\Omega$  y la inductancia entre 50 y 360  $\mu$ H.



$I_0$  Intensidad circ. primario

$S_D$  Selector descarga

arco =  
arco  $\neq$   
arco int.

$I_1$  Intensidad arco int.

$S_p$  Selector tensión puntas

$I_2$  Intensidad arco cont.

$S_c$  Selector capacidad BT

$V_p$  Tensión puntas

$S_R$  Selector resistencias

E Interruptor general

$S_A$  Selector autoinducción

P Pilotos

$S_v$  Conmutador alta y baja tensión

J Ajustes electrónicos

$R_1$  Regulador  $t^{\circ}$  de integración

$S_N$  Selecto capacidad HT

$R_2$  Regulador  $t^{\circ}$  pre-integración

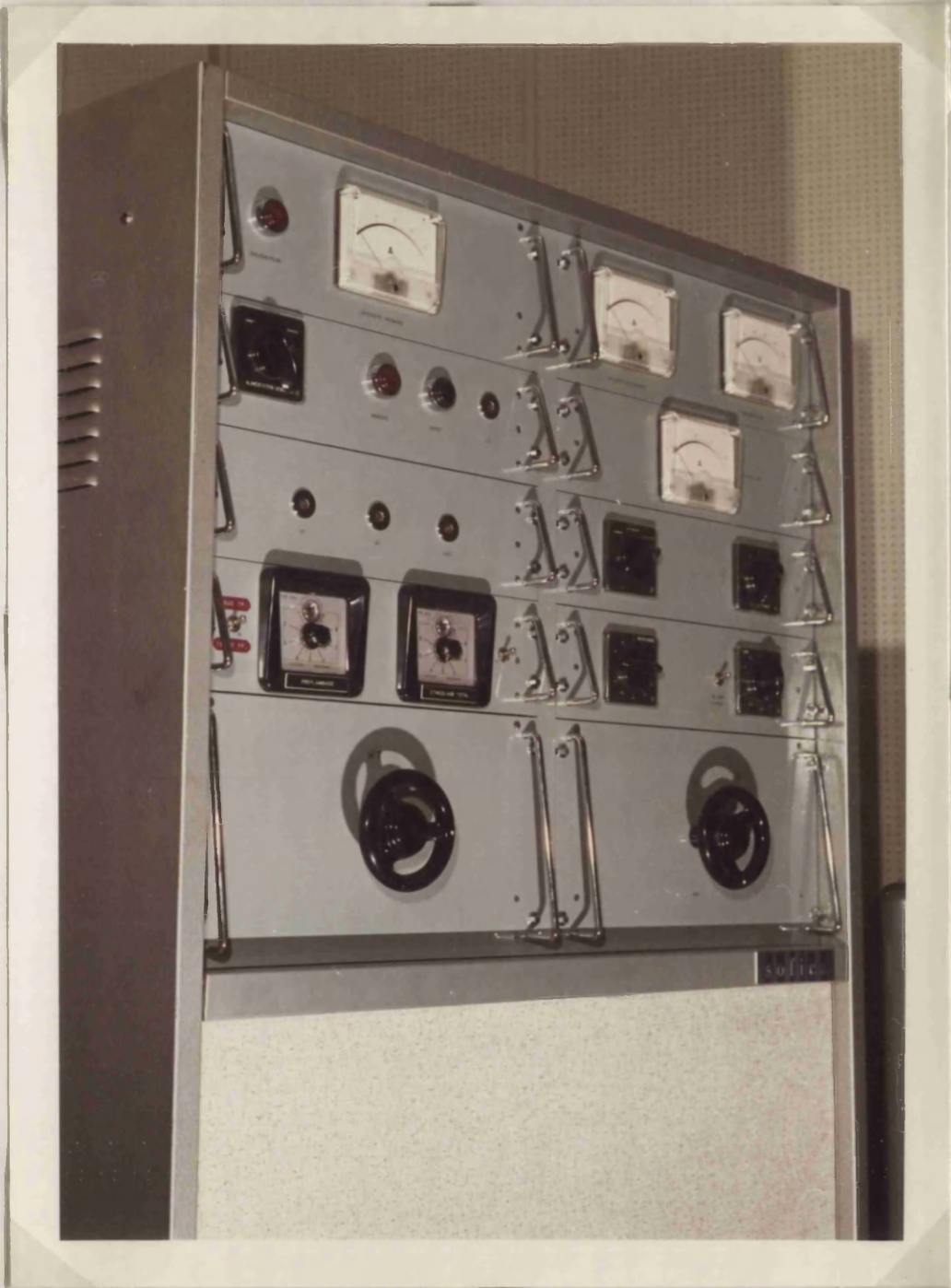


Fig. - 1

Por combinación de estos parámetros, se puede disponer de una serie de tipos de descarga que van desde la típica chispa oscilante, a la chispa crítica o al arco interrumpido, según se cumple:

$$R \leq \sqrt{\frac{4L}{C}}$$

Existe también la posibilidad de operar con arco de continua, siendo la intensidad máxima alcanzable de 19 A (tensión 220 V).

En la figura 1 se incluye una fotografía de esta unidad, con la descripción de los principales mandos de la misma.

### 3.2 - Espectrómetro modelo 17500

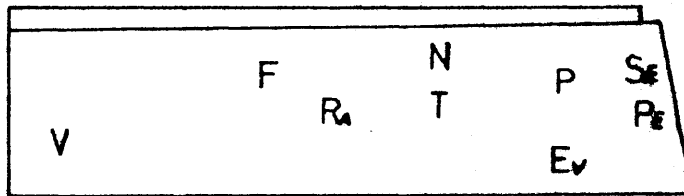
Su medio dispersor es una red de difracción de 960 rayas/mm y cubre un dominio espectral desde 1.650 a 7.800 Å, con una dispersión de 6,95 Å/mm, en el primer orden, y de 13,9 Å/mm, en el segundo orden.

Está equipado con 48 fototubos. Sus componentes, tanto ópticos, como fotoeléctricos, se hallan en el interior de una cámara, a la cual se le puede aplicar un alto vacío o una atmósfera tal, que las radiaciones de longitud de onda muy corta no sean absorbidas por el medio gaseoso existente en el interior de dicha cámara.

Posee dos estativos diferentes. Uno, para operar en vacío o en atmósfera controlada y, otro, para analizar materiales en los que no se requiere investigar radiaciones de longitudes de onda por debajo de los 2.300 Å.

G

A



E.

M

G Generador 6900

A Estativo aire

V Estativo vacío

E<sub>6</sub> Interruptor estabilizador

F Interrup. de filtros

R<sub>A</sub> Regulador flujo de Argon

M Situación atenuadores de los fototubos

N Indicador n° de análisis

T Contador t° pre-encendido

P Indicador de vacío

E<sub>v</sub> Interrup. bomba de vacío

S<sub>E</sub> Selector estativo

P<sub>E</sub> Pilotos estativo

ESTECTROMETRO

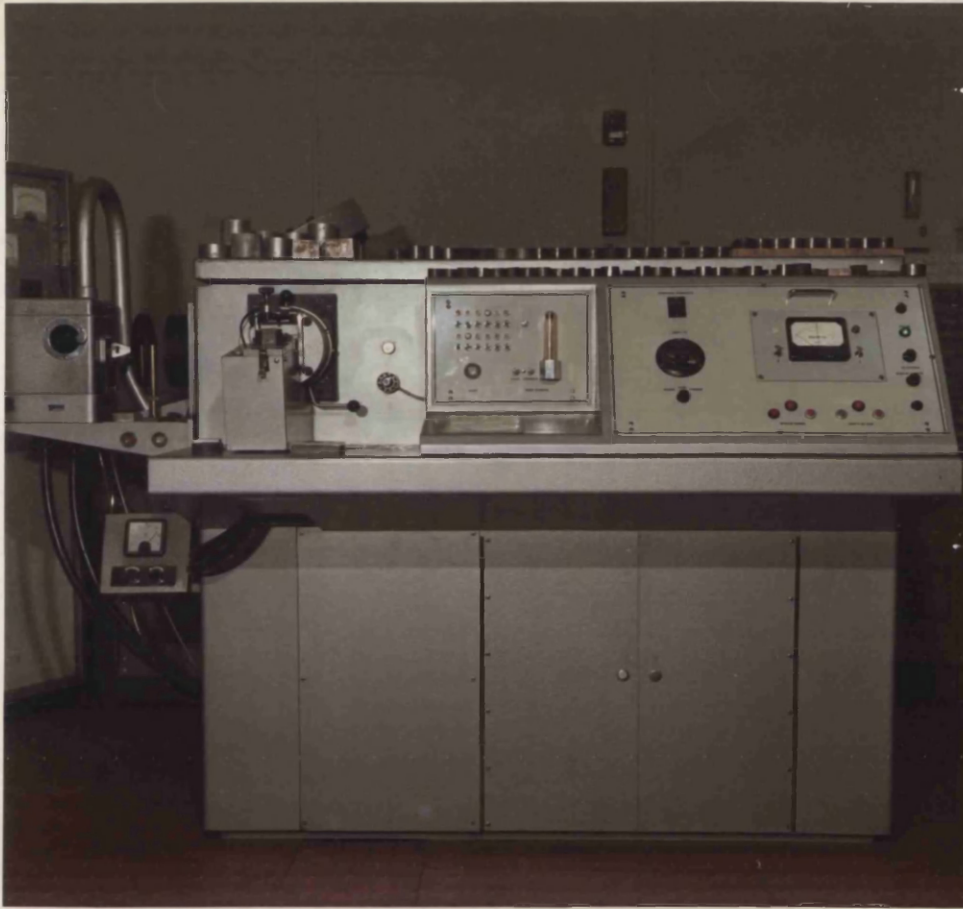


Fig. - 2

En la figura 2 se incluye una fotografía de esta unidad, con una descripción de sus mandos exteriores más importantes.

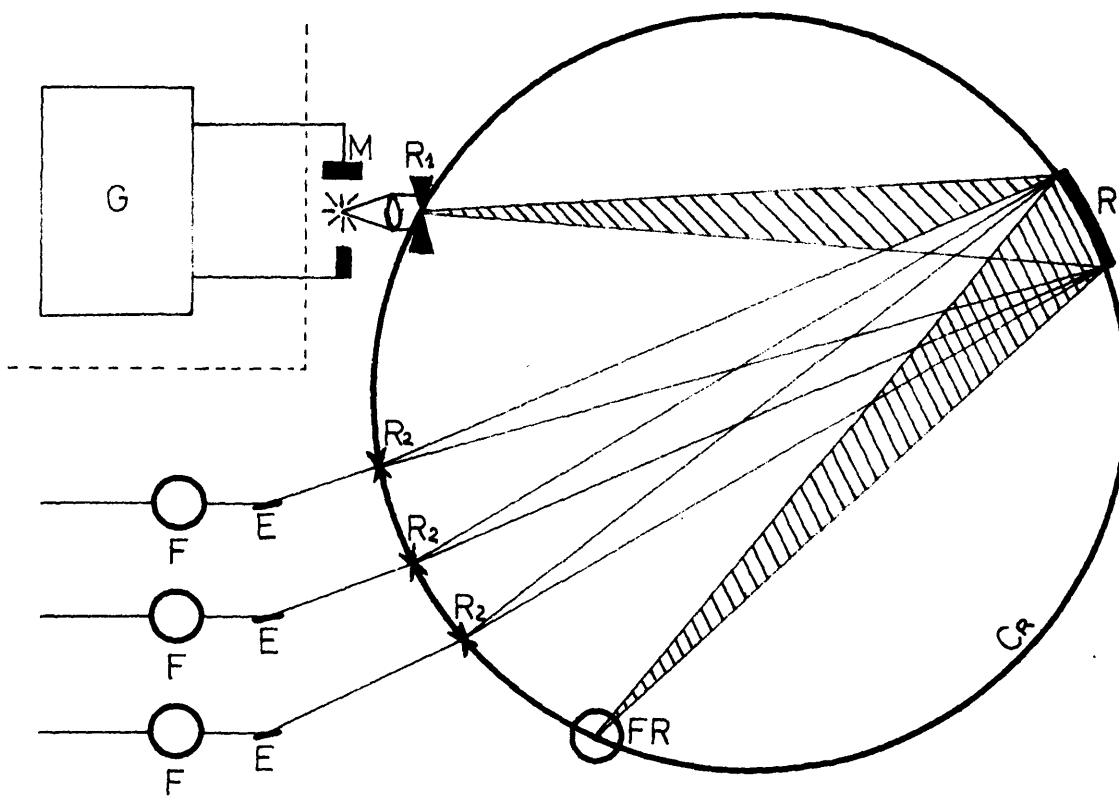
Para realizar un ensayo, la muestra objeto de análisis se sitúa, en el caso que nos ocupa, en el estativo de vacío y, una vez eliminado el aire que pueda contener la cámara, mediante una corriente de argón, da comienzo la excitación de la muestra mediante el tipo de descarga elegida (en nuestro caso,  $360 \mu\text{H}$ ,  $10^9 \Omega$ ,  $15 \mu\text{F}$ , tensión puntas  $\approx 900 \text{ V}$ ).

Las radiaciones originadas durante la excitación son focalizadas mediante una lente colimadora; pasan a través de la rendija primaria e inciden sobre la red de difracción. Este haz luminoso que llega a la red, es descompuesto en radiaciones monocromáticas, características de los elementos integrantes del material ensayado, e inciden sobre las respectivas rendijas secundarias.

Tanto la red de difracción, como las rendijas secundarias, se hallan situadas en el denominado Círculo de Rowland (cuya distancia focal en este aparato es de 1,5 m). Estas rendijas secundarias tienen la misión de dejar pasar solamente las radiaciones seleccionadas, las cuales, convenientemente focalizadas por un intrincado sistema de espejos, inciden sobre sus respectivos fototubos.

Los fototubos transforman las señales luminosas que reciben, en señales eléctricas, cuya intensidad puede ser regulada modificando la posición de las unidades denominadas "atenuadores".

En la figura 3 se incluye el esquema correspondiente a la marcha seguida por las radiaciones.



G Generador

R Red de difracción

R<sub>1</sub> Rendija primaria

FR Haz reflejado

E Espejos

M Muestra

CA Círculo de ROWLAND

R<sub>2</sub> Rendijas secundarias

F Fotomultiplicadores

**Fig. 3**

En el interior del espectrómetro se halla asimismo situado el fototubo correspondiente al denominado "haz reflejado", que recoge la luz reflejada por la red de difracción en un determinado ángulo, y que está integrada por el conjunto de radiaciones emitidas por la muestra y que no son difractadas.

Posee este espectrómetro un dispositivo que permite desplazar la rendija primaria un determinado número de  $\lambda$  ( $\approx 14$ ), a derecha e izquierda de su posición habitual. Su utilidad radica en que permite localizar los máximos de emisión existentes para una determinada muestra o elemento, en los entornos de cualquiera de las líneas seleccionadas.

En este trabajo se ha hecho uso del mencionado dispositivo para comprobar la correcta selección de las líneas programadas, así como para demostrar determinadas interferencias de tipo espectral (caso del W sobre la línea del P. estudio que se detalla en el apéndice I).

En la fotografía de la figura 4 se pueden apreciar en detalle los mandos del mencionado dispositivo, junto con el registrador utilizado.

Finalmente, en el interior del espectrómetro existen dos unidades, de gran interés, con misiones fundamentales. Se trata de las denominadas "lámpara de fatiga" y "lámpara de vapor de mercurio".

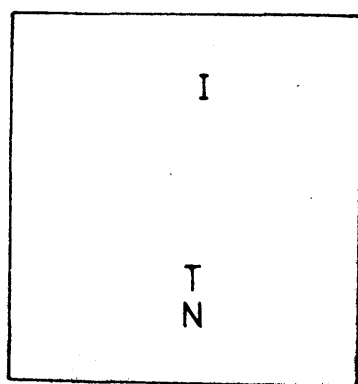
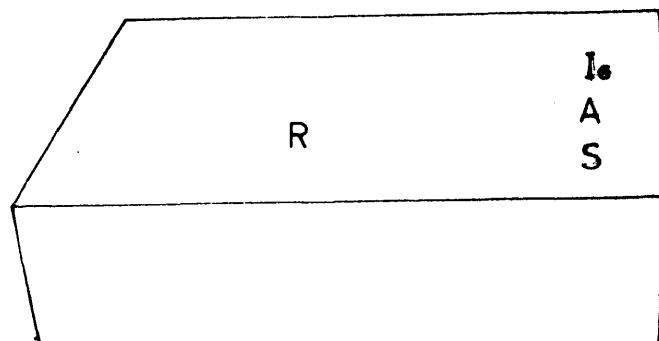
La "lámpara de fatiga" tiene una primera utilidad durante el período de montaje del equipo, pues se emplea para conseguir una correcta alineación entre la red de difracción, las rendijas secundarias y los espejos cilíndricos que focalizan las radiaciones que reciben a través de las citadas rendijas, sobre los respectivos fototubos.

R Registrador de emisión instantánea

I Interruptor general

A Ajuste línea base

S Selector sensibilidad



I Indicador correcta alineación óptica

T Mando desplazamiento rendija primaria

N Indicador digital desplazamiento rendija  
primaria ( 10 dígitos = 1 mm. )

LATERAL

ESPECTROMETRO

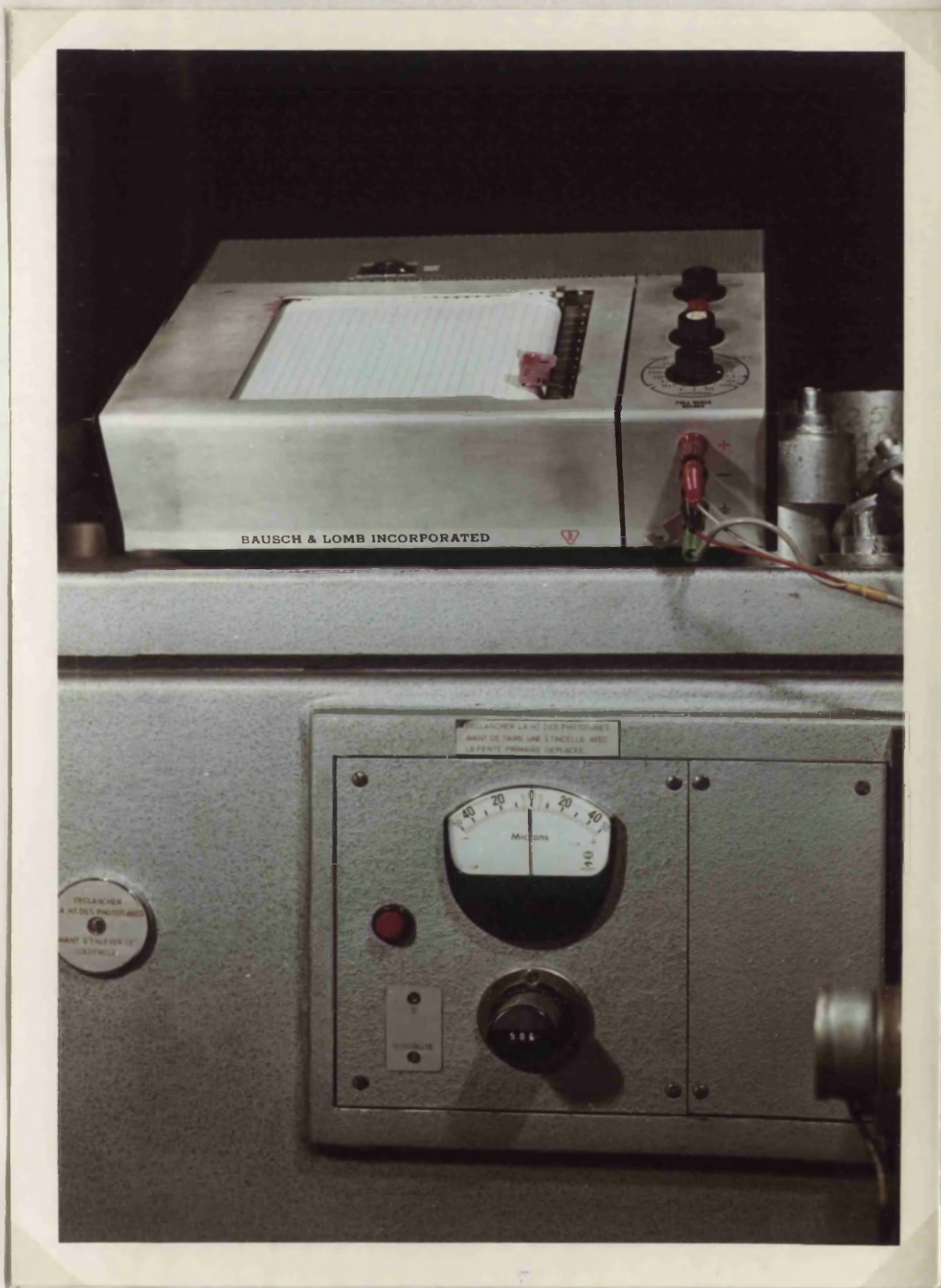


Fig. - 4

Otra misión de esta lámpara es la de permitir comprobar, sin necesidad de excitar una muestra, el correcto funcionamiento de los distintos fototubos, ya que puede hacer llegar a ellos una determinada cantidad de luz, susceptible de ser acusada por éstos y registrada en la forma habitual (la intensidad de esta lámpara puede ser aumentada o disminuida por medio de un potenciómetro acoplado a la fuente de alimentación de la misma). La misión más importante de este dispositivo, es la de tener sometidos constantemente a una determinada energía luminosa a cada uno de los fototubos, para que, al dar comienzo la excitación de una muestra, no se "deslumbren" (existe un mecanismo que hace que, unos instantes antes de que tenga lugar la secuencia de integración, se apague dicha lámpara, para que su emisión no contribuya en modo alguno a aumentar la intensidad de la luz que llega a los fototubos, proveniente de la muestra).

En cuanto a la "lámpara de vapor de mercurio", tiene una misión primordial en este tipo de equipos, ya que permite conocer en cualquier momento la perfecta alineación del sistema óptico. Las radiaciones que emite son focalizadas sobre dos fototubos situados en el interior del equipo, y una aguja indicadora (figura 4 - I), debe marcar en todo momento la posición correcta de trabajo. Cualquier desplazamiento de esta posición delata desajustes del equipo debidos a una alteración del vacío, a un cambio de temperatura, etc. Mediante un desplazamiento manual de la rendija primaria, se puede corregir momentáneamente dicho desajuste, hasta que se restablezcan las condiciones normales de trabajo.

### 3.3 - SISTEMA DE MEDIDA

Este sistema está integrado por dos unidades independientes, pero íntimamente ligadas entre si: Unidad integradora y Unidad programadora.

#### 3.3.1 - Unidad integradora. Modelo 19.000

En esta unidad se encuentran los denominados "integradores", los "canales" y el circuito o dispositivo "amplificador".

Los "integradores" tienen como misión almacenar la energía eléctrica que les llega de los respectivos fototubos. Cada uno de ellos está constituido por dos condensadores de memoria y cuatro relés, los cuales permiten las conmutaciones requeridas en cada caso (en el equipo utilizado se encuentran en número de 48).

Los "canales", constituidos por diversos componentes electrónicos, poseen dos potenciómetros, uno de "sensibilidad" y otro de "cero", que tienen como misión emplear toda o parte de la carga almacenada en los condensadores de memoria, pudiendo ajustarlos de forma que la lectura obtenida sea proporcional a la concentración. Este ajuste puede hacerse de manera que la concentración coincida con la lectura obtenida, es decir en "lectura directa", caso de que la respuesta sea lineal.

A cada integrador se le pueden adjudicar uno o varios canales, para así poder abarcar con precisión un dominio mayor de concentraciones (el equipo utilizado está dotado de 68 canales).

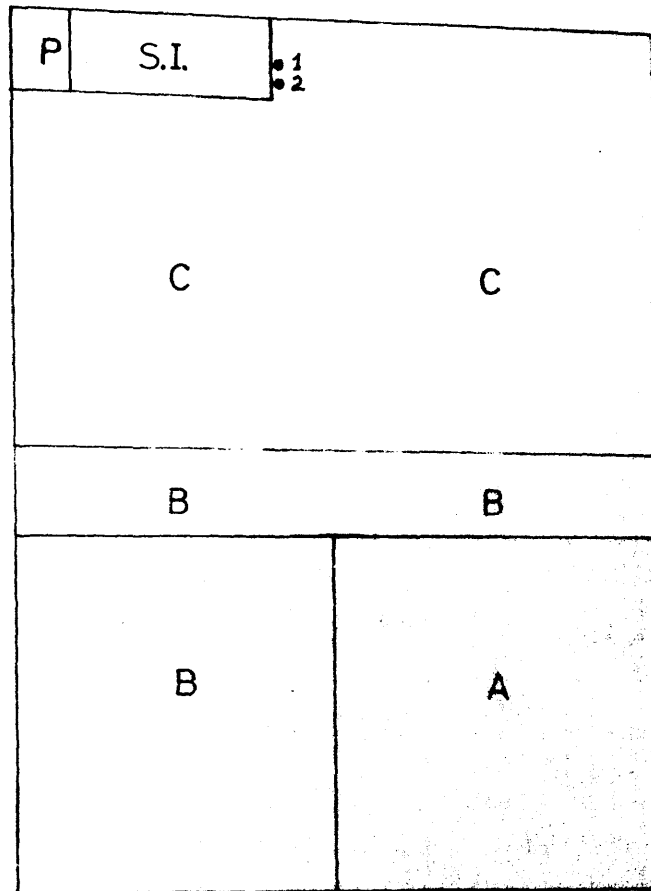
Mediante los mados correspondientes a los potenciómetros de "sensibilidad" y de "cero", de cada canal, se ajusta el valor que se toma de la carga de cada condensador, a fin de establecer el valor correspondiente a los puntos extremos de las curvas de calibrado, operación que se lleva a cabo cuando se establecen éstas o es necesario realizar un recalibrado.

P Mando regulador "Profil"

S.I. Mandos reguladores t° de integración

1 Mando ajuste "sensibilidad"

2 Mando ajuste "cero"



A Amplificador

B Integradores

C Canales

UNIDAD

INTEGRADORA

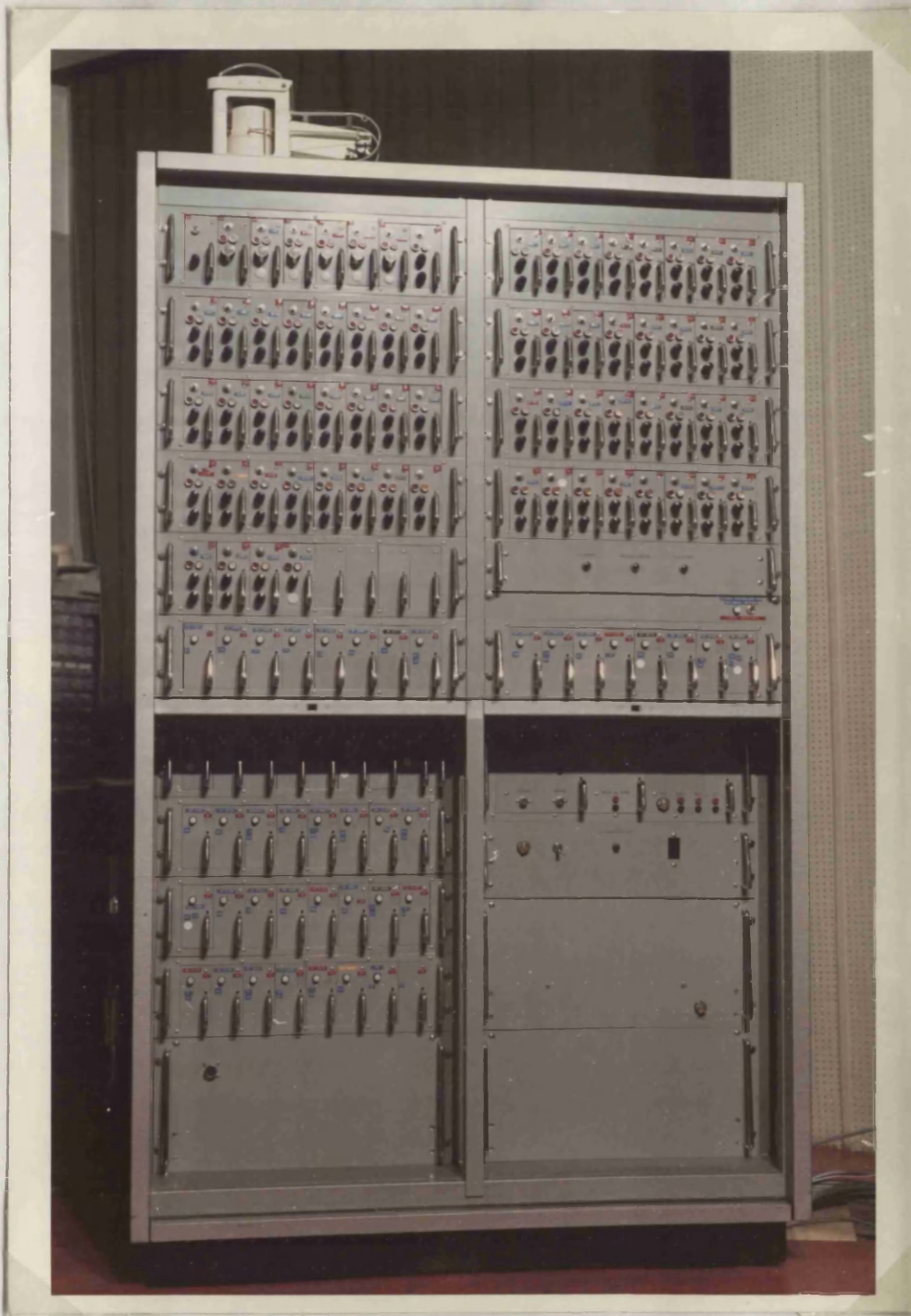


Fig. - 5

Existen algunos canales (los correspondientes a los fototubos de las líneas que están programadas para ser utilizadas como patrones internos), que solo poseen el potenciómetro correspondiente a la regulación de "sensibilidad", ya que su misión no es la de verificar un ajuste para un determinado dominio de concentraciones, sino la de regular en forma tal el valor de la carga del integrador correspondiente a la línea elegida como estándar interno, para que, al alcanzar un valor preestablecido, provoque el corte de la exposición, finalizando el proceso de integración y dando comienzo al proceso de lectura.

El "amplificador" constituye la unidad básica de línea de medida, ya que mediante él se consigue la adaptación a una alta impedancia de la carga acumulada en los integradores. Esta carga ha de ser medida por un aparato de impedancia relativamente baja (voltímetro digital). Su misión es fundamental, ya que impide que la carga sufra una disminución apreciable al leerse sobre el instrumento de medida situado en la Unidad programadora.

En la figura 5 aparece una fotografía de esta unidad.

### 3.3.2 - Unidad programadora

Es en esta unidad donde están situados la mayoría de los mandos que se utilizan en la realización de los ensayos.

Se puede considerar dividida en cuatro partes o módulos fundamentales, como se muestra en la fotografía de la figura 6, y de los que se da detallada cuenta a continuación:

C	B
D	A

E

S

A Módulo "A"  
B Módulo "B"  
E Máquina transcriptor

C Módulo "C"  
D Módulo "D"  
S Serializador

UNIDAD

PROGRAMADORA



Fig. - 6

## Módulo A

Comprende una serie de mandos que permiten establecer los diferentes estadios de un proceso, así como una serie de pilotos que indican las fases en que se encuentran.

## Módulo B

En él se encuentran los mandos que permiten regular los tiempos de preintegración e integración, así como la intensidad de la lámpara de fatiga. Existen también los pilotos y contadores correspondientes que indican las condiciones de trabajo y los segundos invertidos en la ejecución de un ensayo.

## Módulo C (instrumento de medida)

Está constituido por un voltímetro digital que tiene dos misiones fundamentales: establecer sobre una pantalla las lecturas correspondientes a un determinado ensayo, y hacer llegar el valor de estas lecturas, en forma de impulsos, a la máquina de escribir, dejando así constancia de él (esta segunda misión se realiza a través de una unidad intermedia denominada "serializador").

## Módulo D (programador)

Comprende una serie de teclas cuya pulsación permite, bien la selección automática de hasta 10 programas distintos (programas que se establecen a priori), o la selección manual de un programa cualquiera. En el interior de este módulo, existen una serie de clavijas que, convenientemente situadas, permiten establecer los canales y sistema de integración adscrito a cada programa, pudiendo seleccionar la simple o double terminación, según se empleen uno o dos patrones internos.

### 3.4 - FUNCIONAMIENTO GENERAL

Como se ha visto a lo largo de la descripción de las distintas unidades que componen este equipo de "lectura directa", el funcionamiento general es el siguiente:

Las radiaciones que provienen de la excitación de la muestra objeto de estudio, producidas por una descarga de arco o chispa, son focalizadas mediante la lente colimadora, pasan a través de la rendija primaria e inciden sobre la red de difracción, la cual constituye el órgano dispersivo del equipo. Las diferentes radiaciones monocromáticas que se originan, se seleccionan mediante las denominadas rendijas secundarias y son focalizadas por unos espejos cilíndricos sobre los respectivos fototubos, los cuales transforman esta señal luminosa en una señal eléctrica. El tiempo durante el cual estas radiaciones inciden sobre los respectivos fototubos, viene regulado por los denominados "patrones internos", siendo este tiempo el requerido para que las unidades integradoras correspondientes alcancen un nivel de carga prefijado. La señal eléctrica que se origina en los restantes fototubos, se almacena en los condensadores de memoria de los respectivos integradores y, finalmente, se lee a través de un amplificador especial y del canal o canales asignados, en el voltímetro digital, siendo a su vez enviada dicha señal a la máquina de escribir para su transcripción mecanográfica.

La elección del patrón interno más adecuado en cada caso, viene dada por la complejidad y naturaleza del programa a desarrollar, siendo generalmente aceptada la utilización de una o más líneas del elemento que constituye la base del material a analizar, por considerar

se que su concentración en la muestra se mantiene aproximadamente constante. En el caso que nos ocupa, como ya se ha indicado y por las razones que se expondrán a lo largo de la Parte III, se ha hecho uso del denominado "haz reflejado", como patrón interno, es decir, del conjunto de radiaciones reflejadas por la red de difracción en un determinado ángulo.

### 3.5 - CALIBRADO

El calibrado del aparato es una operación fundamental, cuya realización consiste en hacer corresponder unos valores adecuados de las lecturas del voltímetro digital, con los valores extremos del dominio de concentraciones seleccionado para un determinado elemento. Con el instrumento de medida de que dispone la unidad programadora, modelo 19000, el máximo voltaje alcanzable es de 1,599 voltios para la posición normal de trabajo.

Si se va a determinar un contenido comprendido entre 0,01 y 1%, de un cierto elemento, un calibrado usual consiste en ajustar la carga que origina la excitación de la muestra patrón, de contenido próximo al 0,01%, a un valor de 10 sobre el voltímetro digital, y la carta que origina la muestra patrón de contenido próximo al 1%, a un valor de 1000 sobre dicho voltímetro. Para esto, se excita primeramente la muestra de contenido más bajo y la carga originada se almacena en uno de los dos condensadores de memoria del integrador correspondiente. A continuación se excita la muestra de contenido más alto y la carga originada se recoge en el otro condensador de memoria. Finalmente, accionando convenientemente los potenciómetros denominados de "cero" y "sensibilidad", de cada canal, se ajustan las lecturas del voltímetro a los valores deseados.

Dado que no siempre existe una proporcionalidad rigurosa entre la intensidad luminosa de la línea utilizada y la concentración del elemento que la origina, una vez situados los valores extremos del dominio de concentraciones, es preciso utilizar una serie de muestras patrones con contenidos intermedios perfectamente conocidos para, de esta forma, poder establecer la gráfica de calibrado del elemento en cuestión. Las lecturas obtenidas con las muestras a analizar, se interpolan en la gráfica establecida y mediante ella se hayan los resultados correspondientes.

### 3.6 - REPRODUCIBILIDAD DE LAS LECTURAS

Dados los principios en que se fundamentan los espectrómetros de "lectura directa", las curvas de calibrado establecidas para un determinado elemento, solo se verán modificadas si se produce alteración de las condiciones físicas de cualquiera de los elementos integrantes del sistema óptico y electrónico del equipo (envejecimiento de los fototubos, suciedad o empañamiento de espejos y lentes dentro de los componentes ópticos, o variación en el régimen de vacío). Todas estas variables son fácilmente controlables y su anomalía se pone claramente de manifiesto, si se tiene por costumbre excitar una muestra de respuesta conocida, cada vez que se crea necesario. Los valores obtenidos indican si existe alguna alteración en las condiciones normales de trabajo. En caso de acusarse alguna variación, se puede corregir fácilmente su efecto mediante el recalibrado de los canales afectados. Esta labor de recalibrado, una vez que se tienen seleccionadas las muestras y establecidas las lecturas adecuadas, es rápida y sencilla de realizar.

Por todo ello, la ejecución de los trabajos con uno de estos equipos, es de gran simplicidad, una vez puesto a punto el método de trabajo y establecidas las correspondientes curvas de calibrado.

La estabilidad de estos equipos o, en todo caso, su fácil reajuste, hacen que el tiempo que previamente se invierte a la ejecución de un ensayo, sea mínimo, tanto más cuanto menor es el período de pausa a que se somete dicho equipo.

Si se tienen en cuenta solamente los factores propios del equipo, se puede establecer que la desviación máxima sobre una

lectura de 1000, es de  $\pm 5$  unidades y, sobre una lectura de 100, de  $\pm 1$ . Esto hace que los errores atribuibles a la secuencia de lectura sean prácticamente despreciables, siendo los originados durante el proceso de descarga eléctrica y los debidos a la heterogeneidad propia de las muestras, los que más afectan a la reproducibilidad de las lecturas. Estos últimos efectos se estudian en los capítulos correspondientes a cada elemento.

## 4 - CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO

En lo referente a los parámetros eléctricos, contraelectrodo, tiempo de preencendido y preintegración, se han adoptado los recomendados por la firma suministradora del equipo (excepción hecha de algunos casos especiales, en que estos parámetros se modifican, como se indica en los apartados correspondientes de la Parte III).

Por tanto, es sobre el tiempo de integración y el modo de controlarlo, el punto sobre el que se ha centrado el presente trabajo, realizando los estudios y ensayos correspondientes, a fin de establecer las condiciones óptimas de trabajo.

### 4.1 - Parámetros eléctricos y tipo de contraelectrodo

Los parámetros eléctricos utilizados son los siguientes:

10,7  $\Omega$ , 15  $\mu\text{F}$ , 360  $\mu\text{H}$  y tensión puntas: posición 4 ( $\approx 900$  V)

El contraelectrodo empleado es de Ag, tallado en punta con ángulo de 90°, siendo de 3 mm la separación entre electrodos.

### 4.2 - Tiempo de preencendido (10 segundos)

Se denomina así al espacio de tiempo que transcurre desde que se inicia el paso del flujo de argon requerido para desalojar el aire que contiene la cámara donde tiene lugar la descarga eléctrica, y el instante en que se inicia ésta.

### 4.3 - Tiempo de preintegración (15 segundos)

Se denomina así al espacio de tiempo durante el cual las radiaciones originadas por la descarga eléctrica elegida, no son integradas por los condensadores de memoria correspondientes a las líneas seleccionadas.

#### 4.4 - Tiempo de integración (valor medio: 30 segundos)

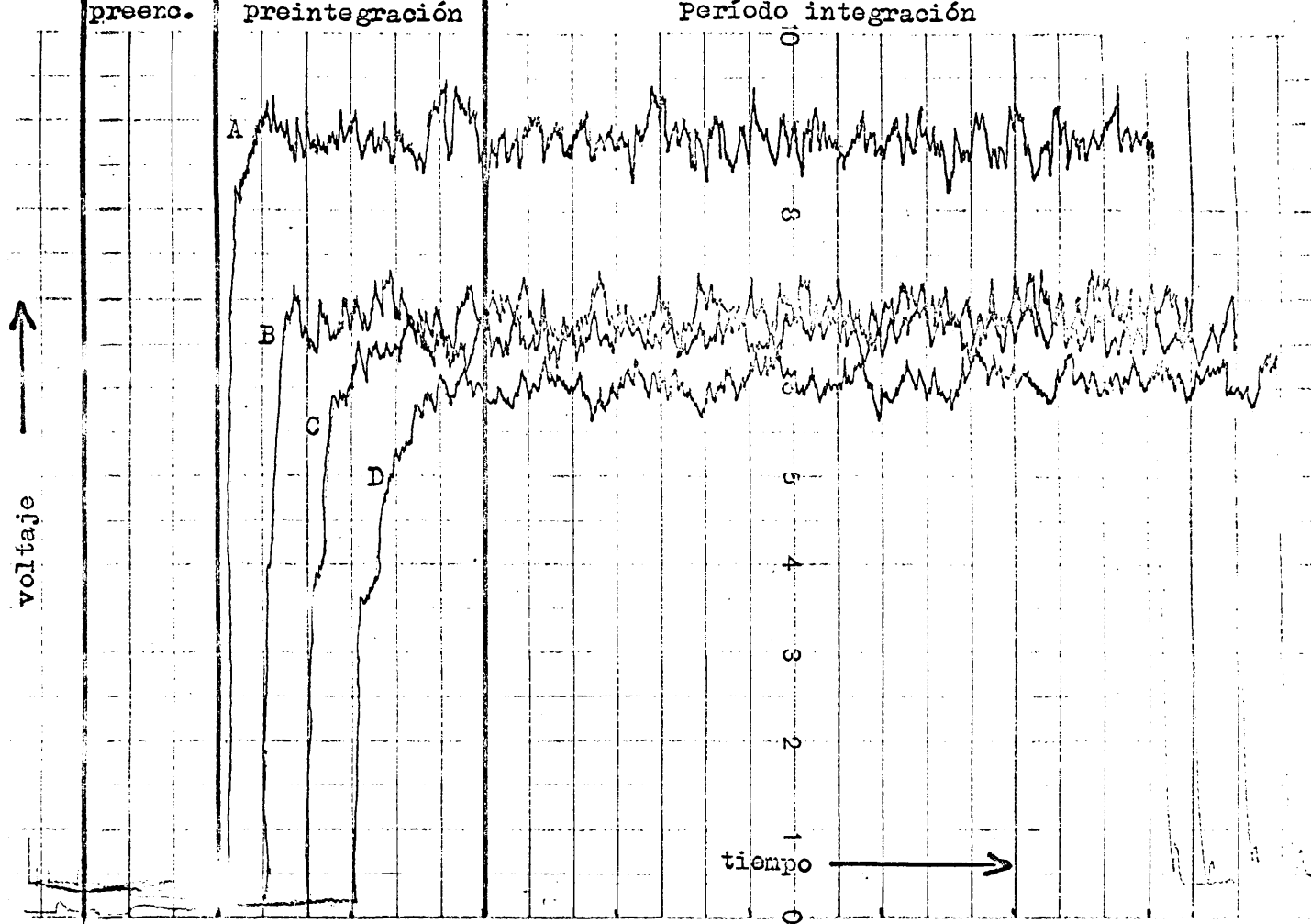
Se denomina así al tiempo que transcurre entre el instante en que los diversos condensadores de memoria comienzan a almacenar la energía eléctrica que reciben de su fototubo respectivo, y el momento en que finaliza este proceso, al alcanzar un nivel de carga prefijado, el condensador correspondiente al fototubo de la línea elegida como patrón interno.

Este tiempo se ha controlado mediante el empleo de la línea 2493 Å del hierro, y del denominado "haz reflejado", como patrones internos.

En el primer caso, se obtienen tiempos de integración muy distintos y, como consecuencia, aparecen diversas curvas de calibrado para cada elemento, según el tipo de acero ensayado.

En cambio, en el segundo caso (control con FR), vienen a ser todos los tiempos de un mismo orden, lo cual permite situar en una sola curva de calibrado un número mayor de las muestras ensayadas.

Los registros que se incluyen a continuación, en los cuales se recogen las intensidades de emisión instantánea de unas determinadas muestras, en función del tiempo, ponen de manifiesto el fenómeno antes mencionado. Es decir, que la intensidad luminosa recibida por los fototubos correspondientes a la línea 2493 Å, de hierro, y al denominado "haz reflejado", depende de la composición del material a ensayar, siendo prácticamente no acusable este fenómeno en el segundo caso, excepto para los aceros con un contenido en cromo >5%

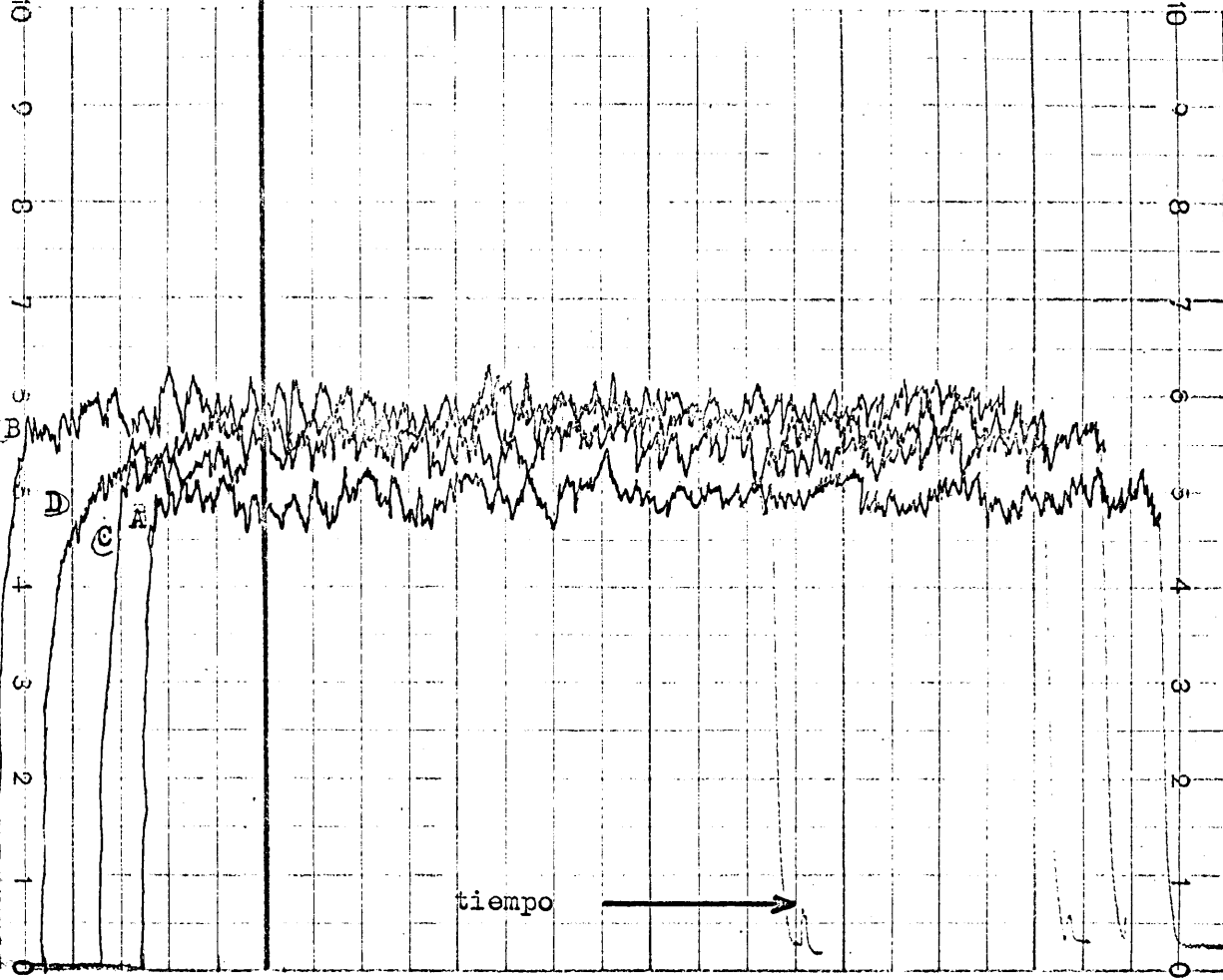


### REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente a la línea 2493 Å, de Fe)

Este registro muestra que la intensidad de la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al hierro, está relacionada con la concentración de este elemento. Este hecho se pone de manifiesto en los cuatro tipos de acero ensayados, cada uno de los cuales presenta distinta intensidad de emisión. Consecuencia de ello es que los tiempos de integración, regulados mediante patrón interno de hierro, son diferentes.

37-01-31



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente al "FR" )

En este registro se pone de manifiesto que, la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al "FR", es prácticamente similar para los cuatro tipos de acero ensayados. Esto se traduce en que los tiempos de integración regulados mediante este sistema son prácticamente constantes, pese a que el contenido en hierro es muy diferente, como se indica en la tabla anterior.

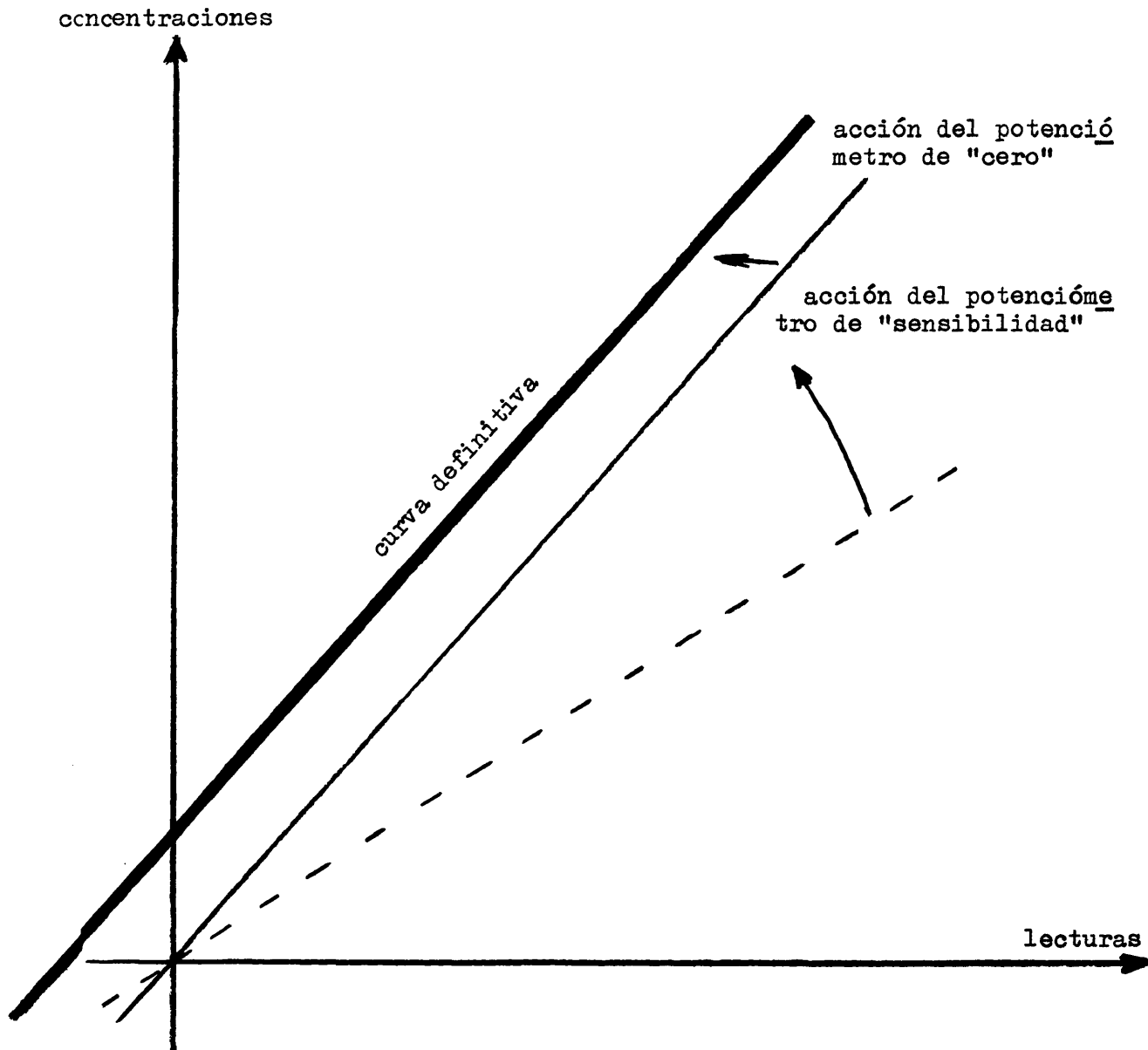
En la tabla siguiente se recogen los porcentajes de elementos de aleación, de hierro, y los tiempos de integración correspondientes a las cuatro muestras seleccionadas para los ensayos.

Muestra ---	% Elementos aleantes		Tiempo integración (")			
	%Fe		Patrón interno Fe	Patrón interno FR	(1)	
					Fe	FR
A (acero al carbono)	2	98	30	25	0	0
B (acero inox 18/8/2)	30	70	42	20	12	-5
C (acero al W)	36	64	37	21	7	-4
D (acero inox 25/20)	45	55	52	22	22	-3

A la vista de los ensayos realizados, se puede establecer que, al disminuir el porcentaje en Fe, la intensidad que llega al fototubo correspondiente a la línea 2493 Å, es menor y, por tanto, el tiempo requerido para la secuencia de integración, es mayor. En cambio, la intensidad luminosa que recibe el fototubo correspondiente al FR, es prácticamente la misma y, por consiguiente, el tiempo invertido en la secuencia de integración es del mismo orden, pese a tratarse de aceros de composiciones muy distintas.

(1) Diferencia existente entre los tiempos de integración correspondientes a la muestra A (acero al carbono), que se emplea para fijar arbitrariamente en 25 y 30" el período de integración regulado con "FR" y "Fe", y los correspondientes a los otros aceros seleccionados.

En la figura se muestra la acción de las dos regulaciones posibles sobre las curvas de calibrado. La denominada de "sensibilidad", actúa sobre la pendiente, y, la de "cero", sobre la ordenada en el origen, cuyo valor corresponde a la suma de los tres parámetros siguientes: Contenedores no medidos, fondo espectral y corriente negra.



Curvas de calibrado

### PARTE III

Estudio comparativo entre el método propuesto (patrón interno FR), y el método clásico (patrón interno Fe), para los distintos elementos ensayados.

5 - ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE EL METODO PROPUESTO (PATRON INTERNO FR) Y EL METODO CLASICO (PATRON INTERNO Fe), PARA LOS DISTINTOS ELEMENTOS ENSAYADOS.

Como ya se ha indicado anteriormente, la principal dificultad presentada por la espectrometría de emisión, estriba, por un lado, en la necesidad de requerir diversas series de muestras tipo para establecer las curvas de calibrado de cada uno de los elementos objeto de estudio (según las características físicas y químicas de los materiales a ensayar) y, por otro, en la necesidad de disponer de diversas unidades integradoras adscritas a diferentes líneas del elemento matriz, para regular los tiempos de integración (cuando se trata de verificar el análisis de materiales muy variados). Todo ello obliga a conocer previamente el tipo de materiales a ensayar, para efectuar su análisis en las condiciones óptimas de trabajo, ya que éstas difieren notablemente de unos a otros.

Para resolver las dificultades expuestas, se realizaron los ensayos que se detallan en los capítulos siguientes. Estos ensayos se fundamentan en el empleo del denominado "haz reflejado" como único patrón interno para regular los tiempos de integración de los aceros ensayados. Con este sistema de control se reduce el número de gráficas de calibrado requeridas para determinar cada elemento, a una o a lo sumo dos, ya que éstas se pueden establecer, en la mayor parte de los casos, con muestras que presenten contenidos escalonados del elemento en cuestión, aunque correspondan a diversos tipos de aceros.

Para efectuar la comparación de los resultados obtenidos con ambos métodos, se incluyen las gráficas de calibrado obtenidas para cada uno de los elementos ensayados, y, a la vista de ellas, se establecen las conclusiones correspondientes.

## 5.1 - CARBONO ( $\lambda = 1931 \text{ \AA}$ )

### 5.1.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado mediante las dos series de muestras patrones, con contenidos en carbono certificados, de que se disponían.

Estas series de muestras son: SS/31 a SS/35 y NBS/1161 a NBS/1168, que cubren un dominio de concentraciones del 0,037 al 0,63% de C (se trata en ambas series de aceros con contenidos en Fe 97% (\*))

Al iniciar el contraste analítico, por vía espectrométrica, de los diversos materiales ensayados en este trabajo, se vió que era preciso ampliar el dominio de concentraciones para poder así contrastar los contenidos en carbono superiores al 0,63%. Esto se resolvió ampliando el dominio de la curva de calibrado, mediante el empleo de una serie de muestras con contenidos en carbono superiores a dicho porcentaje, las cuales fueron previamente contrastadas por el método de combustión. El límite superior se establece en la muestra C - 118, cuyo contenido en carbono es del 1,33%. La curva de calibrado así obtenida, coincide con una extrapolación, de hábito normal, de la primitiva curva obtenida con las muestras tipo mencionadas.

### 5.1.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno\_Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

En la gráfica que se adjunta (figura 7), solo se han incluido las muestras patrones y aquellos materiales que, debido a su composi

(\*) La composición de estas muestras, así como la del resto de los patrones empleados, se da en el cuadro de composiciones que se incluye en el capítulo 6 de la parte IV.

ción y comportamiento, presentan interés, suprimiendo los que, por tratarse de aceros no aleados (del mismo tipo que los patrones), caen lógicamente en la gráfica establecida. En dicha gráfica puede apreciarse que, los puntos correspondientes a los aceros aleados, están situados a la derecha de la curva de calibrado obtenida con las muestras patrones, debido que, al presentar un menor contenido en hierro, el tiempo de integración es mayor y, por lo tanto, para un mismo contenido en carbono, presentan un mayor número de cuentas. Esta anomalía se empieza a hacer patente para contenidos en carbono superiores al 0,5%; para contenidos inferiores, la diferencia de cuentas dada por el aparato no es significativa, compensándose el aumento de tiempo de integración observado, con la menor emisión que presenta el carbono en los aceros aleados (esto se demuestra mediante los registros voltaje/tiempo, que se incluyen en el apartado siguiente.

MUESTRAS CENIM	% elementos de aleación	% Fe	% C	
			Real	Encontrado
Nº 52	13	87	0,17	0,17
" 39	23	78	0,17	0,18
" 36	14	86	0,26	0,26
" 46	15	85	0,44	0,43
" 31	26	74	0,76	0,96
" 53	37	63	0,75	1,04
" 30	27	73	0,79	1,0
" 32	20	80	0,84	0,95

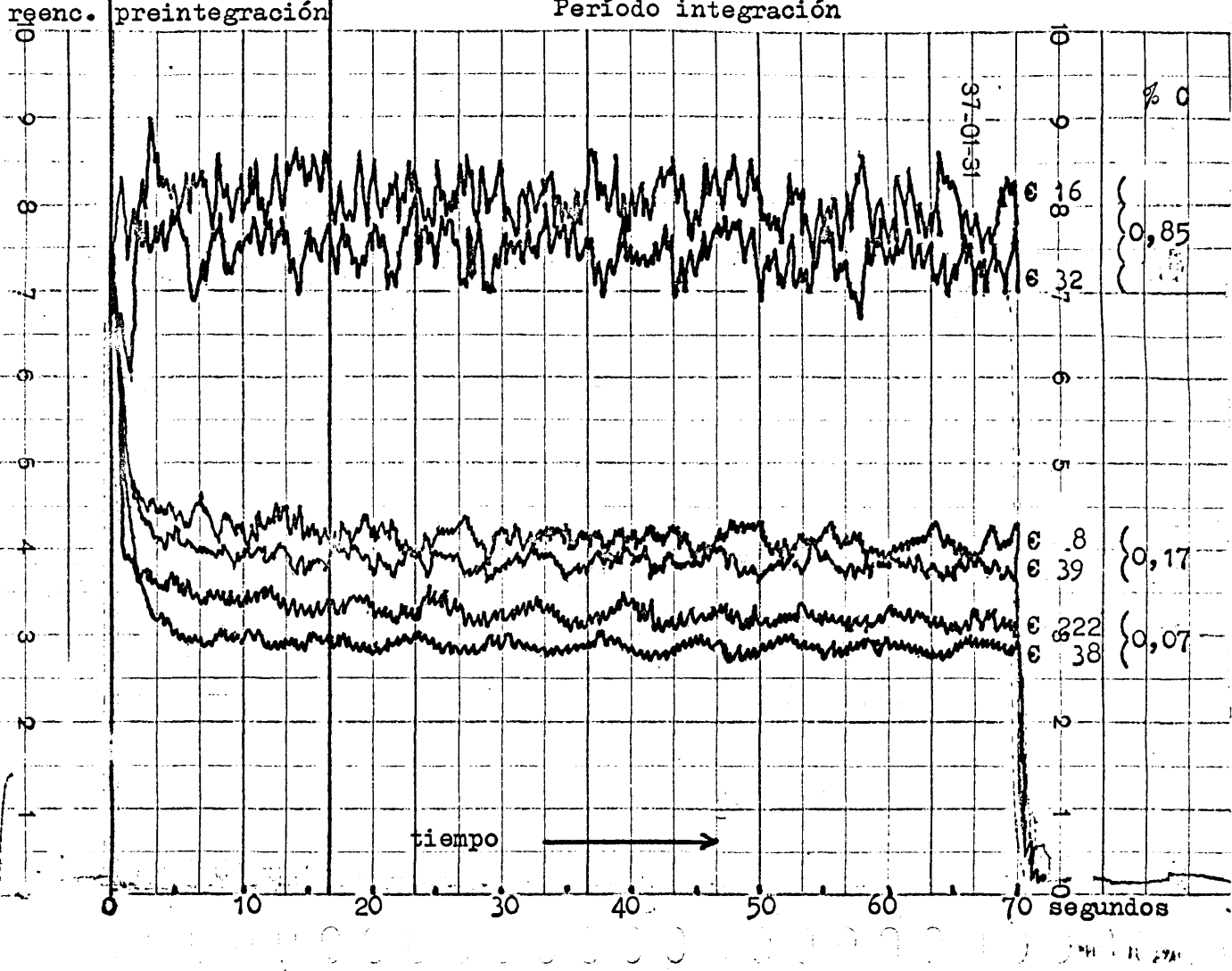
En la tabla anterior se recogen los porcentajes de elementos de aleación, de hierro y de carbono, de algunas de las muestras que manifiestan esta anomalía. En ella se aprecian asimismo los errores que se cometen al operar con patrón interno de hierro, si no se tienen en cuenta las correcciones pertinentes.

Patrón interno FR

En la gráfica de calibrado obtenida con este sistema de control, la cual se incluye al final del capítulo (figura 7), se puede apreciar que el conjunto de aceros con porcentaje de aleación superior al 10% (Fe < 90%), están situados a la izquierda de la curva de calibrado establecida en los aceros no aleados y de baja aleación (Fe > 90%). En principio se pensó que este fenómeno podía deberse a diferencias existentes entre los diversos tiempos de integración, pero como se demuestra en la tabla siguiente, las tres parejas de muestras que en ella se recogen tienen un tiempo de integración similar y, sin embargo, presentan un número muy distinto de cuentas.

MUESTRAS CENIM	% Fe	% elementos de aleación	Tiempo de integración	Nº de cuentas	% C
{ Nº 38	66	34	19 "	100	0,07
{ " 222	98	2	20 "	0	0,07
{ " 39	80	20	19,5 "	10	0,17
{ " 8	94	6	20 "	130	0,17
{ " 32	80	20	20 "	500	0,85
{ " 16	97	3	20 "	700	0,88

Para buscar una explicación al fenómeno mencionado, se obtuvieron los registros que se adjuntan, en los cuales se recoge la emisión instantánea correspondiente a la línea de C 1931 A, en función del tiempo.



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente a la línea 1931 Å , de C)

Este registro muestra que la intensidad de la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al carbono es menor, para un contenido dado de este elemento, cuando las muestras son altamente aleadas.

### 5.1.3 - Interferencias

Los elementos normalmente presentes en este tipo de aleaciones, dentro del dominio de concentraciones estudiado, no causan ninguna interferencia específica sobre la determinación del carbono, atribuyéndose las anomalías observadas a los porcentajes de aleación en sí, y no a los distintos elementos integrantes.

Dada la importancia que el carbono tiene en la estructura de los aceros, y puesto que dicha estructura se ve afectada por la historia metalúrgica de la muestra y que a ella se han atribuido muchas de las anomalías encontradas en el análisis espectral de emisión, se ha hecho un estudio sobre este punto, que se detalla en el capítulo 9, apéndice II.

### 5.1.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en carbono comprendidos entre el 0,037 y el 1,33%
- 2) Al emplear el hierro como patrón interno, se puede operar con una sola curva de calibrado para contenidos en carbono inferiores al 0,5%, puesto que se compensa la menor emisión de este elemento en los aceros aleados, con el aumento del tiempo de integración originado por el bajo porcentaje de hierro presente. Para contenidos en carbono superiores al 0,5%, es imposible establecer ningún tipo de relación entre muestras con contenidos similares en dicho elemento, pero con distintos porcentajes de elementos aleantes.
- 3) Al emplear el FR como patrón interno, aparecen dos gráficas de calibrado perfectamente definidas, una para todo tipo de aceros aleados ( $Fe < 90\%$ ), y otra para aceros no aleados y de baja aleación ( $Fe > 90\%$ ).

### 5.1.5 - Estudio estadístico

Para este estudio se realizaron 20 exposiciones de varias de las muestras ensayadas, dándose a continuación los datos correspondientes a la muestra CENIM 35, que presenta un porcentaje medio de 0,40 en carbono.

MUESTRA CENIM-35 (0,40% e C)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
303	18	324
335	13	169
370	22	484
346	2	4
362	14	196
368	20	400
331	17	289
345	3	9
329	19	361
348	0	0
356	8	64
347	1	1
335	13	169
365	17	289
347	1	1
352	4	16
338	10	100
352	4	16
360	12	144
350	2	4
$\Sigma$ 6966	-	$\Sigma$ 3040
$\bar{x}$ 348	-	-

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{3040}{19}} = 12,6$$

Desviación típica de la media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} = \frac{12,6}{4,4} \approx 3$$

Para un nivel de significación del 5% y 19 grados de libertad ( $n = N-1$ ), según la tabla de Fisher:  $t = 2,093$

Luego los límites de confianza para que la seguridad de la media obtenida sea del 95%, son:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm (2,1.3) = \pm 6,3$$

$$\bar{x} \pm L = 348 \pm 6,3$$

Traducido en porcentaje de carbono, resulta:

$$\% C = 0,40 \pm 0,02$$

Patrón interno Fe

Patrón interno FR

$\lambda = 1931 \text{ \AA}$

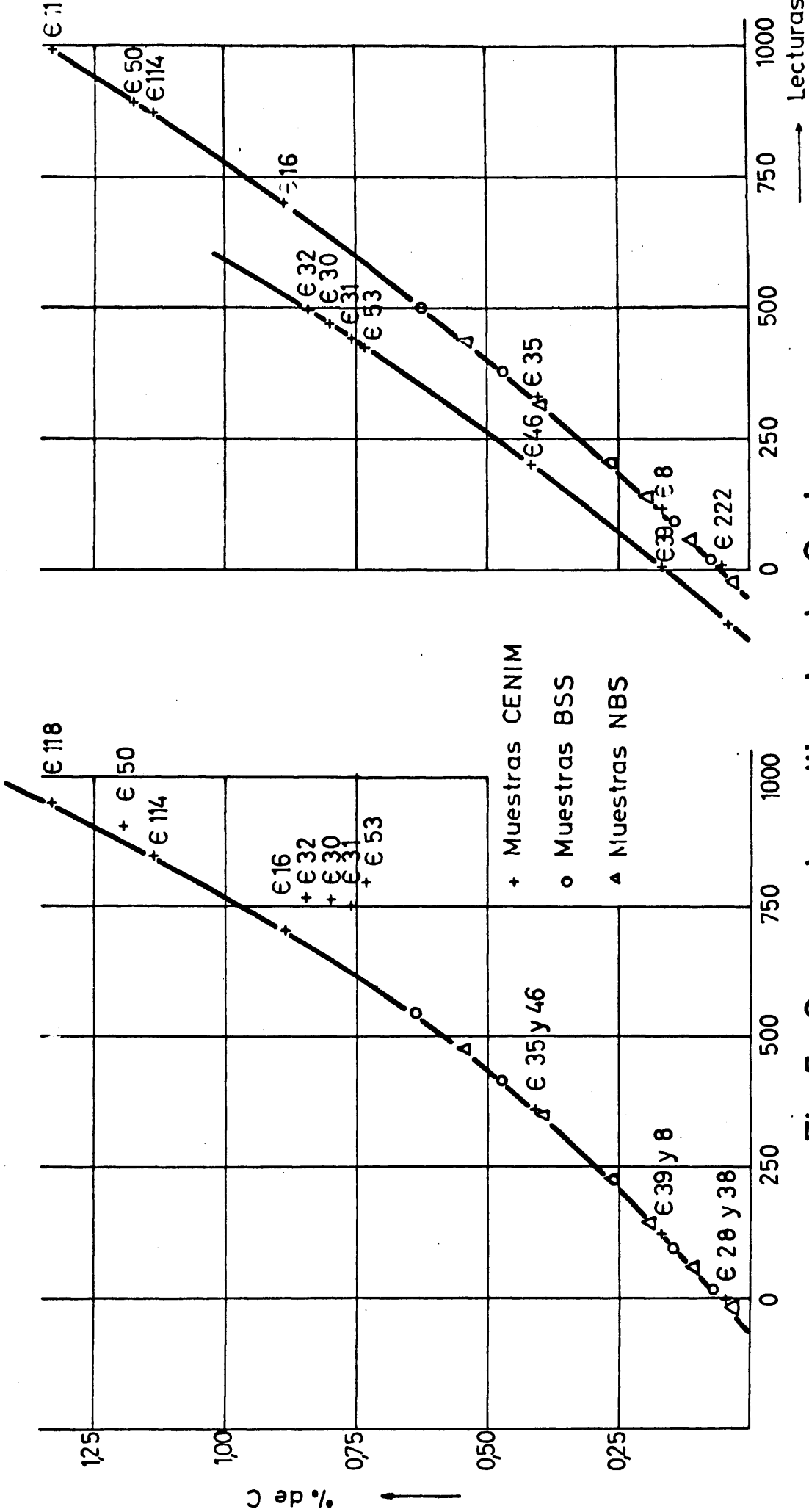


Fig.7 Curvas de calibrado de Carbono

## 5.2 - AZUFRE ( $\lambda = 1807 \text{ \AA}$ )

### 5.2.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con la serie de muestras tipo SS/31 a SS/35, única de que se disponía con contenidos en azufre certificados, y que cubre un dominio de concentraciones desde el 0,01 al 0,09%.

Como en el caso del carbono, al realizar el contraste analítico de las distintas muestras objeto de este trabajo, se vió que era preciso ampliar el dominio de concentraciones, ya que varios de los materiales ensayados presentaban un mayor número de cuentas que la muestra SS/33 (0,09% de S). Esto se resolvió mediante el empleo de la muestra C - 23, por ser la que presentaba un mayor número de cuentas para el azufre y cuyo contenido es del 0,20%, valor que coincide por extrapolación de la gráfica realizada con las muestras tipo.

### 5.2.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Se ha podido observar la influencia lógica ejercida sobre las lecturas correspondientes al azufre, por la presencia de un mayor o menor porcentaje de Fe en la muestra, ya que esto repercute en el tiempo de integración y hace que para un mismo porcentaje de azufre se obtengan valores, tanto más altos, cuanto menor es el contenido existente de Fe.

MUESTRAS CENIM	% Fe	Lecturas	Tiempo integración	% S	
				Real	Encontrado
Nº 4	95	60	22,1	0,020	0,020
" 33	84,5	80	28,1	0,021	0,026

No se incluyen más ejemplos por no disponer de muestras que, poseyendo un contenido similar en azufre y superior al 0,03%, presenten distintos porcentajes de elementos de aleación, lo cual evidenciaría la influencia ejercida por la presencia de distintos porcentajes de Fe.

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo de este sistema para controlar el tiempo de exposición, se evitaron las influencias debidas a los distintos porcentajes de Fe presentes, ya que en este caso se igualan prácticamente los tiempos de exposición y las lecturas correspondientes.

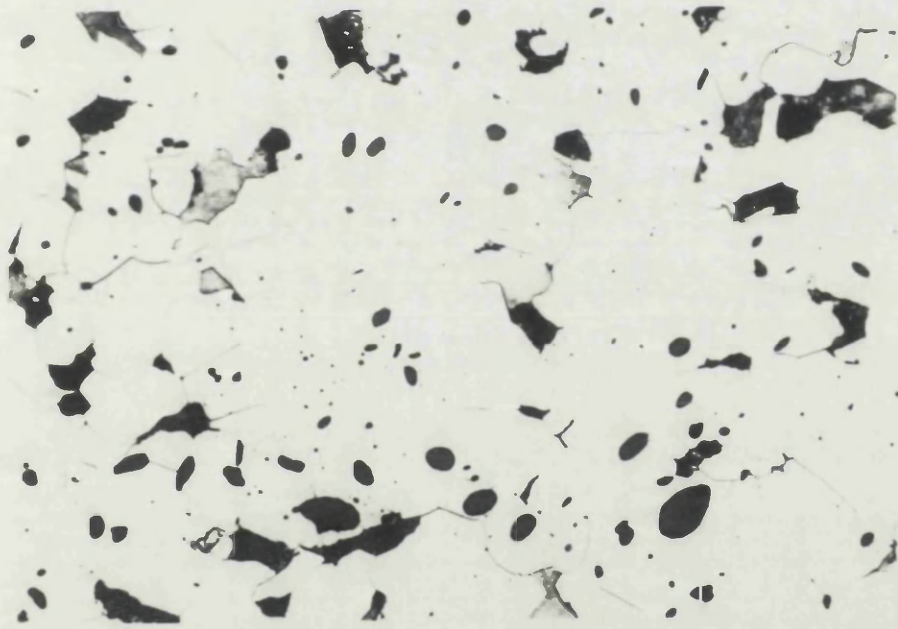
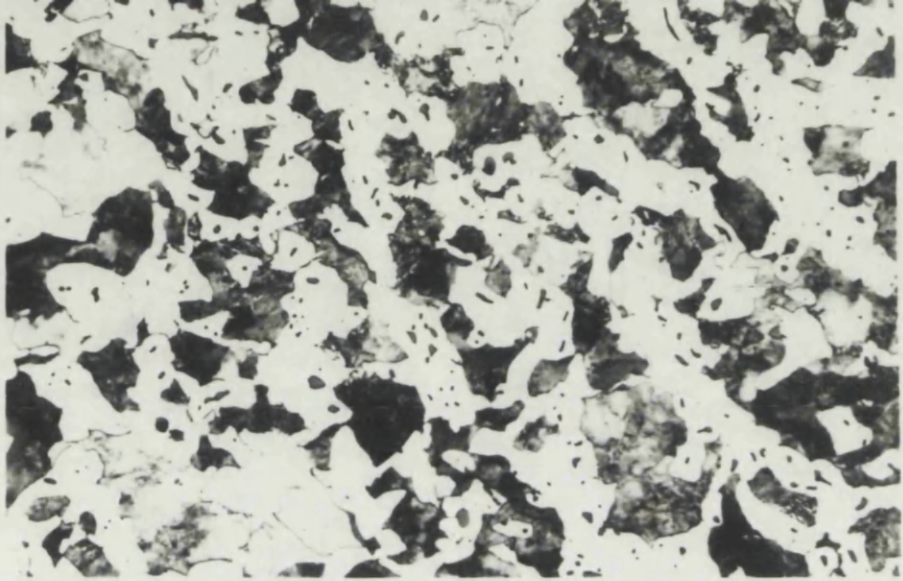
Al final del capítulo se incluye una única gráfica de calibrado (figura 8), ajustando los potenciómetros correspondientes de forma que coincidan los valores obtenidos, tanto cuando se controla el tiempo de exposición con Fe, como cuando se controla con FR.

#### 5.2.3 - Interferencias

Se observó una anomalía en dos de las muestras ensayadas y que poseen un contenido en S del orden del 0,20%. Estas muestras son las € -54 y € -59 y que debido a la distribución que en ellas presenta dicho elemento, su excitación es totalmente anormal, dando tiempos de integración muy altos. Las micrografías adjuntas muestran la distinta estructura de estas dos muestras con respecto a la € -23 que, poseyendo asimismo un contenido en S del 0,20%, se comporta normalmente.

Estas micrografías se obtuvieron mediante las técnicas de ataque y preparación utilizadas normalmente en metalografía, para poner de relieve las estructuras objeto de estudio. El reactivo de ataque empleado en todos los casos es Nital, y 500 el número de aumentos a que se obtuvieron las micrografías correspondientes.

e - 23



e - 54

e - 59



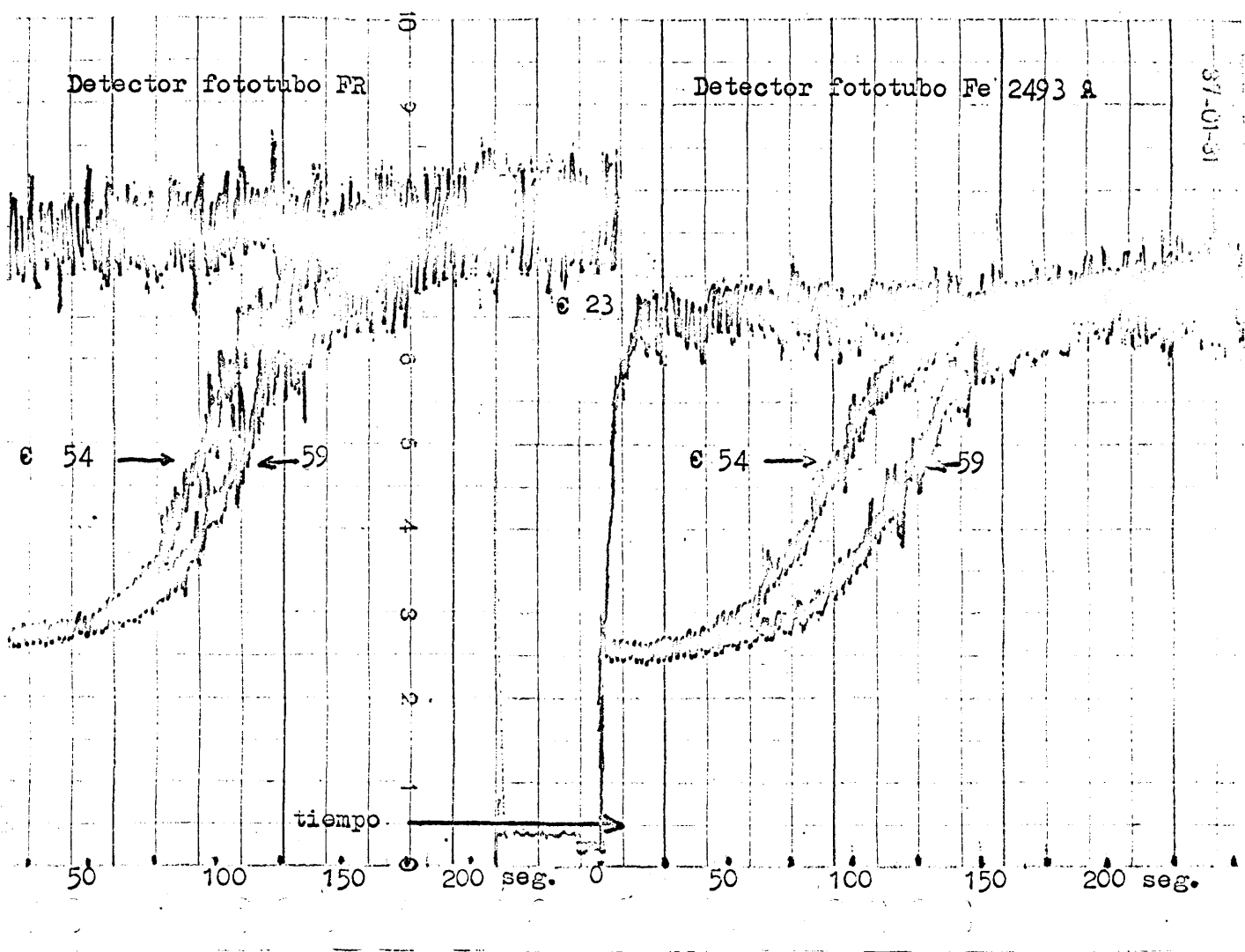
Como puede observarse, la distribución que presentan los sulfuros es muy distinta. En la muestra 6 -23 (comportamiento espectral normal) están en forma de partículas pequeñas y uniformemente distribuidas, mientras que, en las muestras 6 -54 y 6 -59, las partículas son mayores y su distribución más irregular.

Para tratar de explicar estos tiempos de integración anormalmente altos, se obtuvieron los registros que se adjuntan, en los cuales se recoge la emisión instantánea acusada, tanto por el fototubo correspondiente a la línea 2493 Å, del Fe, como por el correspondiente al FR.

En el caso de control con Fe, puede observarse que la intensidad de emisión instantánea de las muestras 6 -54 y 6 -59, presenta un valor inicial muy bajo (durante los 40 primeros segundos de excitación), creciendo a continuación muy rápidamente hasta los 120", a partir de los cuales se estabiliza en el valor alcanzado. En cambio, la muestra 6 -23 presenta una emisión más intensa y prácticamente constante desde el instante en que se inicia la exposición. De esto se deduce que, el tiempo requerido para que la unidad integradora correspondiente al Fe alcance el valor de carga prefijado para que se corte la exposición, sea mucho mayor en el caso de las dos primeras muestras.

En el caso de control con FR puede observarse este mismo fenómeno.

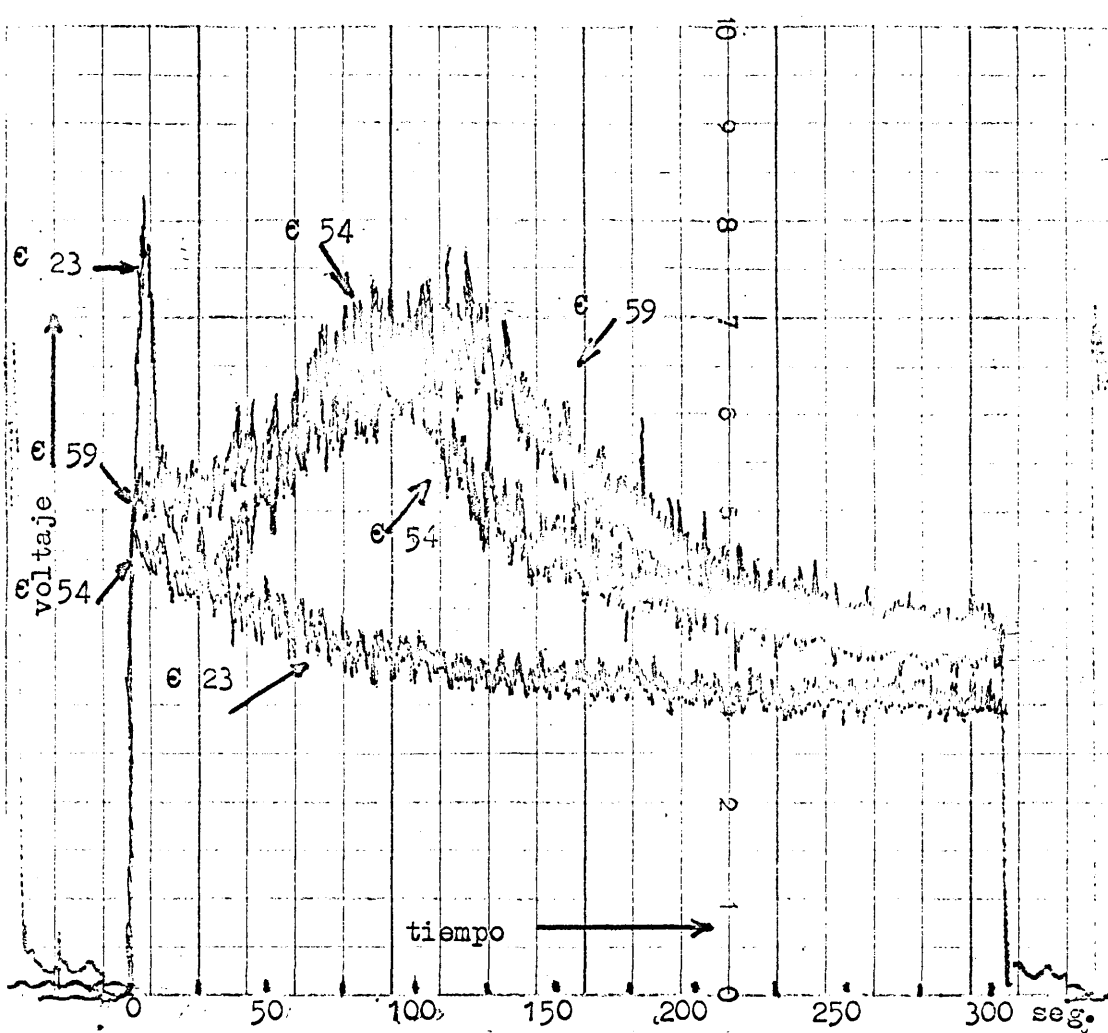
A continuación se trató de ver la intensidad de emisión instantánea recogida, en función del tiempo, por el fototubo correspondiente a la línea de azufre 1807 Å. Para ello se obtuvo el registro que se adjunta.



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detectores fototubos correspondientes a la línea 2493 Å, de Fe, y al FR, respectivamente)

Este registro muestra que la intensidad de la señal luminosa, acusada por los mencionados fototubos, viene afectada por la diferente distribución de los sulfuros.



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente a la línea 1807 Å, de S)

Este registro muestra que la intensidad de la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al S, viene afectada por la distribución de los sulfuros en la matriz.


Como en el mismo puede observarse, la emisión de las muestras € -54 y € -59 aumenta desde el principio de la excitación, hasta alcanzar un valor máximo entre los 70 y 120 segundos. A partir de este momento empieza a disminuir y se estabiliza alrededor de los 180 segundos.

En cambio, la emisión correspondiente a la muestra € -23, disminuye suavemente al principio, estabilizándose a partir de los 30 segundos, aproximadamente. Esto explica el hecho de que, al realizar una integración a tiempo constante, el número de cuentas presentado por las muestras € -54 y € -59 es mucho mayor que el correspondiente a la € -23.

Para resolver los problemas planteados por estas muestras, se siguieron dos caminos:

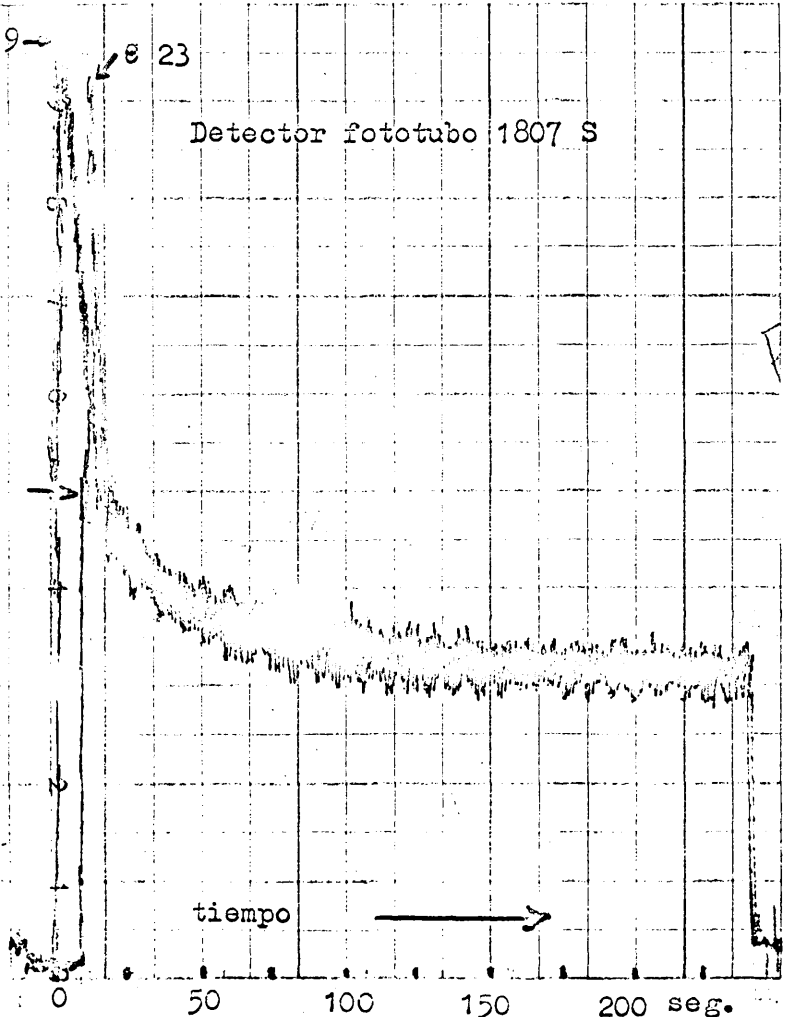
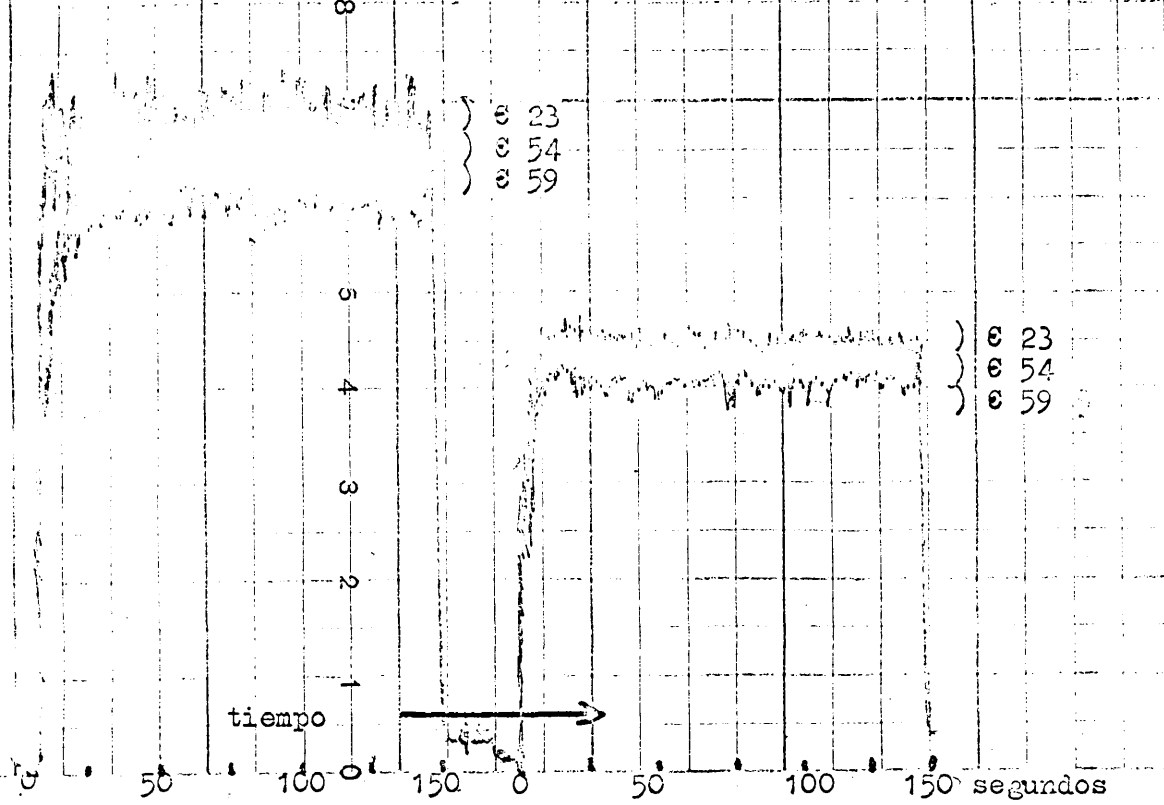
a) Dado que su contenido en S es del orden del presentado por las fundiciones, se modificaron las condiciones de excitación, empleando otras con características más similares a las de arco ( $\approx$ ), que son las habitualmente empleadas en este tipo de materiales. De este modo, el tiempo de integración correspondiente a estas muestras es totalmente normal, como se pone de manifiesto en los registros voltaje/tiempo obtenidos con estas condiciones de trabajo y que se incluyen a continuación. Sin embargo, no se ha adoptado esta solución debido a que, en primer lugar, no presenta una aplicación general (determinación simultánea de varios elementos); en segundo lugar, porque exige cambiar el contraelectrodo de Ag cada vez que se realiza una descarga (esto supone pérdida de tiempo y aumento de coste en el mantenimiento del equipo), la cual origina una huella mucho más profunda en la probeta y un aumento del tiempo invertido en su posterior lijado, con el consiguiente consumo de material (factores muy importantes cuando se hace uso de muestras patrones).

---

( $\approx$ ) 0  , 5  $\mu$ F y 360  $\mu$ H

Detector fototubo FR

Detector fototubo 2493 Fe



REGISTROS VOLTAJE/TIEMPO  
(condiciones de excitación:  
0 , 5  $\mu$ F, 360  $\mu$ H, tensión  
puntas  $\underline{\quad}$  900 V).

Estos registros muestran  
que, mediante las condicio-  
nes de excitación indicadas,  
se eliminan las anomalías  
originadas por la distribu-  
ción irregular de los sulfu-  
ros, durante la excitación  
de estos materiales.

b) Manteniendo las condiciones normales de excitación, y a la vista del tiempo que tarda en estabilizarse la intensidad de emisión que llega a los fototubos correspondientes al Fe (2493 Å), y al FR, se aumentó el período de preintegración a 180 segundos, para que las muestras C-54 y C-59 presentasen un comportamiento normal. De esta forma se obtuvieron resultados normales y concordantes.

#### 5.2.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en azufre comprendidos entre el 0,010 y el 0,20%.
- 2) Reunificación, en una sola gráfica, de todos los materiales ensayados, mediante el empleo del FR como control del tiempo de integración.
- 3) Solución del problema presentado por las muestras con alto contenido en azufre y distribución anormal de este elemento, mediante el empleo de un período de preintegración de 180 segundos.

#### 5.2.5 - Estudio estadístico

Para este estudio se realizaron 20 exposiciones de varias de las muestras ensayadas, dándose a continuación los datos correspondientes a la muestra CENIM -23, que presenta un alto contenido de azufre (0,20%) y a la muestra CENIM -4, cuyo contenido de dicho elemento es del orden normal (0,02%)

MUESTRA CENIM-23 (0,20% de S)

Lecuras (z)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
----------------	---------------------	---------------------------------

700	20	400
726	6	36
731	11	121
702	18	324
730	10	100
725	5	25
730	10	100
711	9	81
729	9	81
730	10	100
725	5	25
703	17	289
730	10	100
725	5	25
700	20	400
732	12	144
724	4	16
710	10	100
716	4	16
725	5	25

$\Sigma = 14400$	-	$\Sigma 2508$
$\bar{X} = 720$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{e^2}{N-1}} = 11$$

Desviación típica de la media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 2,5$$

$$19,95 = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = 2,1 \cdot 2,5 = \pm 5,2$$

$$\bar{X} \pm L = 720 \pm 5,2$$

Traducido en porcentaje de S,  
resulta:

$$\% S = 0,20 \pm 0,03$$

MUESTRA CENIM- 4 (0,020% de S)

Lecturas (x)	Desviaciones (a)	Cuadrado de las desviaciones
60	0	0
65	5	25
60	0	0
62	2	4
57	3	9
61	1	1
59	1	1
62	2	4
60	0	0
65	5	25
53	7	49
52	8	64
57	3	9
63	3	9
68	8	64
65	5	25
60	0	0
61	1	1
61	1	1
60	0	0
$\Sigma = 1211$	-	$\Sigma = 291$
$\bar{x} = 60$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum a^2}{N-1}} = 4$$

Desviación típica media:

$$\sqrt{\frac{s}{N}} \approx 0,8$$

$$19,95 = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad de 95%:

$$\pm L = \pm t\left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right) = 2,1 \cdot 0,8 = \pm 1,7$$

$$\bar{X} \pm L = 60 \pm 1,7$$

Traducido en porcentaje de S, resulta:

$$\% S = 0,020 \pm 0,002$$

Patrón interno Fe y FR

$\lambda = 1807 \text{ \AA}$

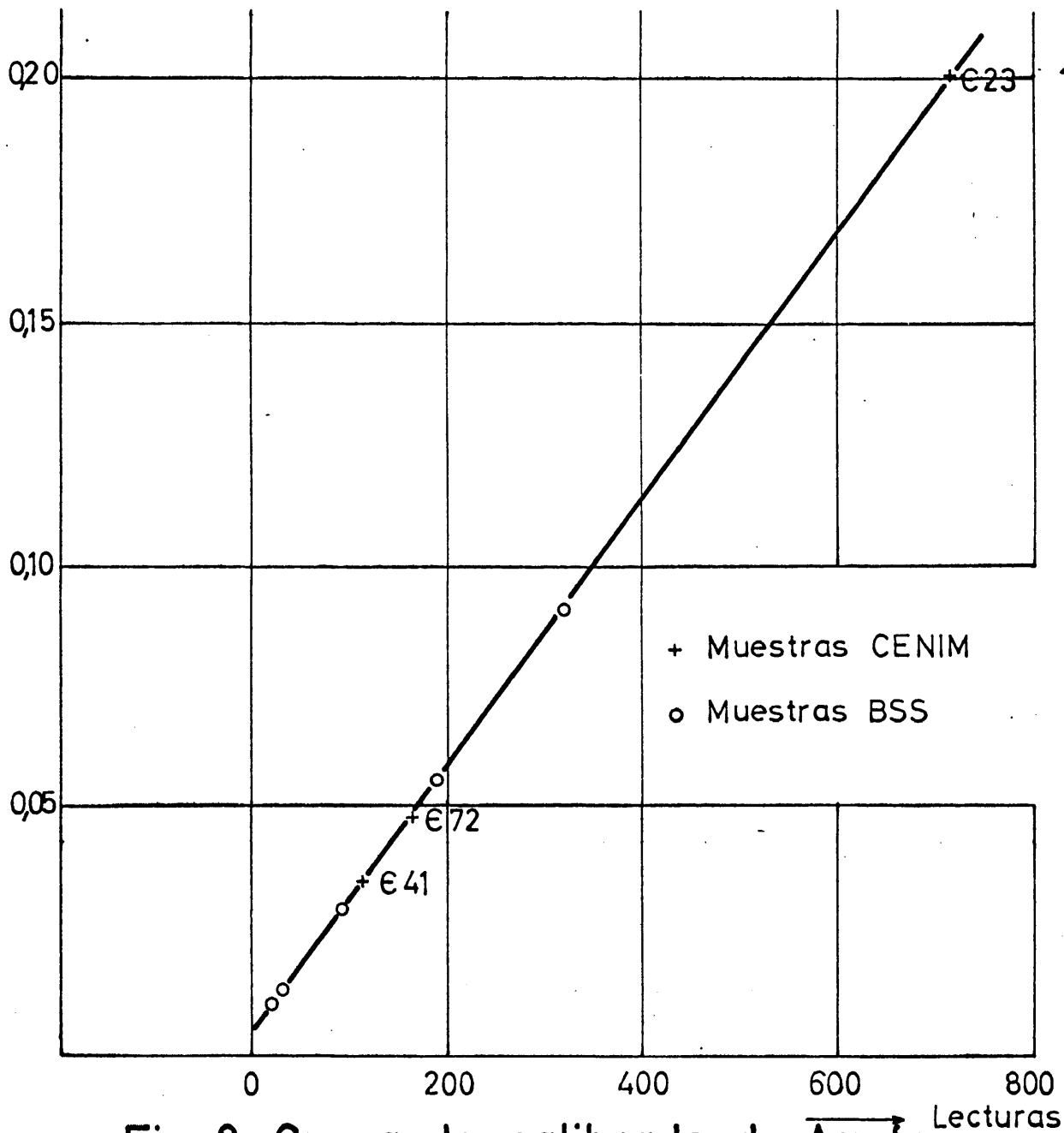


Fig.8 Curva de calibrado de Azufre

### 5.3 - SILICIO ( $\lambda = 2124 \text{ \AA}$ )

#### 5.3.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado mediante el empleo de las siguientes series de muestras tipo: NBS/1161 a NBS/1168, SS/31 a SS/35 y SS-1/1 a SS-8/1, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,025 y el 0,96% de silicio (estas tres series son aceros con contenidos en Fe  $\geq 93\%$ ). También se ha empleado la serie NBS/845 a NBS/850 y las muestras NBS/1184 y NBS/1185, siendo todas ellas altamente aleadas y que cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,12 y el 1,25%.

Mediante el empleo de la muestra CENIM -12, se ha conseguido ampliar el dominio de concentraciones hasta el 1,70% de silicio (este valor ha sido previamente contrastado en diversos laboratorios y por distintas técnicas).

#### 5.3.2 - Curvas de calibrado

##### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

A la vista de la figura 9, que se presenta al final del capítulo, y de la tabla que a continuación se incluye, se ve la influencia que ejerce el porcentaje de hierro existente en la muestra, en la determinación del silicio.

MUESTRAS	% Fe	LECTURAS	% Si
SS- 1/1	95	400	0,41
CENIM- 31	76	470	0,39
NBS/1163	97	400	0,41
NBS/1185	66	570	0,40
CENIM- 35	95	750	1,0
CENIM- 48	91	875	0,98

En este caso, esta influencia se pone muy claramente de manifiesto por disponer de una gran variedad de muestras que presentan contenidos similares en silicio (SS- 1/1, E -31, NBS/1163 y NBS/1185), pero diversos porcentajes de elementos de aleación, lo cual repercute en el porcentaje de hierro presente y, por consiguiente, en el tiempo de integración.

#### Patrón interno FR

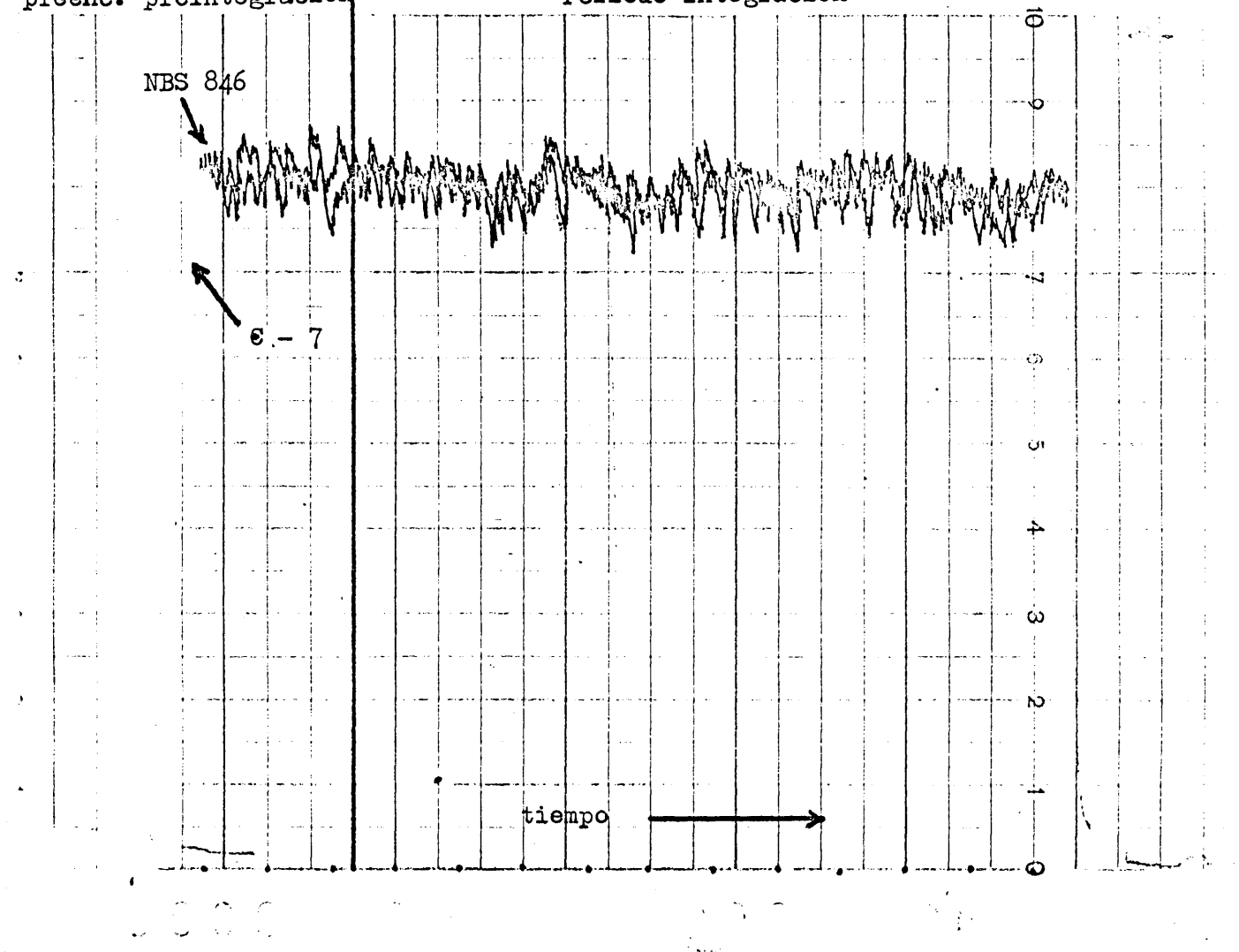
Mediante el empleo del "haz reflejado" como patrón interno se han conseguido unificar las lecturas correspondientes al silicio de las diversas muestras ensayadas, en solo dos curvas de calibrado, una para los aceros al carbono y de baja y alta aleación, pero con contenidos en Cr inferiores al 5%, y otra para los aceros aleados con contenidos en Cr superiores al 5%. Este hecho se manifiesta en la figura 9 (Gráfica de calibrado, patrón interno FR).

#### 5.3.3 - Interferencias

La única interferencia observada en la determinación de silicio, cuando se emplea el FR como control del tiempo de integración, es la producida por la presencia del Cr en contenidos superiores al 5%, que origina una disminución en las lecturas correspondientes al silicio.

En principio se pensó ocurría un caso similar al del carbono, es decir, que los aceros aleados, en este caso al Cr, emitiesen con menor intensidad que el resto de los aceros, para un mismo contenido en silicio.

Para comprobar este punto se estudió la emisión instantánea, en función del tiempo, de dicho elemento, mediante el registro correspondiente con las muestras CENIM - 7 y NBS - 846 (ambas tienen 1,1% de silicio, pero la primeramente citada no contiene Cr, mientras que, la segunda, figura con un 18%).



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente a la línea 2124 Å, de Si)

En este registro se pone de manifiesto que la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al Si, es similar para un mismo porcentaje de este elemento, en los aceros aleados y en los no aleados.

A la vista de este registro se observa claramente que el fenómeno no es atribuible a la distinta emisibilidad.

Un estudio detenido de los tiempos de integración aclara este fenómeno, ya que aunque en una pequeña proporción ( $\approx 3''$ ) los tiempos de integración para los aceros aleados al Cr ( 5%) son menores que para los demás aceros, cuando se trabaja con FR como patrón interno. Este fenómeno que hace que el fototubo del "haz reflejado" se cargue antes, siendo menor el tiempo de integración, puede atribuirse, bien a que alguna de las radiaciones emitidas por los aceros al cromo, o el conjunto de ellas, contribuyan a que la luz reflejada por la red de difracción sea más intensa, o bien a que alguna de estas radiaciones, de una longitud de onda determinada, llegue al fototubo del "haz reflejado" (después de ser difractada por la red), en cuyo caso a dicho fototubo le llegaría una componente normal reflejada, más una componente adicional difractada, con lo cual, al cargarse antes, se cortaría más rápidamente la exposición.

Igualando los tiempos de integración, lógicamente se igualan las lecturas y se obtiene una única gráfica de calibrado.

#### 5.3.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en Si comprendidos entre el 0,025 y el 1,7%.
- 2) Imposibilidad de reunificar en gráficas de calibrado los puntos obtenidos para las diversas muestras ensayadas, cuando se emplea el Fe como patrón interno.
- 3) Existencia de dos gráficas de calibrado: Una para los ace -

ros con Cr (>5%), y otra para el resto de la gran variedad de materiales ensayados, empleando el FR como control del tiempo de integración.

### 5.3.5 - Estudio estadístico

A continuación se incluyen los datos correspondientes a la muestra CENIM - 7, que presenta lecturas muy representativas:

MUESTRA CENIM -7 (1,18 % de Si)		
Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
850	2	4
832	16	256
865	17	189
839	9	81
840	8	64
837	11	121
845	3	9
862	14	196
864	16	256
841	7	49
835	13	169
840	8	64
850	2	4
835	13	164
842	6	36
862	14	196
860	12	144
850	2	4
865	17	289
850	2	4
$\Sigma = 16960$	-	$\Sigma = 2388$
$\bar{x} = 848$	-	-

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = 11,2$$

Desviación típica media:  $\sqrt{\frac{s}{N}} = 2,5$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = 2,1 \cdot 2,5 = \pm 5,2$$

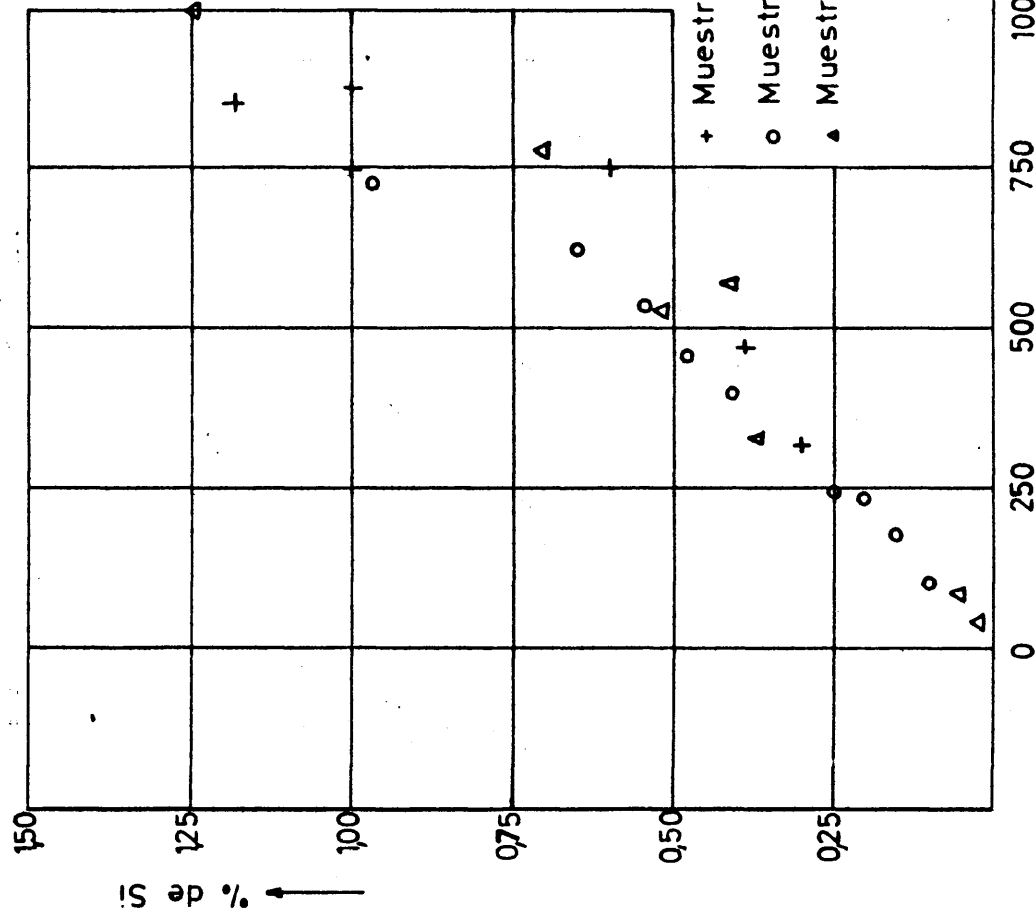
$$\bar{x} \pm L = 848 \pm 5,2$$

Traducido en porcentaje de Si, resulta:

$$\% \text{ Si} = 1,18 \pm 0,02$$

Patrón interno Fe

$\lambda = 2124 \text{ \AA}$



Patr\u00f3n interno FR

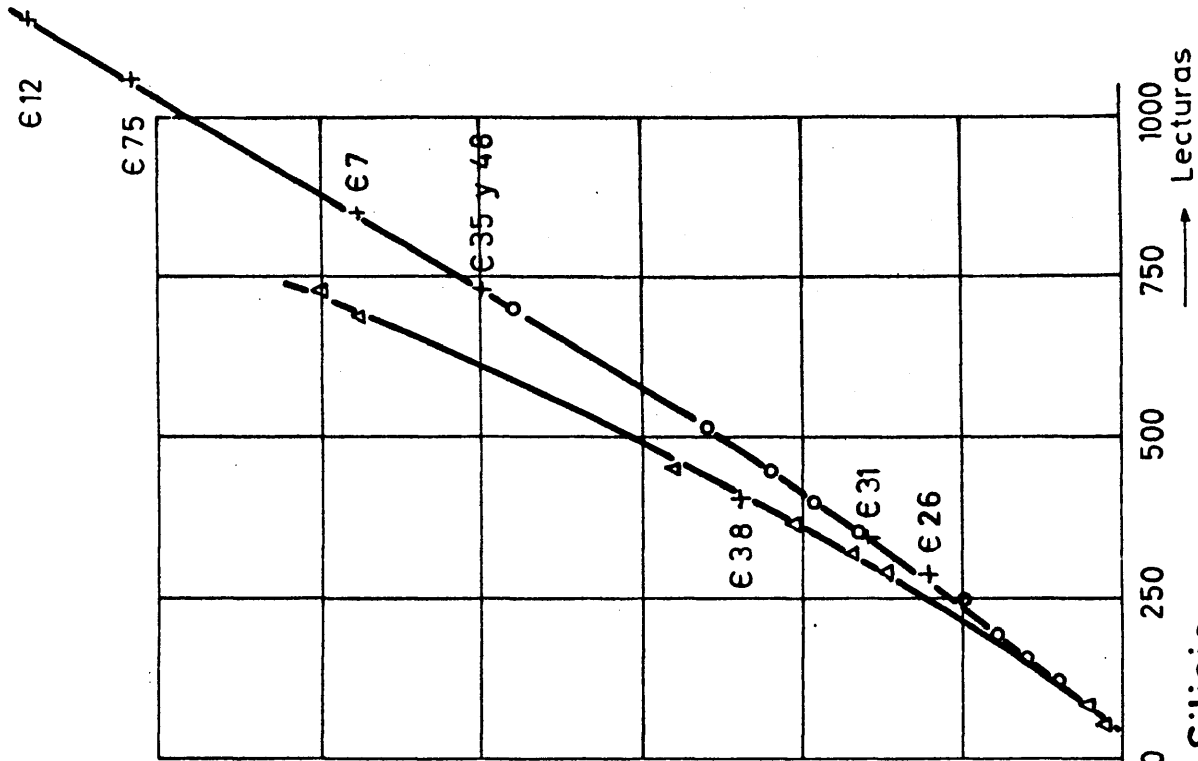


Fig.9 Curvas de calibrado de Silicio

## 5.4 - FOSFORO ( $\lambda = 1783 \text{ \AA}$ )

### 5.4.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado mediante las dos series de muestras tipo, con contenidos en fósforo certificados, de que se disponía. Estas series de muestras son: SS/31 a SS/35 y NBS/1161 a NBS/1168, las cuales cubren un dominio desde el 0,004 al 0,067% de fósforo (se trata en ambas series de aceros con contenido en Fe  $\gg 97\%$ ).

Mediante el empleo de la probeta CENIM -23, muestra de mayor contenido en fósforo de que se disponía, previamente analizada y contrastada por diversas técnicas analíticas y distintos laboratorios, se pudo ampliar el dominio de concentraciones hasta el 0,077%, punto que se halla sobre la recta resultante al extrapolar la curva de calibrado realizada con las muestras patrones.

### 5.4.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

A la vista de la tabla siguiente y de la figura 10 que se incluye al final del capítulo, se observa que los aceros con un porcentaje de elementos de aleación  $\gg 4\%$  (cuando se trabaja con Fe como patrón interno) dan valores excesivamente altos en P, debido al mayor tiempo de integración que presentan a medida que disminuye el porcentaje de hierro.

MUESTRAS CENIM	% W	% otros elementos aleación	Tiempo de inte- gración (")	% de P	
				Real	Encontrado
ε -33	1,7	13	29	0,010	0,017
ε -52	-	13,5	28	0,017	0,027
ε -46	-	15	29	0,017	0,025
ε -28	-	29	31	0,016	0,047
ε -38	-	35	31	0,026	0,060
ε -34	2	4,5	24	0,023	0,022
ε -35	0,2	3	23	0,010	0,012
ε -37	4	3	24	0,026	0,037
ε -32	6,5	12	29	0,019	0,067
ε -36	10	3,5	27	0,016	0,065
ε -30	18	7	30	0,025	0,080
e - 4	-	3,5	22	0,012	0,013

Dentro de estas anomalías aparece un caso extremo, fuera de los errores lógicamente atribuibles al aumento del tiempo de integración sobre el valor medio de 22 segundos. Este es el caso de los aceros al W que se estudian en el apartado de las interferencias.

### Patrón interno FR

A la vista de los fenómenos acusados con patrón interno Fe, se ha tratado de ver el comportamiento de las probetas controlando el tiempo de integración mediante el "haz reflejado".

Como puede apreciarse asimismo en la figura 10, desaparecen los errores producidos por la influencia de los distintos porcentajes de elementos de aleación, excepto para el caso de los aceros al W, que siguen apareciendo desplazados a la derecha de la gráfica y, en tanto mayor grado, cuanto mayor es el contenido de dicho elemento.

Por tanto, con FR como patrón interno, todos los aceros ensayados, lo mismo al carbono, como de baja y alta aleación, caen en una única gráfica, siempre y cuando no haya volframio presente en contenido superior al 0,5%.

#### 5.4.3 - Interferencias

Como se ha indicado, el volframio perturba en la determinación del fósforo, originando lecturas más elevadas y, por tanto, resultados excesivamente altos.

Para explicar esta interferencia y puesto que el tiempo de integración no es superior al del resto de las muestras ensayadas, cuando se trabaja con FR, se ha pensado en dos posibilidades:

- a) Superposición espectral de una línea de W sobre la línea de P utilizada ( $\lambda = 1783 \text{ \AA}$ ).
- b) Exaltación de la emisión del P debida a la presencia del W.

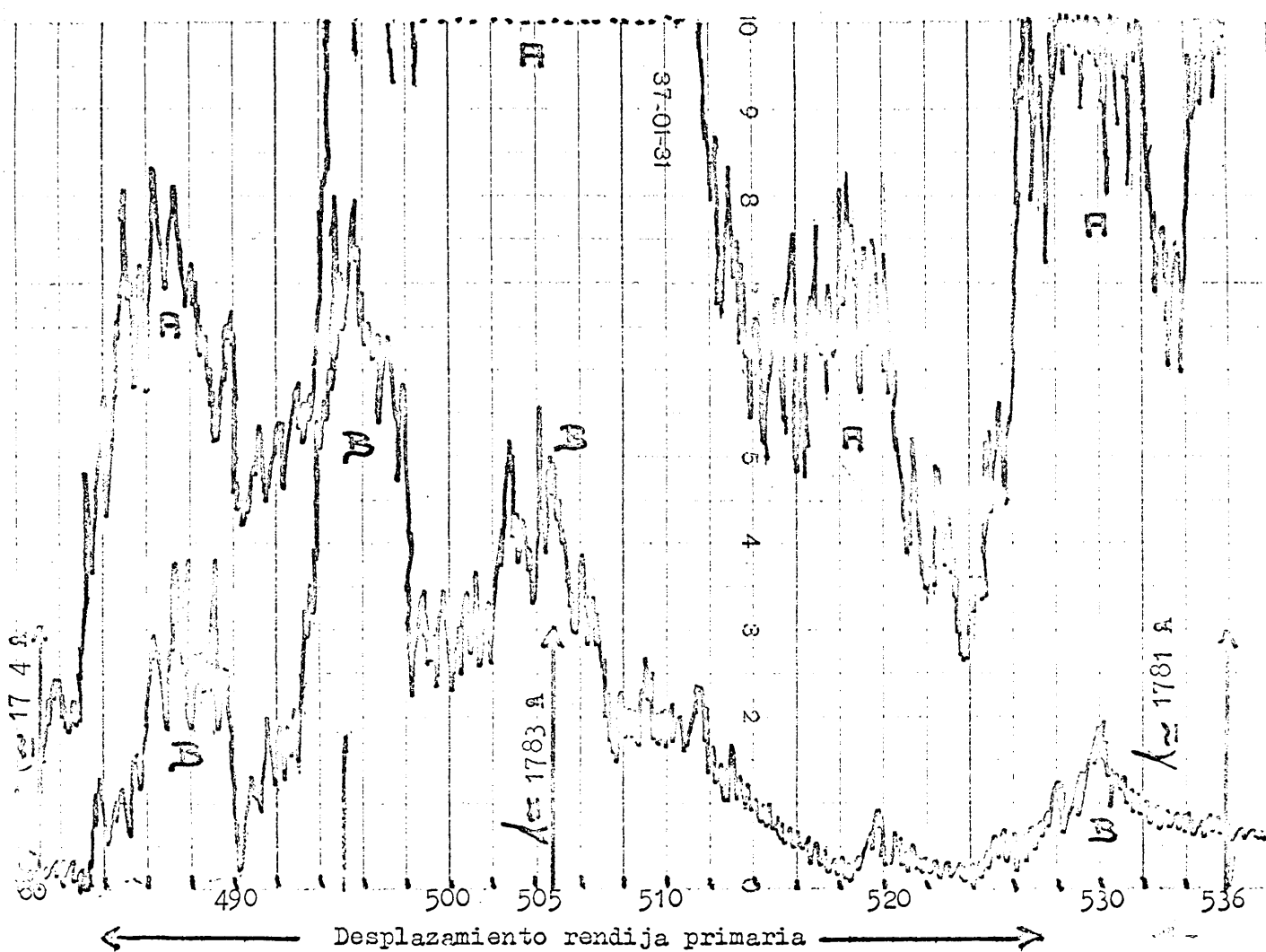
Para estudiar el primer caso y puesto que, consultada la bibliografía disponible al respecto (36-37-38), no se encontró tabulada ninguna línea de W en longitudes de onda próximas a 1783 Å, ni en longitudes de onda menores, cuyo segundo orden cayese en dicha zona, se realizaron los ensayos que se detallan a continuación:

Se establecieron los perfiles de las distintas líneas que presentan, en la región espectral objeto de estudio, las muestras A (volframio puro de la firma Johnson Matthey), B (muestra E -23, acero no aleado) y C (muestra E -30, acero aleado al volframio). Como puede observarse, en los registros voltaje/  $\lambda$ , que se incluyen, existe una emisión por parte de las muestras con volframio, tanto más intensa cuanto mayor es la proporción de dicho elemento, que se suma a la emisión real de fósforo, en la longitud de onda 1783 Å (dichos registros son los que se recogen en las dos páginas siguientes).

En el apéndice I se da la longitud de onda correspondiente a la línea de emisión del W que se ha encontrado en esta zona y que se ha establecido mediante el sistema indicado en dicho apéndice.

#### 5.4.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de fósforo comprendidos entre el 0,004 y el 0,077%.
- 2) Imposibilidad de reunificar en gráficas de calibrado los puntos obtenidos para las diversas muestras ensayadas, cuando se emplea el Fe como patrón interno.
- 3) Reunificación en una sola gráfica de los puntos correspondientes a la gran variedad de materiales ensayados (a excepción de los aceros al W), mediante el empleo del FR como control del tiempo de integración.

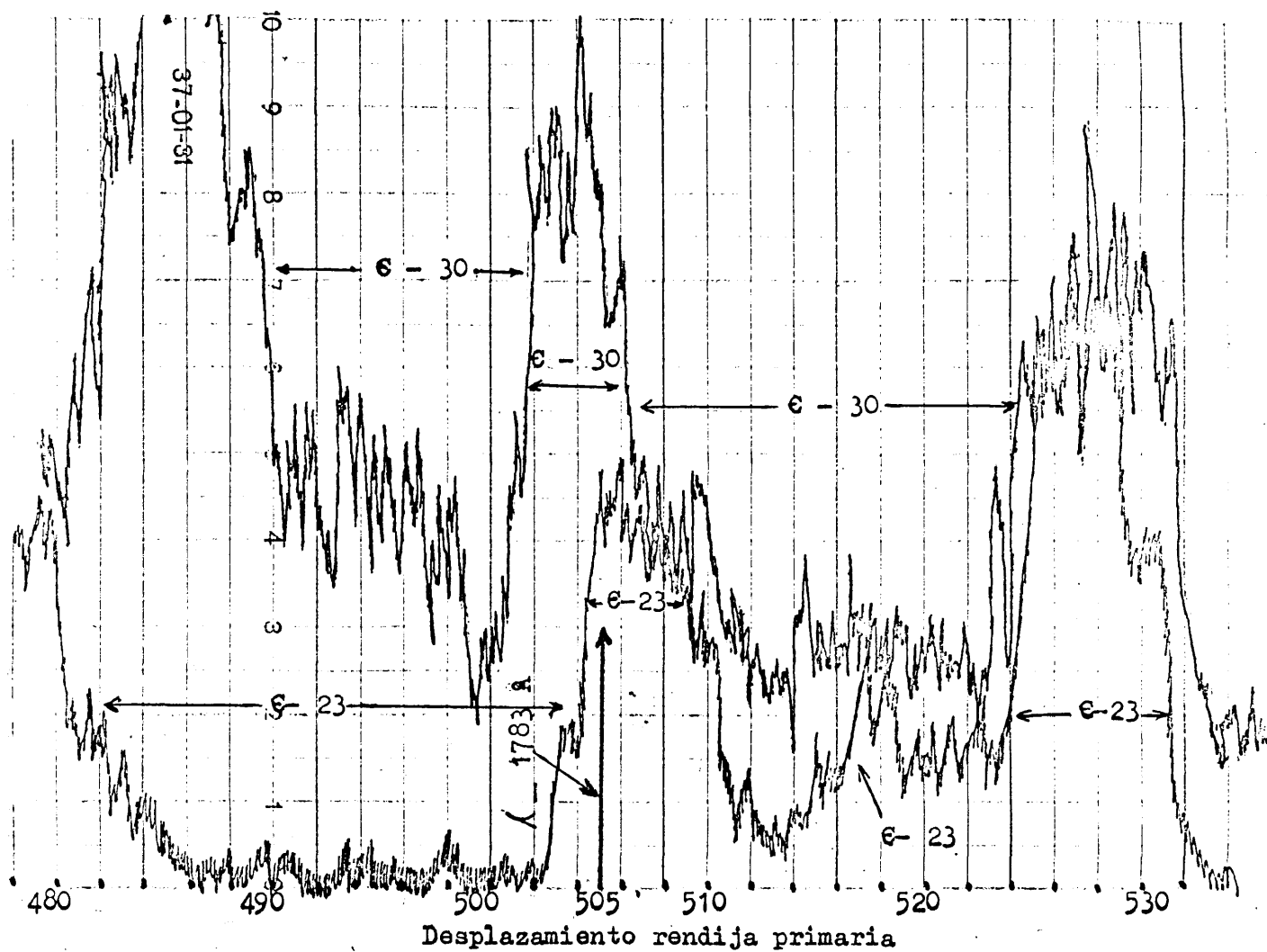


REGISTRO VOLTAJE/  $\lambda$

En este registro se recoge la emisión correspondiente a una muestra W puro (99,99%) en el entorno de la línea de P (1783 Å), mediante desplazamiento manual de la rendija primaria a derecha e izquierda de su posición normal de trabajo (505).

Registro A.- Sensibilidad similar a la empleada en las muestras C-23 y C-30, que se incluyen a continuación.

Registro B.- Sensibilidad mucho menor para recoger los picos de emisión existentes en la zona comprendida entre los 492 y los 512 dígitos.



REGISTROS/VOLTAJE/  $\lambda$

En estos registros se recoge la emisión correspondiente a las muestras E-23 y E-30 en el entorno de la línea de P (1783 Å), en la que se aprecia una mayor intensidad de emisión en la muestra E-30, que en la E-23, pese a contener menos P.

- 4) Justificación de la influencia del volframio sobre la determinación del fósforo ( $\lambda = 1783 \text{ \AA}$ ), por una interferencia espectral.

#### 5.4.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a la muestra CENIM - 23.

MUESTRA CENIM -23 (0,077% de P)		
Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
410	6	36
408	8	64
415	1	1
420	4	16
425	9	81
425	9	81
415	1	1
418	2	4
408	8	16
410	6	36
412	4	16
415	1	1
420	4	16
421	5	25
420	4	16
418	2	4
410	6	12
425	9	81
420	4	16
410	6	36
$\Sigma = 8325$	-	$\Sigma 559$
$\bar{x} = 416$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = 5,4$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} = 1,2$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = 1,2 \cdot 2,093 = \pm 2,5$$

$$\bar{x} \pm L = 416 \pm 2,5$$

Traducido en porcentaje de P, resulta:

$$\% P = 0,077 \pm 0,002$$

Patrón interno Fe

$\lambda = 1783 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

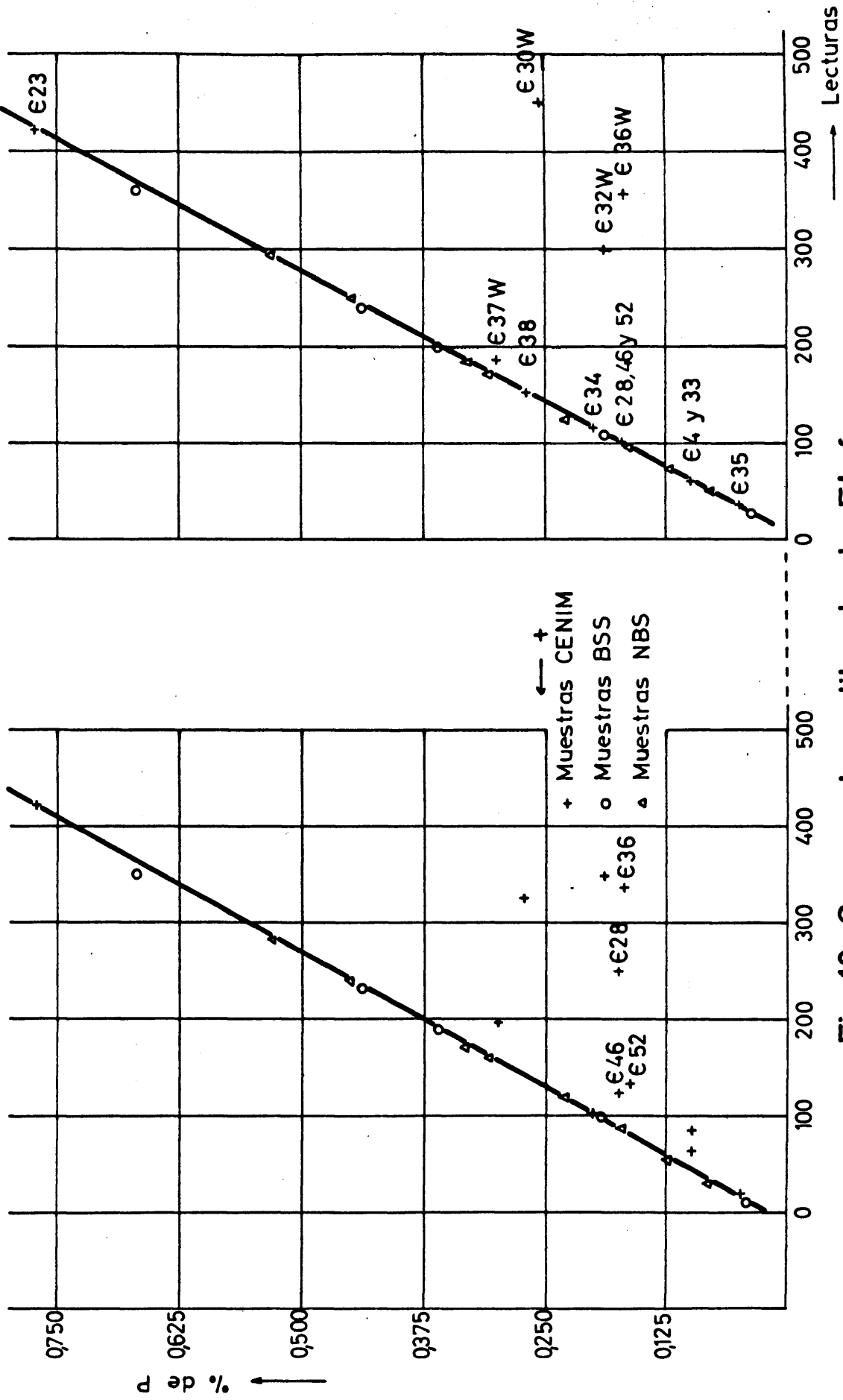


Fig.10 Curvas de calibrado de Fósforo

## 5.5 - MANGANESO ( $\lambda = 2933 \text{ \AA}$ )

### 5.5.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo SS-31 a SS-35, SS- 1/1 a SS- 8/1 y SS-56 a SS-60, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre 0,12 y 1,54% de Mn (estas tres series con aceros con contenidos en Fe  $\gt 93\%$ ). También se ha empleado la serie NBS/845 a NBS/850, y las muestras NBS/1184, NBS/1185 y NBS 837, todas ellas altamente aleadas y con un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,23 y 1,63% de Mn.

### 5.5.2 - Curvas de calibrado

En principio se utilizaron dos longitudes de onda distintas para la determinación del manganeso: 2639  $\text{\AA}$  y 2933  $\text{\AA}$ . La primera es muy poco sensible y, por lo tanto, se recomienda para los aceros aleados al manganeso ( $\gt 5\%$ ). De ahí que en este trabajo, dado los materiales ensayados, se hayan encontrado resultados más satisfactorios en  $\lambda = 2933 \text{ \AA}$ , siendo ésta la línea elegida definitivamente.

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

La gráfica que se presenta al final de este capítulo, junto con el cuadro de composiciones que se incluye en la Parte IV, capítulo 6, ponen claramente de manifiesto la influencia ejercida por los distintos porcentajes de elementos de aleación, cuando se trabaja con Fe como patrón interno, haciéndose imposible establecer una gráfica de calibrado.

Existe, además, un caso particular. Se trata de los aceros con contenidos en S  $\gg$  0,05%. Estos aceros presentan lecturas anormalmente altas para el Mn, siendo por tanto los resultados excesivamente elevados y, en tanto mayor grado, cuanto mayor es el contenido en S.

En la tabla siguiente se recogen tres muestras con características muy especiales. Poseen un contenido en Mn muy similar, pero mientras la muestra SS - 1/1 es un acero que cae dentro de las muestras totalmente normales, la CENIM -55 presenta un elevado contenido en S y la CENIM -28 un elevado porcentaje de elementos de aleación.

MUESTRAS	% ELEMENTOS ALEACION	TIEMPO DE INTEGRACION (")	%S	% Mn	
				REAL	ENCONTRADO
SS - 1/1	6	22	0,03	1,54	1,54
CENIM -55	2	21	0,17	1,53	1,8
CENIM -28	28	31	0,015	1,66	1,8

Como puede observarse, sólo la primera da resultados concordantes. Las dos restantes, una por poseer mucho S y otra por ser muy aleada y tener por tanto un tiempo de integración muy alto, dan resultados de Mn anormalmente elevados.

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se ha conseguido unificar las lecturas correspon -

dientes al Mn de las diversas muestras ensayadas, en solo dos curvas de calibrado: Una para los aceros al C y de baja y alta aleación, pero con contenidos en Cr inferiores al 5%, y otra para los aceros aleados con contenidos superiores a dicho porcentaje, en este mismo elemento. Este hecho se manifiesta en la figura 11.

También aquí se pone de manifiesto la interferencia debida a los contenidos en S superiores al 0,05%, de la cual se ha hablado al tratar del empleo del Fe como patrón interno.

### 5.5.3 - Interferencias

Como ya se ha indicado, cuando se emplea el FR como control del tiempo de integración, existen únicamente dos tipos de interferencias:

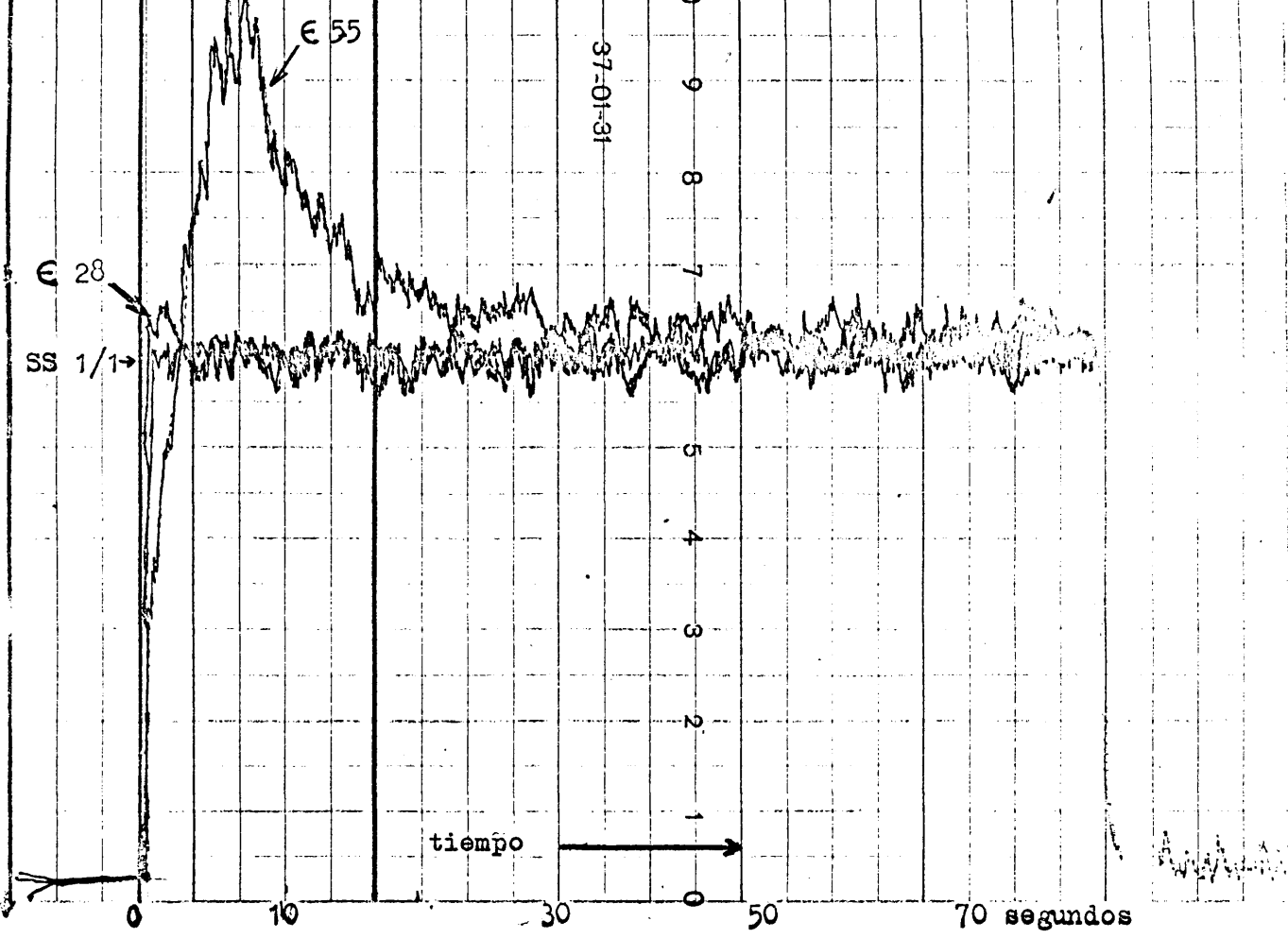
a) La debida a la presencia de un elevado porcentaje de Cr (> 5%). Este caso es similar al presentado en el Si, como se vió en el apartado 5.3.3.

b) La debida a la presencia de S.

Para estudiar esta interferencia se realizaron los registros voltaje/tiempo correspondientes a la emisión instantánea acusada por la línea 2933 Å, del Mn, y que se incluyen a continuación. Las muestras empleadas fueron: SS- 1/1, E -28 y E -55, que, como ya se ha dicho, poseen un porcentaje de Mn similar, pero, mientras la primera es un acero no aleado, la segunda tiene un 28% de elementos de aleación y, la tercera, un 0,17% de S.

preenc. preintegración

periodo integración



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(detector fototubo correspondiente a la línea 2933 Å, de Mn)

En este registro se pone de manifiesto que la señal luminosa recogida por el fototubo correspondiente al manganeso, presenta un máximo al principio de la exposición, cuando el contenido de S presente es  $\geq 0,05\%$ .

Como puede observarse, la presencia de un elevado porcentaje de azufre hace que la emisión debida al manganeso sea muy intensa al principio, necesitando un período de, aproximadamente, 30", para estabilizarse y normalizarse. Así pues, realizando las exposiciones con un período de preintegración de 30", los resultados obtenidos se normalizan.

Como puede apreciarse, la presencia de un porcentaje elevado de S (caso de la muestra C -55), hace que la emisión correspondiente al Mn sea muy intensa durante los 25 primeros segundos de excitación, estabilizándose a partir de este momento y presentando una intensidad normal de emisión (de acuerdo con su contenido en Mn). Como consecuencia de esta observación puede establecerse que, fijando un tiempo de preintegración igual o superior a los 30", se puede eliminar la perturbación causada por el S, cuando este se encuentra en contenidos superiores al 0,05%.

En este mismo registro se pone de manifiesto que, la emisión correspondiente al Mn en la muestra C -28, a pesar de ser altamente aleada ( $Cr > 5\%$ ), es similar a la de la muestra SS -1/1 ( $\% Cr = 0,5$ ), debiéndose el hecho de que presente una lectura anormalmente alta, a que el tiempo de integración (control con FR), es menor, por las causas apuntadas en el capítulo del Si, apartado 5.3.3.

Así pues, a la vista del estudio de los dos tipos de interferencias encontradas, se puede establecer como muestra la tabla siguiente, que, operando con 30" de preintegración y un

tiempo constante de integración, se unifican los resultados encontrados para el manganeso.

MUESTRAS	% ELEMENTOS ALEACION	TIEMPOS DE INTEGRACION (")	% S	% Mn	
				REAL	ENCONTRADO
SS - 1/1	6	22	0,03	1,54	1,55
CENIM -55	2	22	0,17	1,53	1,55
CENIM -28	28 (18% Cr)	22	0,015	1,66	1,62

#### 5.5.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en manganeso comprendidos entre el 0,12 y el 1,63%.
- 2) Imposibilidad de unificar resultados y gráficas, trabajando con Fe como patrón interno.
- 3) Necesidad de trabajar con un tiempo de preintegración de 30", cuando se trata de aceros con contenidos en S > 0,05%.
- 4) Existencia de dos gráficas de calibrado: Una para los aceros al cromo (> 5%), y otra para el resto de la gran variedad de materiales ensayados, empleando el FR como control del tiempo de integración.

#### 5.5.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a la muestra CENIM -7.

MUESTRA CENIM -7 (1,3 % de Mn)

Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
----------------	---------------------	---------------------------------

650	1	1
631	20	400
629	22	484
645	6	36
672	21	441
667	16	256
652	1	1
663	12	144
636	15	225
652	1	1
670	19	361
649	2	4
661	10	100
639	12	144
644	7	49
645	6	36
670	19	361
640	11	121
652	1	1
655	4	16

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = \approx 13$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} = \frac{13}{4,4} = 2,9$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 1,9 \approx \pm 6$$

$$\bar{X} \pm L = 651 \pm 6$$

Traducido en porcentaje de Mn, resulta:

$$\% \text{ Mn} = 1,30 \pm 0,02$$

$\Sigma = 13022$	-	$\Sigma = 3182$
$\bar{x} = 651$		

Patrón interno Fe

$\lambda = 2933 \text{ \AA}$

Patrón interno ER

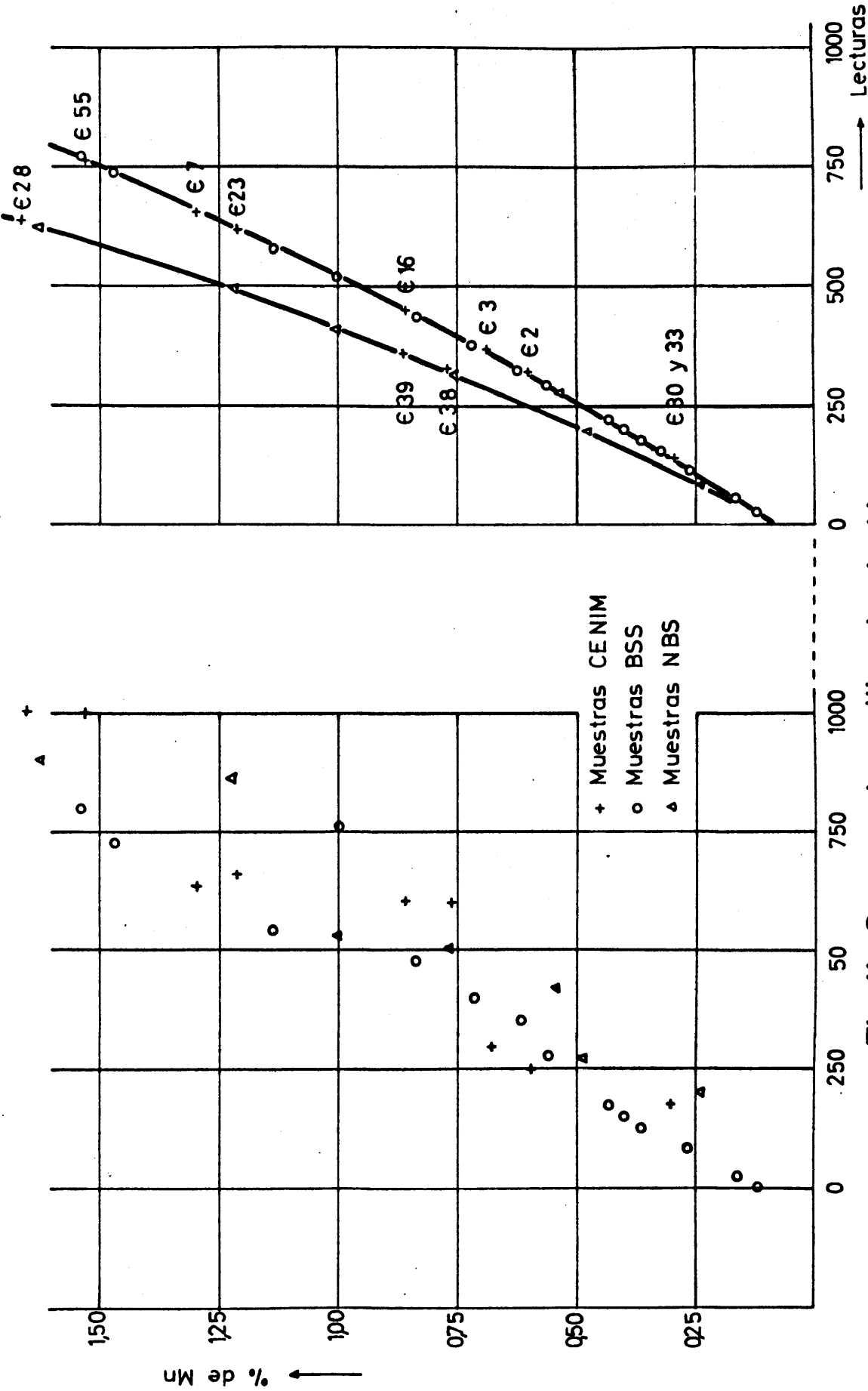


Fig.11 Curvas de calibrado de Manganeso

## 5.6 - NIQUEL ( $\lambda = 3414 \text{ \AA}$ )

### 5.6.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-50 a SS-55, SS 1/1 a SS 8/1, NBS-1184 y NBS-1185, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,022 y el 24,8% de níquel.

### 5.6.2 - Curvas de calibrado

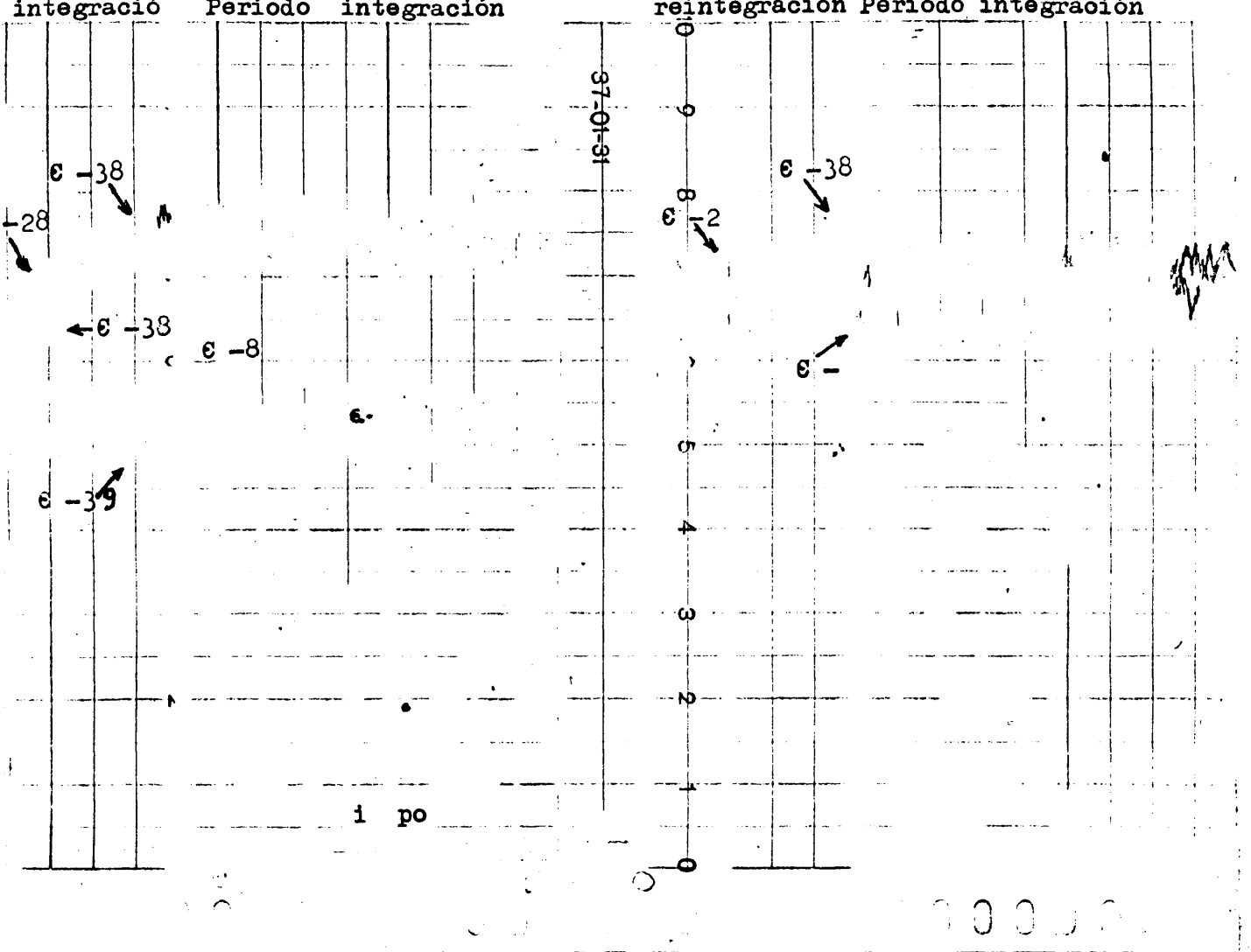
En principio se utilizaron dos longitudes de onda distintas para la determinación del Ni: 2316  $\text{\AA}$  y 3414  $\text{\AA}$ , comprobándose que se comportaban de una manera totalmente distinta.

Para ver cual de estas dos líneas era la más conveniente para analizar el conjunto de la amplia variedad de muestras ensayadas, se hizo un estudio de la emisión instantánea en función del tiempo que presentan los diferentes aceros en ambas longitudes de onda. Para este estudio se seleccionaron las muestras siguientes:

CENIM -8 (% Ni  $\approx$  4), CENIM -28 (% Ni  $\approx$  9) y CENIM -38 (% Ni  $\approx$  12).

Como puede apreciarse en los registros que se adjuntan, en  $\lambda = 2316 \text{ \AA}$ , la emisión correspondiente a estos materiales es prácticamente similar pese a su diferente contenido, lo cual quiere decir que esta línea es muy poco sensible.

Este hecho explica satisfactoriamente el fenómeno, a primera vista ilógico, de que en  $\lambda = 2316 \text{ \AA}$  se obtenga una



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(Detectores fototubos correspondientes a las líneas 3414 y 2316 Å, de Ni)

En ellos puede apreciarse la diferente respuesta que para una misma diferencia en contenidos de níquel (muestras 6-38 y 6-8), acusan estas dos líneas.

Registro A: Muestras 6-28, 6-38, 6-8, 6-3 y 6-39

Registro B: Muestras 6-28, 6-38 y 6-8.

gráfica de calibrado con una pendiente aceptable, cuando se trabaja con patrón interno Fe.

Esto sucede porque en la mayoría de las muestras disponibles, a medida que aumenta el porcentaje de níquel, disminuye el porcentaje de hierro, aumentando por consiguiente el tiempo de integración, compensándose de esta forma la manifiesta falta de sensibilidad. En cambio, con el "haz reflejado", los tiempos de integración son muy similares y, por consiguiente, las lecturas son del mismo orden.

Por el contrario, en  $\lambda = 3414 \text{ \AA}$  y como puede apreciarse en el registro anterior, se observa diferencia entre la emisión correspondiente a estas muestras. Se han incluido, además, las muestras CENIM-3 y CENIM-39, cuyo contenido en Ni es de 3 y 2,5%, respectivamente, para hacer más patentes los fenómenos anteriormente expuestos.

Como puede apreciarse, una diferencia de solo un 1% en Ni, es acusable por el fototubo correspondiente a la línea 3414  $\text{\AA}$ . En cambio, en la línea 2316  $\text{\AA}$  no se acusa diferencia, ni aún cuando los porcentajes de Ni difieren en un 8%.

Así pues, en los restantes ensayos se ha seleccionado la longitud de onda 3414  $\text{\AA}$  para la determinación del níquel.

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Puesto que el dominio de concentraciones es muy amplio, como se ha indicado en el apartado 5.6.1, se han desdoblado en dos las gráficas de calibrado, utilizando dos canales distintos. De esta forma, al final del capítulo aparecen dos gráficas diferentes: Una para los contenidos de Ni comprendidos entre el 0,022 y el 3,26%, y otra para

los contenidos comprendidos entre el 2,23 y el 24,8% (figuras 12 y 13)

Las anomalías que se observan en la gráfica correspondiente a los bajos contenidos (primer canal), se explican fácilmente al examinar la tabla siguiente, dada la diferencia que presentan los tiempos de integración.

MUESTRAS	TIEMPOS DE INTEGRACION (")	% Ni	LECTURAS
SS-6/1	34	0,19	140
SS-55	30	0,23	125
SS-3/1	37	1,0	600
NBS-1168	29	1,0	430
CENIM-41	32	1,0	550
SS-1/1	36	1,24	650
NBS-1161	30	1,73	650

Como puede observarse, muestras con un contenido similar en níquel como son la SS-3/1, NBS-1168 y CENIM-41, dan lecturas totalmente distintas, aumentando, como es lógico, a medida que aumenta el tiempo de integración. Por otra parte, muestras con distintos contenidos, como son la SS-1/1 y NBS-1161, dan lecturas similares al compensarse el menor contenido en níquel con el aumento de tiempo.

Respecto a las muestras con contenidos altos de níquel, se da el hecho práctico de que, a medida que aumenta el porcentaje de dicho elemento, disminuye el de hierro, aumentando, por tanto, el tiempo de integración de una manera proporcional y manteniéndose prácticamente cons -

tante la relación níquel/hierro. Esto hace que los puntos salgan alineados aunque sea de una manera artificial. No obstante, se dispone de dos muestras que no cumplen esta condición, debido al resto de los elementos de aleación presentes, resultando que, para un porcentaje mayor de níquel, el contenido en hierro es también mayor.

En la tabla siguiente se recogen los datos que ponen de manifiesto este fenómeno.

MUESTRAS	% Fe	TIEMPOS DE INTEGRACION (")	% Ni	LECTURAS
CENIM-25/20	53	39	20,5	1000
NBS-850	72	28	24,8	900

Esto explica la inversión que se aprecia en la posición de los puntos correspondientes a estas dos muestras, en la gráfica de los altos contenidos (segundo canal), con patrón interno Fe (figura 13).

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se han subsanado todas las anomalías antes apuntadas, tanto en lo referente a los bajos, como a los altos contenidos. De esta forma, no se encuentra ninguna anomalía destacable en las gráficas correspondientes que se incluyen asimismo al final del capítulo.

### 5.6.3 - Interferencias

Empleando la longitud de onda 3414 Å y el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia dentro de los materiales ensayados.

### 5.6.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de níquel comprendidos entre el 0,022 y el 24,8%.
- 2) Elección de la longitud de onda 3414 Å, frente a la 2316, por acusar más claramente una variación entre dos contenidos en níquel próximos.
- 3) Imposibilidad de unificar en una gráfica de calibrado los puntos correspondientes a las diversas muestras ensayadas, trabajando con Fe como patrón interno.
- 4) Reunificación, en una sola gráfica, de todas las muestras ensayadas, controlando el tiempo de integración con FR.

### 5.6.5 - Estudio estadístico

En este caso y puesto que el dominio de concentraciones es muy amplio, se han seleccionado dos muestras: Una con bajo contenido en níquel, y otra con un contenido elevado de este mismo elemento.

A continuación se dan los datos correspondientes a ambas muestras.

MUESTRA CENIM-6 (0,25% de Ni)

Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
160	1	1
142	17	309
145	14	196
151	8	64
160	1	1
175	16	256
170	11	121
145	14	196
160	1	1
172	13	169
175	16	256
160	1	1
140	19	361
177	18	324
163	4	16
160	1	1
155	4	16
150	9	81
150	9	81
$\Sigma = 3176$	-	$\Sigma = 2500$
$\bar{x} = 159$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = 11,5$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} = 2,6$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = 2,1 \cdot 2,6 \approx \pm 5,5$$

$$\bar{x} \pm L = 159 \pm 5,5$$

Traducido en porcentaje de Ni, resulta:

$$\% Ni = 0,25 \pm 0,02$$

$\epsilon - 38$  (12,6% Ni)

Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
690	22	484
730	18	324
702	10	100
719	7	49
715	3	9
718	6	36
720	8	64
695	17	289
699	13	169
710	2	4
740	28	784
732	20	400
710	2	4
695	17	289
713	1	1
725	13	169
719	7	49
680	32	1024
701	11	121
733	21	441
$\Sigma = 14246$	-	$\Sigma 4711$
$\bar{x} = 712$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 15,5$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} \approx 3,5$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) \pm 2,1 \cdot 3,5 \approx \pm 7,5$$

$$\bar{x} \pm L = 712 \pm 7,5$$

Traducido en porcentaje de Ni, resulta:

$$\% Ni = 12,6 \pm 0,2$$

Patrón interno Fe

Patrón interno FR

$\lambda = 3414 \text{ \AA}$

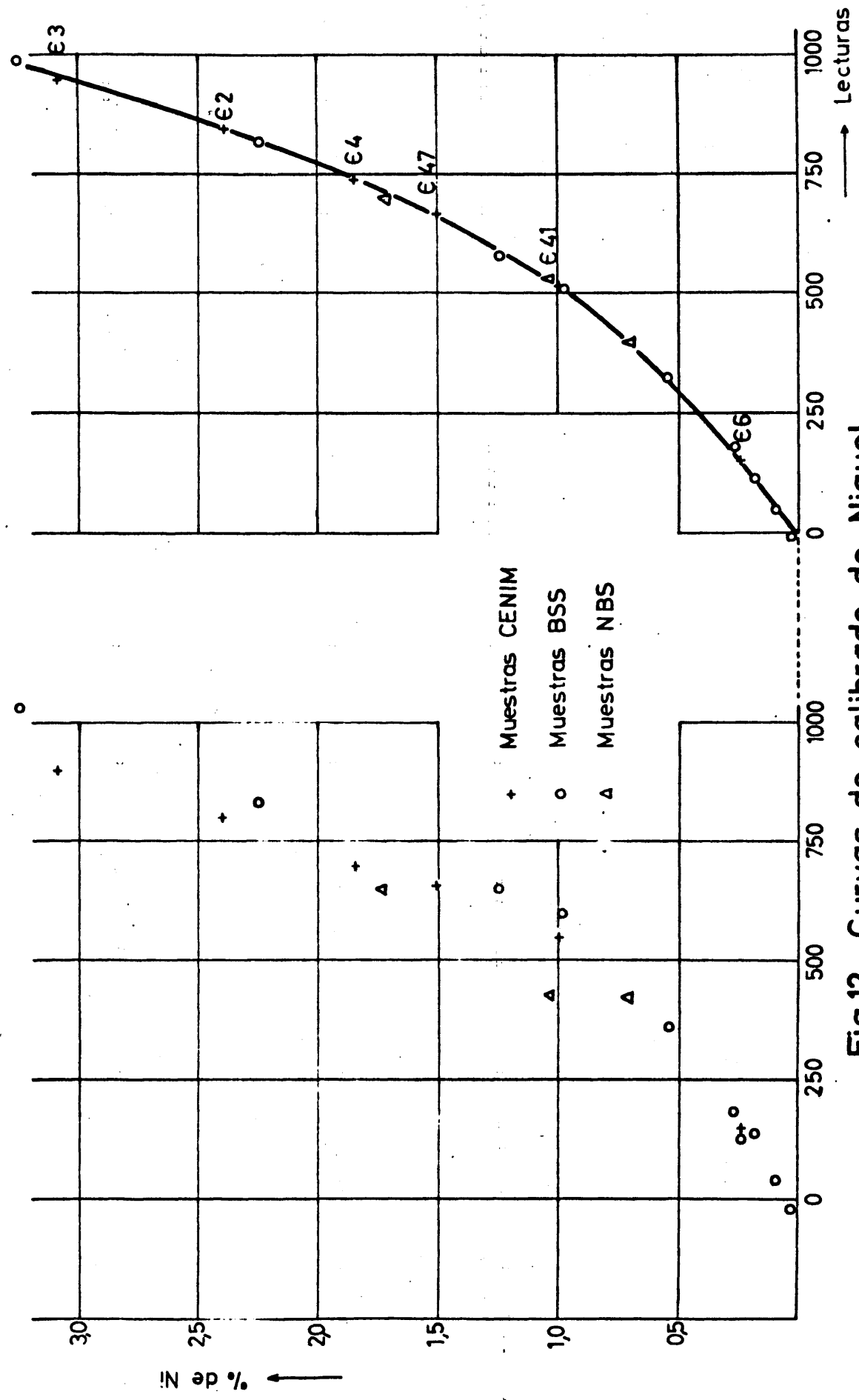


Fig.12 Curvas de calibrado de Niquel

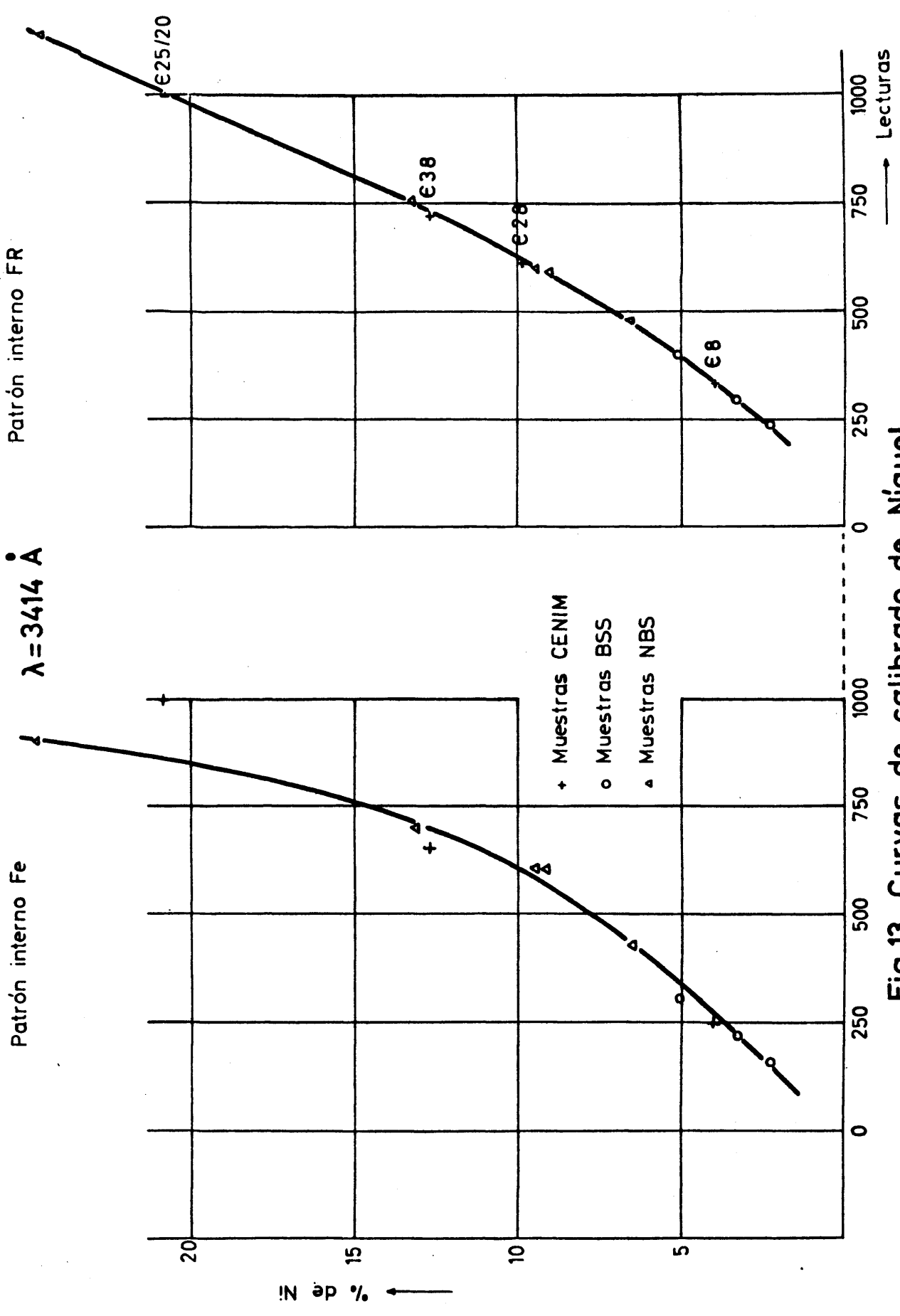


Fig.13 Curvas de calibrado de Níquel

5.7.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: SS-1/1 a SS-8/1, SS-50 a SS-55, NBS-1161 a NBS-1168, NBS-836 a NBS-841, NBS-845 a NBS-850, NBS 1184 y NBS-1185, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,036 y el 23,7%.

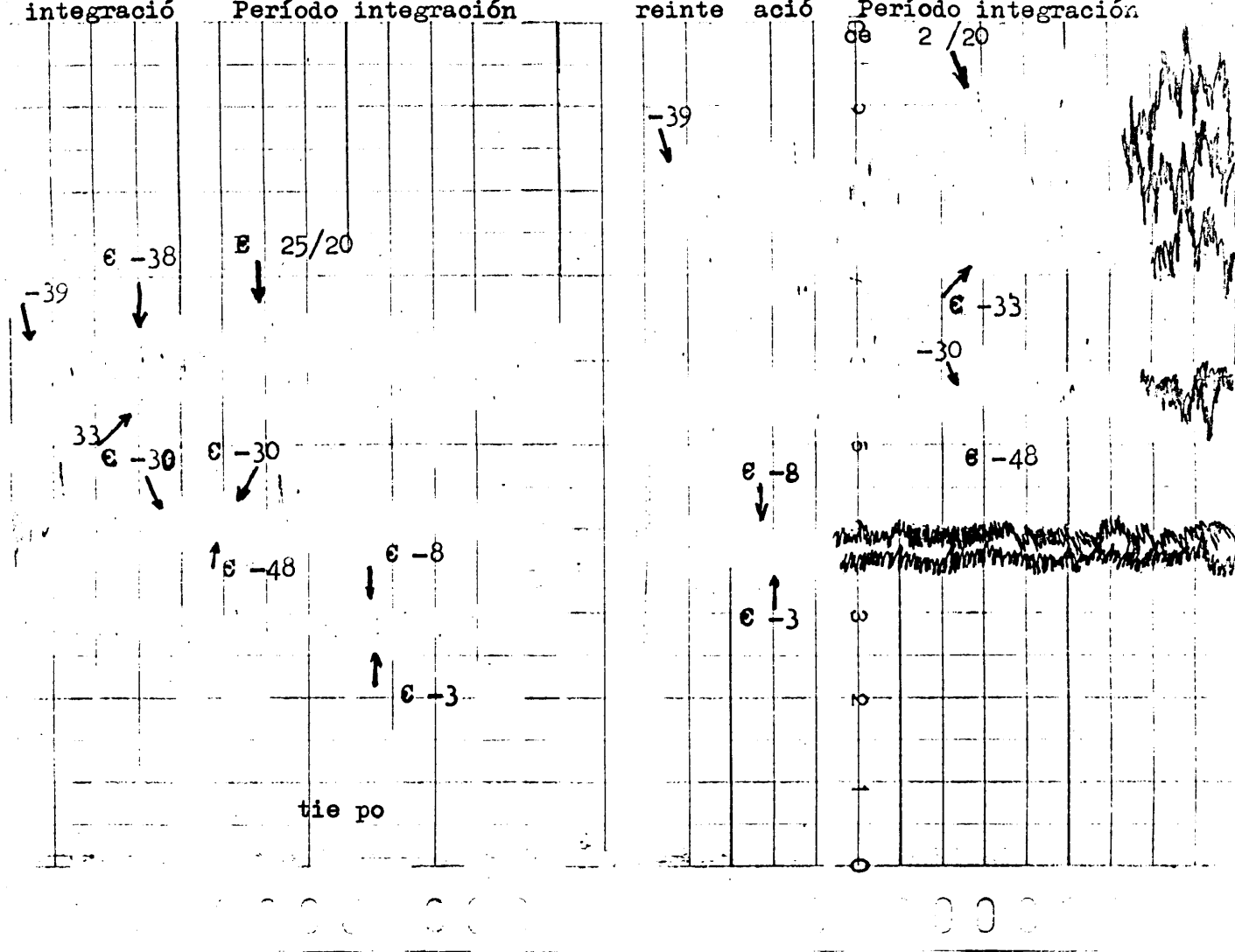
5.7.2 - Curvas de calibrado

En principio se utilizaron dos longitudes de onda distintas para la determinación del Cr: 2860,9 y 4254  $\text{\AA}$ , comprobándose que presentaban un comportamiento prácticamente similar (la firma diseñadora del equipo programa la primera para los altos contenidos, y la segunda para los bajos y medios).

Para ver cual de estas dos líneas es más conveniente para analizar el conjunto de los materiales ensayados ( $\#$ ), se hizo un estudio previo de la emisión instantánea en función del tiempo, en ambas longitudes de onda, de algunos de estos materiales. Las muestras seleccionadas con vistas a disponer de contenidos escalonados en cromo, fueron las siguientes:  $\epsilon - 25/20$  ( $\approx 25\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 28$  ( $\approx 18\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 39$  ( $\approx 16,5\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 33$  ( $\approx 13\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 48$  ( $\approx 5\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 30$  ( $\approx 4,3\% \text{ Cr}$ ),  $\epsilon - 8$  ( $\approx 1\% \text{ Cr}$ ) y  $\epsilon - 3$  ( $\approx 0,7\% \text{ Cr}$ ).

---

( $\#$ ) Se trata de emplear una sola línea para todo el conjunto de muestras con el fin de aumentar la capacidad real del equipo, ya que al limitar el número de líneas adscritas a un programa, existe la posibilidad de seleccionar otras  $\lambda$  para elementos no programados en principio. Esto presenta una importante creciente ya que, de día en día, aumenta el número de nuevos elementos con interés analítico y que de una forma accidental o programada estén presentes en determinados materiales, modificando sus propiedades.



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

(Detectores fototubos correspondientes a las líneas 2860'9 y 4254 Å, de Cr)

En ellos puede apreciarse la diferente respuesta que para una misma diferencia en contenidos de cromo (muestras ε-8 y ε-3) acusan estas dos líneas, así como la distinta estabilidad que presentan para los contenidos altos (muestras ε-38 y ε-25/20).

Como puede apreciarse en los registros que se adjuntan, si bien para las muestras con bajos contenidos en cromo la diferencia de emisión existente es ligeramente más acusada en  $\lambda = 4254 \text{ \AA}$ , en cambio, para las de contenidos elevados, ésta línea presenta una oscilación muy acusada, que influye notablemente en la reproducibilidad de las lecturas. Debido a esto, se adoptó la línea  $2860,9 \text{ \AA}$  para los restantes ensayos relacionados con este elemento.

Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Puesto que, como en el caso del níquel, el dominio de concentraciones es muy amplio, se han desdoblado en dos las gráficas de calibrado, utilizando dos canales distintos. Debido a esto, al final del capítulo aparecen dos gráficas diferentes, una para los contenidos en cromo comprendidos entre el 0,036 y el 2,97% y otra para los contenidos comprendidos entre el 2,1 y el 23,7%, de este mismo elemento.

Las anomalías que se observan en la gráfica correspondiente a los bajos contenidos (primer canal), se explica fácilmente al examinar la tabla siguiente, dada la diferencia que se observa entre los tiempos de integración.

MUESTRAS	TIEMPO DE INTEGRACION (")	% Cr	LECTURAS
SS - 1/1	33	0,51	200
NBS - 1168	29	0,54	175
NBS - 850	38	3,0	1000
SS - 7/1	33	2,97	850

Respecto a las muestras con alto contenido en cromo, como ocurre en el caso del níquel (  $\lambda = 2316 \text{ \AA}$ , apartado 5.6.2, se da el hecho práctico de que, a medida que aumenta el porcentaje de cromo, disminuye el porcentaje de hierro, y aumenta, por tanto, el tiempo de integración, haciendo que los puntos salgan alineados aunque sea de una manera artificial. No obstante, se dispone de un grupo de muestras que no cumplen esta condición, debido al resto de los elementos de aleación presentes. Ellas ponen de manifiesto la influencia de los distintos porcentajes de hierro, como se muestra en la tabla siguiente:

MUESTRAS	% Fe	TIEMPO DE INTEGRACION (")	% Cr	LECTURA
NBS -841	75	36	4,3	360
CENIM -30	68	40	4,2	400
CENIM -34	92	33	5,0	360
NBS -846	70	37	18,3	960
NBS -1185	66	42	17,1	960

Esto explica la inversión de puntos que se aprecia en la gráfica correspondiente al segundo canal (patrón interno Fe).

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se resolvieron todas las anomalías apuntadas, en lo referente a los porcentajes de cromo por debajo del 12. Ahora bien, se pudo observar un nuevo fenómeno, y es el de que todas las muestras con contenidos en cromo iguales o superiores al 12%, dan una lectura prácticamente similar (este fenómeno se explica en el apartado siguiente).

### 5.7.3 - Interferencias

Para tratar de explicar el fenómeno anterior, se recurrió al estudio de los registros de emisión instantánea, en función del tiempo, que se incluyen en el apartado 5.7.2.

En ellos puede apreciarse que la emisión es prácticamente si milar para todas las muestras con contenido en cromo a partir del 12%, lo cual significa que no existe sensibilidad para estos contenidos elevados en ninguna de las dos  $\lambda$  estudiadas.

Esto puede deberse a que la luz que pasa por unidad de área y tiempo a través de la rendija secundaria, alcance su máximo, aproximadamente en el 12%. Ahora bien, puede ocurrir que, para una mayor concentración en cromo, el área iluminada sea también mayor, pero como el área útil queda fijada por la rendija secundaria, esta mayor iluminación no se detecta. Esto puede explicar el que, pese a no saturarse, los condensadores correspondientes alcancen un mismo valor de carga, en un tiempo dado.

### 5.7.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en cromo com prendidos entre el 0,036 y el 12%.
- 2) Elección de la longitud de onda 2860  $\text{\AA}$ , frente a la 4254  $\text{\AA}$ , por ser más reproducibles los resultados con ella obtenidos.
- 3) Imposibilidad de unificar en una sola gráfica la diversidad de puntos obtenidos, trabajando con Fe como patrón interno. Este inconveniente se elimina si en la gráfica se representa el % de Cr y el % de Fe, frente a la lectura Cr/lectura Fe, pero ello obliga a conocer previamente la composi ción comple ta de la muestra a analizar.

- 4) Empleando el "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se reúnen en una sola gráfica todas las muestras ensayadas, siempre que el contenido en Cr sea igual o inferior al 12%.

### 5.7.5 - Estudio estadístico

Se estudiaron los datos correspondientes a las muestras CENIM-34 y CENIM -25 que presentan contenidos en cromo del 5,0 y el 0,70%, respectivamente.

MUESTRA CENIM -34 (5,0% de Cr)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
300	32	1024
298	34	1156
343	11	121
351	19	361
330	2	4
332	0	0
328	4	16
350	18	324
325	7	49
353	21	441
327	5	25
335	3	9
337	5	25
329	12	144
340	8	64
359	27	729
350	18	324
330	2	4
315	17	289

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 16$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} = \approx 3,6$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm 2,1 \cdot 3,6 = \pm 7,5$$

$$\bar{X} \pm L = 332 \pm 7,5$$

Traducido en porcentaje de Cr, resulta:

$$\% Cr = 5,0 \pm 0,1$$

$\Sigma = 6652$	-	$\Sigma = 5111$
$\bar{X} = 332$	-	-

MUESTRA CENIM -25 (0,70 % de Cr)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
250	2	4
265	13	169
242	10	100
250	2	4
253	1	1
254	2	4
247	5	25
263	11	121
251	1	1
250	2	4
248	4	16
267	15	225
270	18	324
271	19	361
239	13	169
240	12	144
250	2	4
250	2	4
240	12	144
249	3	9
<hr/>		
$\Sigma = 5049$	-	$\Sigma = 1833$
<hr/>		
$\bar{x} = 252$	-	-
<hr/>		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{N-1}} \approx 10$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 2$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm 2,1.2 = \pm 4,1$$

$$\bar{X} \pm L = 252 \pm 4$$

Traducido en porcentaje de Cr, resulta:

$$\% Cr = 0,70 \pm 0,02$$

Patrón interno Fe

$\lambda = 2860 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

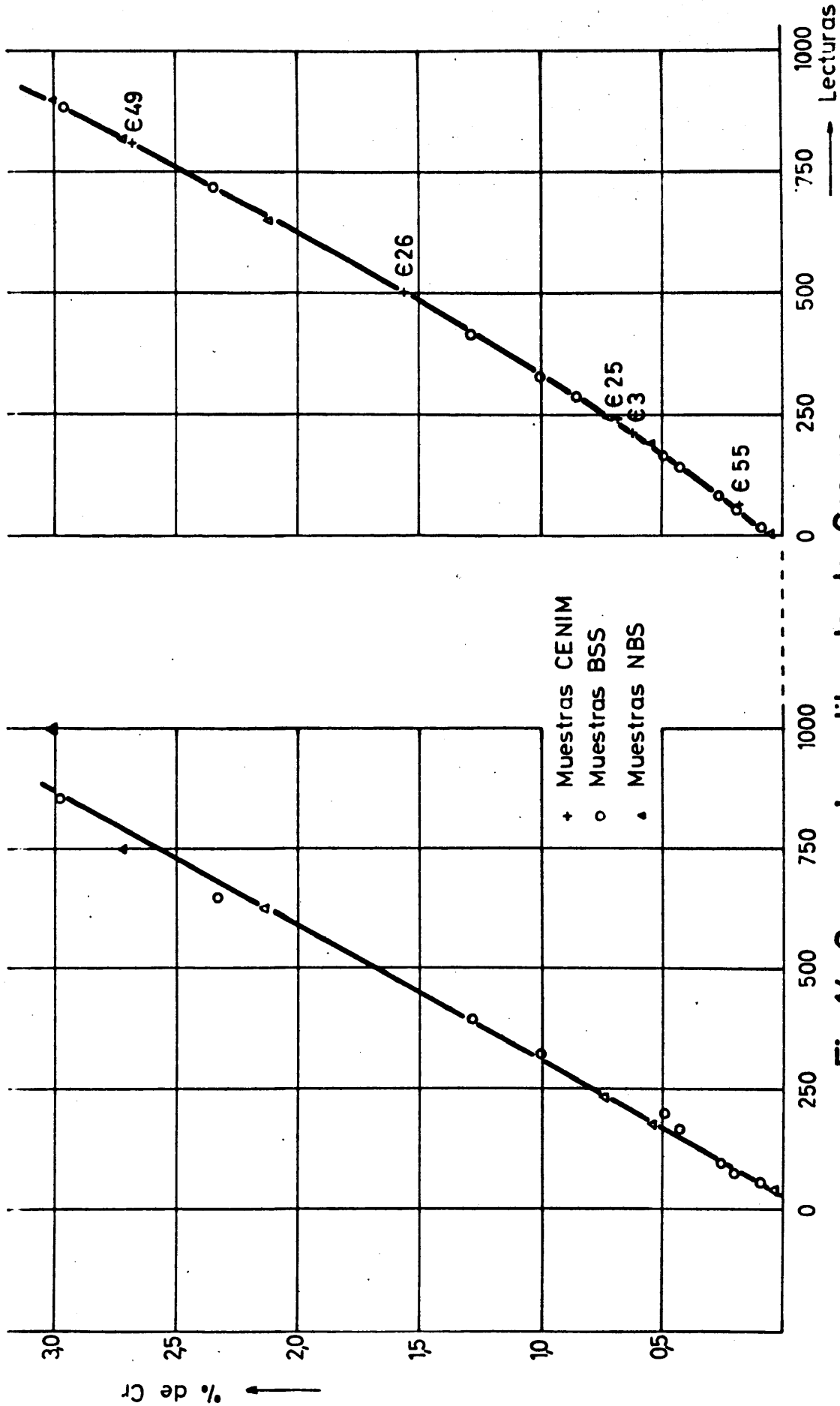


Fig.14 Curvas de calibrado de Cromo

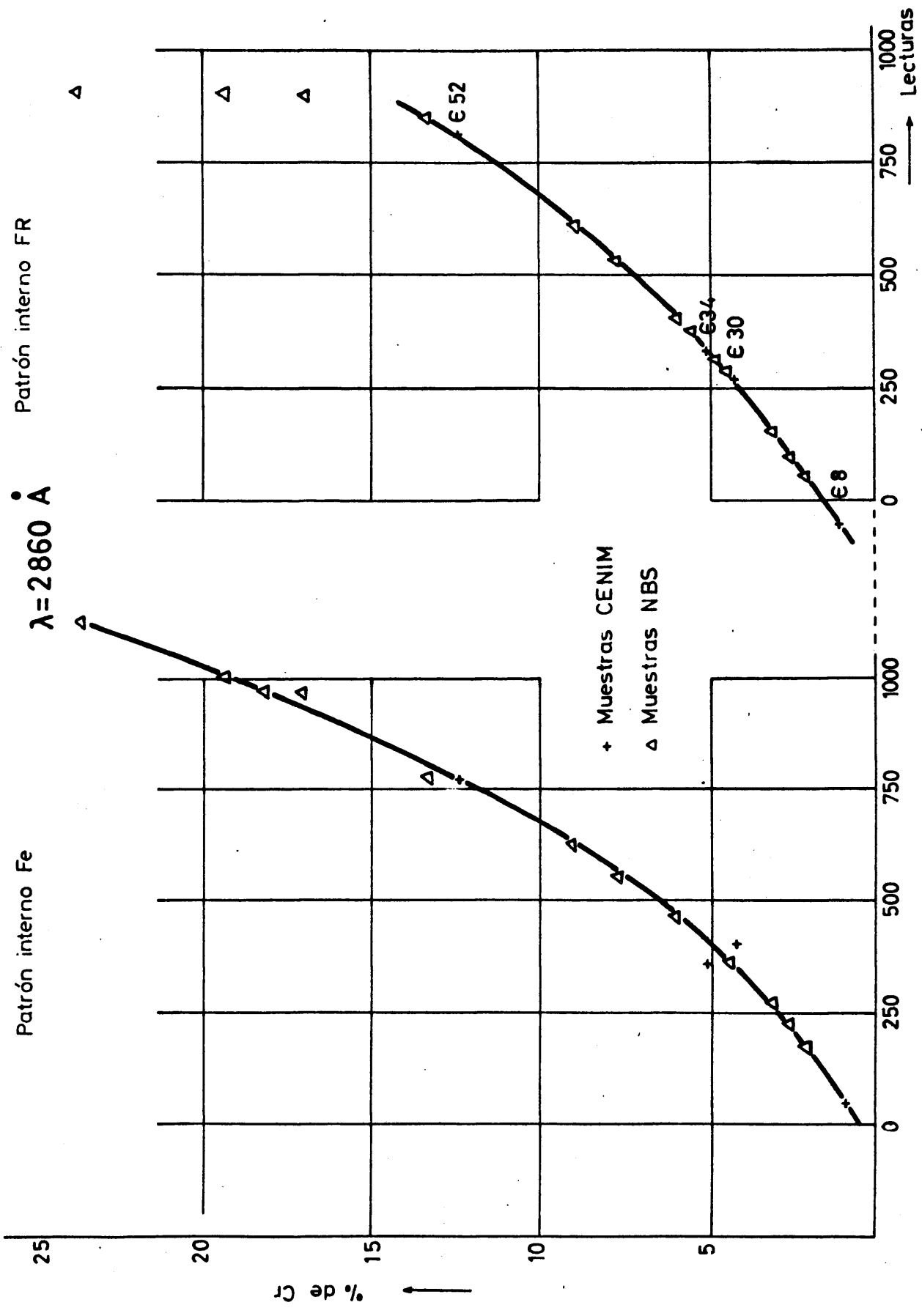


Fig.15 Curvas de calibrado de Cromo

5.8 - MOLIBDENO (  $\lambda = 3864 \text{ \AA}$  )

5.8.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-50 a SS-55, SS-1/1 a SS-8/1, NBS-845 a NBS-850, NBS-1184 y NBS-1185, las cuales cubren un dominio de concentraciones de Mo comprendido entre el 0,005 y el 8,26%.

5.8.2 - Curvas de calibrado

Patrón interno\_Fe (  $\lambda = 2493 \text{ \AA}$  )

Como en el caso del Ni y del Cr, dado el amplio dominio de concentraciones abarcado, se han desdoblado en dos las gráficas de calibrado, utilizando dos canales distintos. De esta forma, al final del capítulo aparecen dos gráficas diferentes: Una para los contenidos de Mo comprendidos entre el 0,005 y el 1,05%, y otra para los comprendidos entre el 0,53 y el 8,26%.

La tabla siguiente da una idea clara de las anomalías que se observan en las gráficas de calibrado correspondientes.

MUESTRAS	% Fe	TIEMPO DE INTEGRACION (")	% Mo	LECTURAS
NBS - 1162	97	24	0,08	130
SS - 53	99	22	0,10	115
NBS - 1161	99	22	0,30	300
SS - 5/1	95	24	0,30	350
NBS - 848	85	28	0,33	500
NBS - 846	70	33	0,43	800
SS - 6/1	95	24	0,53	500
NBS - 841	75	30	0,84	800
SS - 8/1	95	24	0,83	600
NBS - 1185	66	32	2,0	600
NBS - 836	80	29	2,8	500
NBS - 838	81	28	8,2	650
CENIM 32	79	30	5,0	700

Como puede apreciarse, a medida que disminuye el contenido en hierro, el tiempo de integración es mayor y, por consiguiente, para un mismo contenido en molibdeno, las lecturas obtenidas son más altas.

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se han subsanado todas las anomalías antes apuntadas, tanto en lo referente a los bajos, como en los altos contenidos.

De esta forma, no se encuentra ninguna anomalía destacable en las gráficas correspondientes (figuras 16 y 17), que se incluyen al final del capítulo. Esto, como es lógico, se debe a la semejanza existente entre los tiempos de integración cuando se emplea el FR como patrón interno.

#### 5.8.3 - Interferencias

Empleando la longitud de onda 3864 Å y el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia debida al resto de los elementos presentes, dentro del dominio de concentraciones que cubren los materiales ensayados.

#### 5.8.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en Mo comprendidos entre el 0,005 y el 8,26%
- 2) Imposibilidad de reunificar los puntos correspondientes a las diversas muestras ensayadas, utilizando Fe de patrón interno.
- 3) Reunificación de todos los puntos en una sola gráfica, controlando el tiempo de integración con FR.

5.8.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a las muestras € -38 y € -47, cuyos contenidos en Mo son, respectivamente, de 2'0 y 0'20%.

MUESTRA CENIM -38 (2,0% de Mo)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
360	0	0
329	31	961
375	15	225
362	2	4
342	18	324
381	21	441
334	26	676
355	5	25
361	1	1
359	1	1
376	16	256
348	12	144
382	22	484
362	2	4
373	13	169
365	5	25
347	13	169
360	0	0
356	4	16
363	3	9
$\Sigma = 7190$	-	$\Sigma = 3934$
$\bar{x} = 360$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 14$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 3,1$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = 2,1 \cdot 3,1 \approx \pm 6,5$$

$$\bar{X} \pm L = 360 \pm 6,5$$

Traducido en porcentaje de Mo, resulta:

$$\% Mo = 2,0 \pm 0,1$$

MUESTRA CENIM -47 (0,20 % de Mo)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones

200	0	0
202	2	4
200	0	0
191	9	81
183	17	289
197	3	9
200	0	0
210	10	100
203	3	9
200	0	0
180	20	400
220	20	400
201	1	1
217	17	289
191	9	81
194	6	36
205	5	25
198	2	4
200	0	0
201	1	1

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = 9,5$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 1,7$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 1,7 \approx \pm 3,6$$

$$\bar{X} \pm L = 200 \pm 3,6$$

Traducido en porcentaje de Mo, resulta:

$$\% Mo = 0,20 \pm 0,005$$

$\Sigma = 3993$	-	$\Sigma = 1729$
$\bar{X} = 200$	-	-

Patrón interno Fe

$\lambda = 3864 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

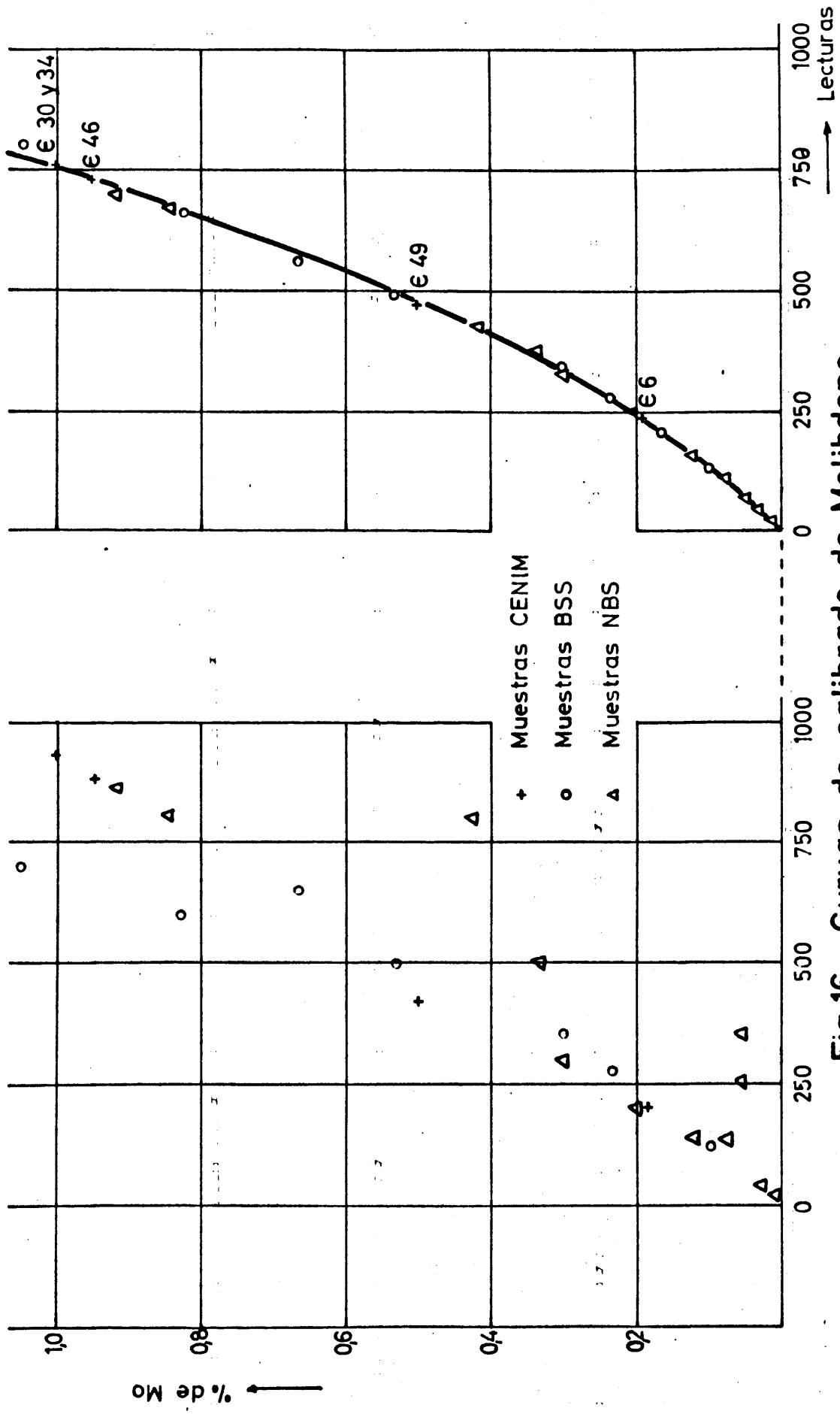


Fig.16 Curvas de calibrado de Molibdeno

Patrón interno Fe

$\lambda = 3864 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

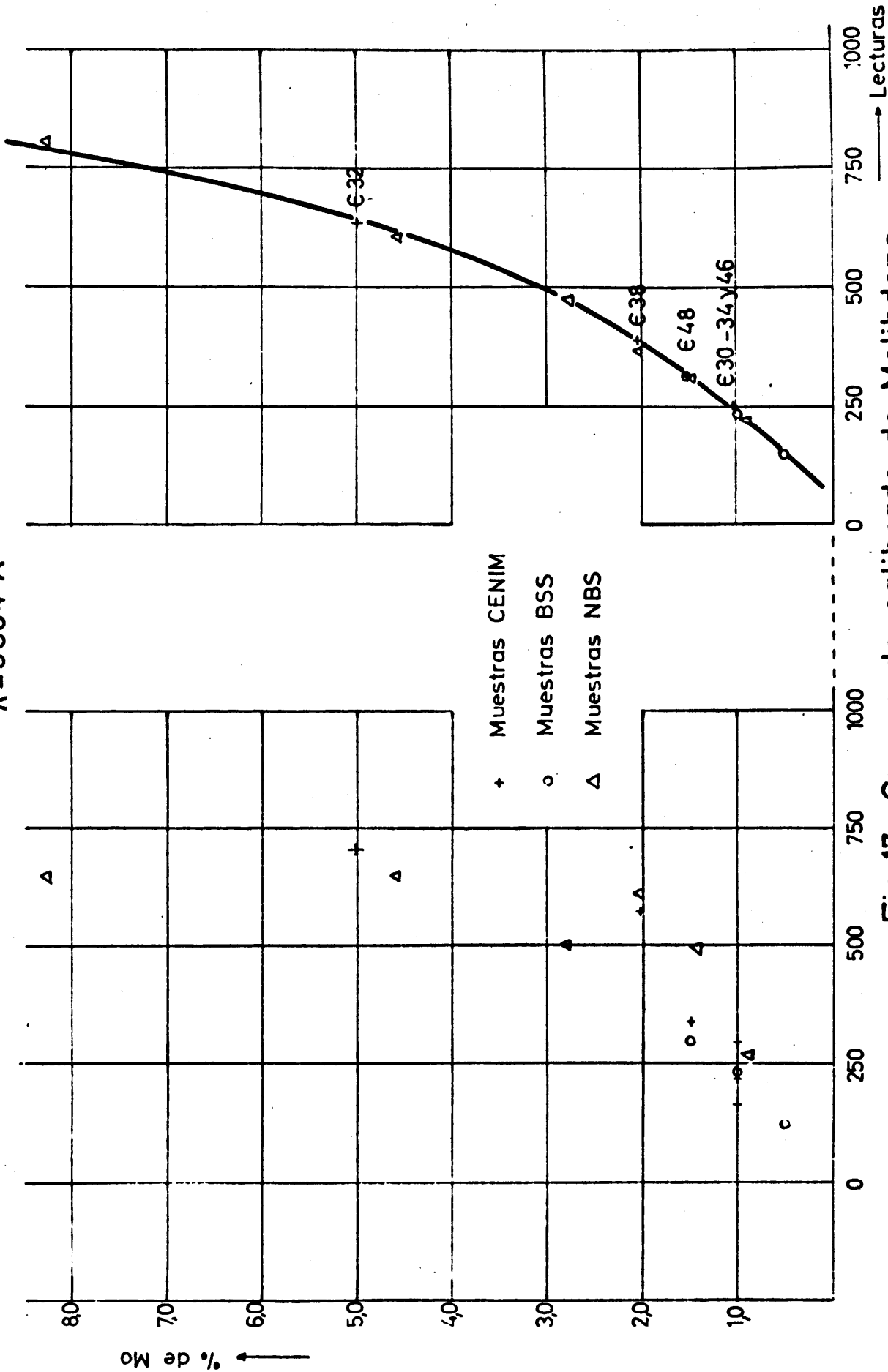


Fig.17 Curvas de calibrado de Molibdeno

5.9 - VANADIO ( $\lambda = 3110 \text{ \AA}$ )

5.9.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-1/1 a SS-8/1, SS-55 a SS-60 y NBS-836 a NBS-841, las cuales cubren un dominio de concentraciones de vanadio comprendido entre el 0,007 y el 3,04%.

5.9.2 - Curvas de calibrado

Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Cuando se emplea el Fe como control del tiempo de integración, aparecen, como en el resto de los elementos, las anomalías propias del sistema.

Estas irregularidades se ponen de manifiesto con mayor claridad en la tabla siguiente:

MUESTRAS	% Fe	TIEMPOS DE INTEGRACION (")	% V	LECTURAS
NBS -1164	97	23	0,30	210
CENIM -33	84	27	0,26	240
NBS - 839	77	28	1,50	680
CENIM -53	63	30	1,26	710

### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se han resuelto las anomalías apuntadas, obteniéndose una proporcionalidad general entre lecturas y los porcentajes de vanadio.

#### 5.9.3 - Interferencias

Empleando la longitud de onda 3110 Å y el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia dentro de los materiales ensayados.

#### 5.9.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en vanadio comprendidos entre el 0,007 y el 3,04%.
- 2) Imposibilidad de reunificar en una sola gráfica los puntos correspondientes a los diversos materiales ensayados, trabajando con Fe como patrón interno.
- 3) Reunificación en una sola gráfica de todas las muestras ensayadas, controlando el tiempo de integración con FR.

#### 5.9.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a la muestra CENIM - 30, que presenta un contenido en vanadio del 1,2%.

MUESTRA CENIM -30 (1,2% de V)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones

600	0	0
570	30	900
595	5	25
620	20	400
610	10	100
622	22	484
603	3	6
599	1	1
611	11	121
576	24	576
624	24	576
627	27	729
601	1	1
583	17	289
594	6	36
596	4	16
597	3	9
603	3	9
571	29	841
613	13	169

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 16$$

Desviación típica media:

$$\sqrt{\frac{s}{N}} \approx 3,6$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 3,6 \approx \pm 7,6$$

$$\bar{X} \pm L = 600 \pm 7,6$$

Traducido en porcentaje de V, resulta:

$$\% V = 1,2 \pm 0,03$$

---

$\Sigma$ 12015	-	$\Sigma$ 5288
----------------	---	---------------

---

$$\bar{X} = 600$$


---

Patrón interno Fe

$\lambda = 3110 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

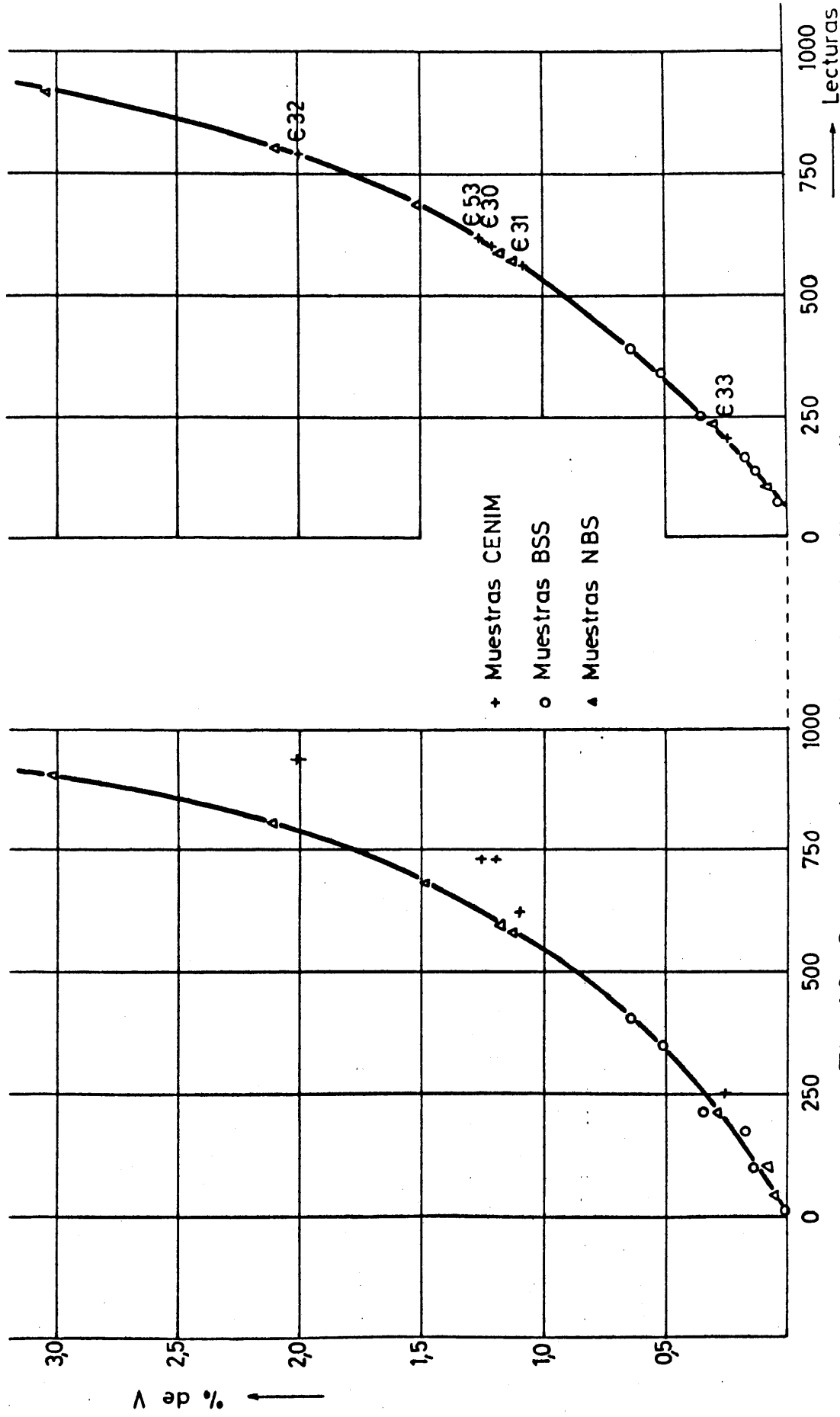


Fig.18 Curvas de calibrado de Vanadio

## 5.10 - VOLFRAMIO ( $\lambda = 4008 \text{ \AA}$ )

### 5.10.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron dos curvas de calibrado con las series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-50 a SS-55, NBS-836 a NBS-841, NBS-1184, NBS-838, NBS-845 y NBS-850, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre 0,001 y el 18,5% de W

### 5.10.2 - Curvas de calibrado

Como en el caso del Ni, Cr y Mo, dado el amplio dominio de concentraciones ensayado, se han desdoblado en dos las gráficas de calibrado, utilizando dos canales distintos. De esta forma, al final del capítulo aparecen dos gráficas diferentes: Una para los contenidos comprendidos entre el 0,001 y el 1,7% de V, y otra para los contenidos comprendidos entre el 1,4 y el 18,5%.

### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Las anomalías que se observan en las gráficas correspondientes, se explican fácilmente al examinar la tabla adjunta, dada la diferencia que se observa entre los tiempos de integración.

MUESTRAS	% Fe	TIEMPOS DE INTEGRACION (")	% W	LECTURAS
NBS-1163	96	23	0,10	150
SS - 55	99	21	0,12	100
NBS-1184	65	32	1,4	320
NBS- 838	79	27	1,7	290
NBS- 837	80	28	2,8	400
CENIM-37	94	23	4,2	400
NBS- 836	80	28	9,7	760
CENIM-36	87	25	10,6	700

### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se han subsanado todas las anomalías observadas, cuando se emplea el hierro como patrón interno.

Las gráficas correspondientes muestran claramente esta corrección.

#### 5.10.3 - Interferencias

Empleando la longitud de onda 4008 Å y el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia, dentro de los materiales ensayados.

#### 5.10.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de volframio comprendidos entre el 0,001 y el 18,5%.
- 2) Imposibilidad de reunificar en una sola gráfica los puntos correspondientes a los diversos materiales ensayados, empleando el hierro como patrón interno.
- 3) Reunificación, en una sola gráfica, de todas las muestras ensayadas, controlando el tiempo de integración con FR.

5.10.5 - Estudio estadístico

En este caso, y puesto que el dominio de concentraciones es muy amplio, se han seleccionado dos muestras para el estudio estadístico: Una con bajo contenido en W y otra con contenido elevado, dándose a continuación los datos correspondientes a ambas:

MUESTRA CENIM -16 (0,52% de W)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
500	0	0
505	5	25
500	0	0
471	29	841
468	32	1024
498	2	4
527	27	729
520	20	400
502	2	4
511	11	121
475	25	625
483	17	289
492	8	64
514	14	196
517	17	289
498	2	4
527	27	729
527	27	729
475	25	625
490	10	100
$\Sigma$ 10000	-	$\Sigma$ = 6798
$\bar{x}$ = 500		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 18$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 4$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 4 \approx \pm 8,1$$

$$\bar{X} \pm L = 500 \pm 8,1$$

Traducido en porcentaje de W, resulta:

$$\% W = 0,52 \pm 0,02$$

MUESTRA CENIM -36 (10,7% de W)

Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
-----------------	---------------------	---------------------------------

850	0	0
820	30	900
821	29	841
830	20	400
870	20	400
850	0	0
869	19	361
872	22	484
837	13	169
829	21	441
852	2	4
868	18	324
871	21	441
853	3	9
850	0	0
829	21	441
870	20	400
852	2	4
857	7	49
838	12	144

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 17$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} \approx 4$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = 2,1 \cdot 4 \approx \pm 8,4$$

$$\bar{X} \pm L = 850 \pm 8,4$$

Traducido en porcentaje de W, resulta:

$$\% W = 10,6 \pm 0,2$$

$$\Sigma = 16988$$

$$\Sigma = 5812$$

$$\bar{X} = 850$$

Patrón interno Fe

Patrón interno FR

$\lambda = 4008 \text{ \AA}$

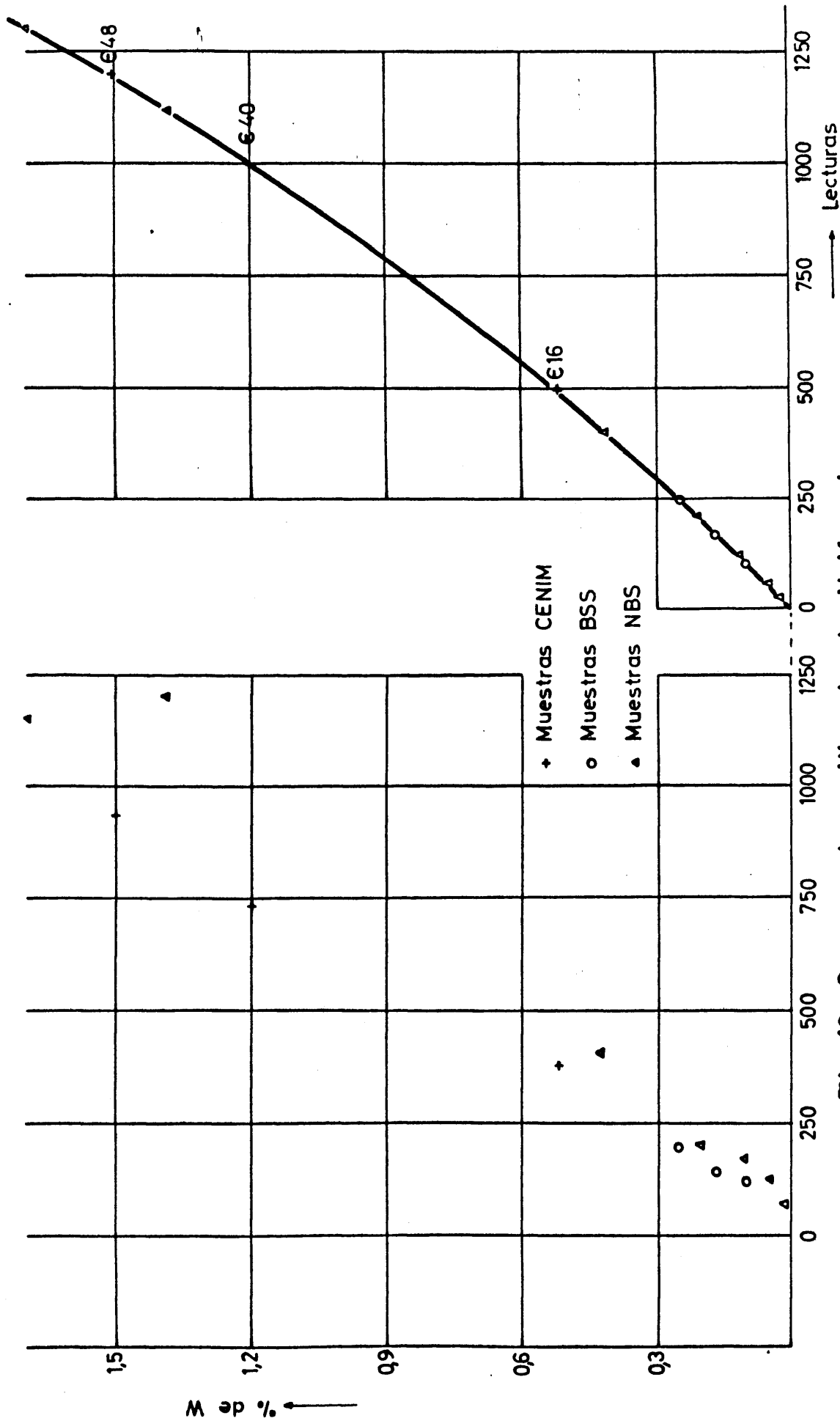
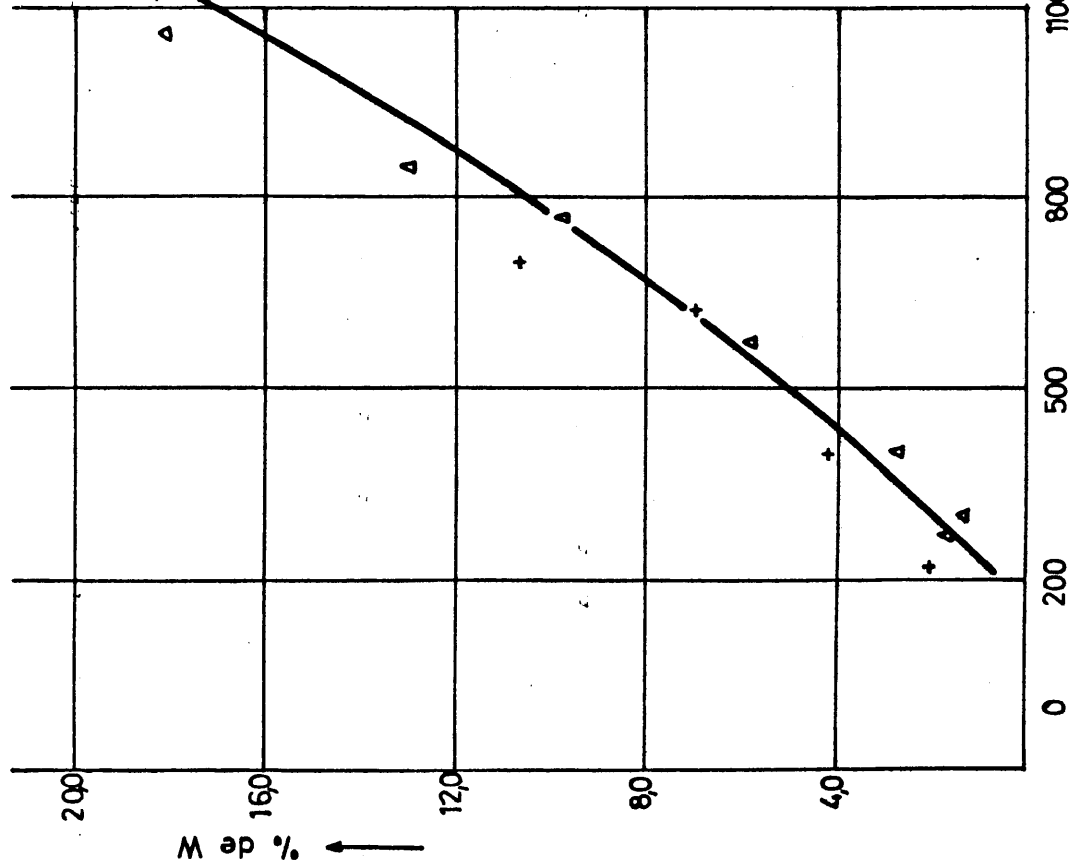


Fig.19 Curvas de calibrado de Volframio

Patrón interno Fe

$\lambda = 4008 \text{ \AA}$



Patrón interno FR

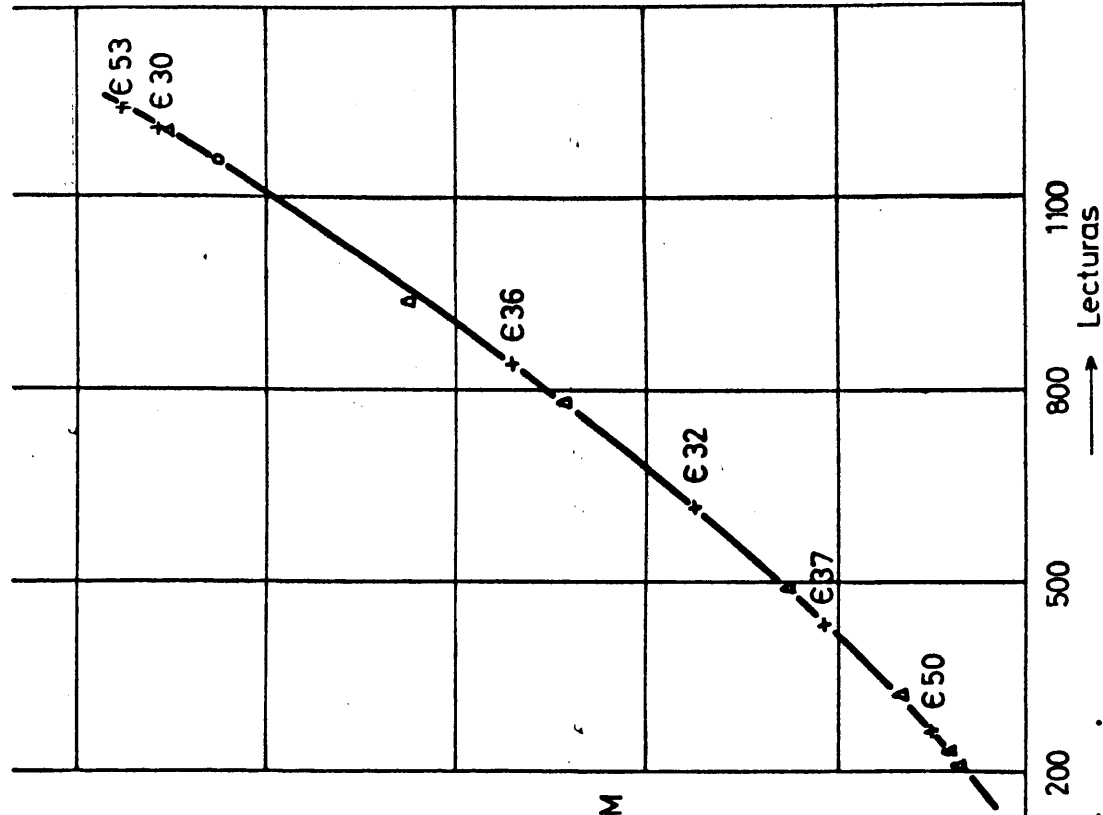


Fig.20 Curvas de calibrado de Volframio

## 5.11 - ESTAÑO ( $\lambda = 1899 \text{ \AA}$ )

### 5.11.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-50 a SS-55 y NBS-845 a NBS-850, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,001 y el 0,24% de Sn. Mediante la muestra CENIM -75, previamente contrastada por vía química, se ha podido ampliar el dominio de concentraciones hasta el 0,32% de dicho elemento.

### 5.11.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Como ocurre en el caso de los elementos ya tratados, surgen las anomalías producidas por la existencia de tiempos de integración distintos, para contenidos similares de estaño, según las muestras sean o no aleadas.

En la gráfica correspondiente (figura 21), puede apreciarse que las muestras de la serie NBS-848 a NBS-850, debido a que son altamente aleadas (su composición completa se da en el cuadro de resultados del capítulo 7), aparecen desplazadas hacia la derecha de la gráfica correspondiente a las series: NBS -1161 a NBS-1168 y SS -50 a SS -55, que son aceros de muy baja aleación (  $\% \text{ Fe} \geq 97\%$  ).

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control

del tiempo de integración, se han resuelto las anomalías apuntadas, apareciendo una única gráfica, tanto para la serie de muestras aleadas, como para las series no aleadas, debido a la semejanza de los tiempos de integración.

#### 5.11.3 - Interferencias

Empleando el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ningún tipo de interferencia, dentro de las muestras ensayadas.

#### 5.11.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de estaño comprendidos entre el 0,001 y el 0,32% (mediante el empleo de la muestra CENIM -75 para ampliar el dominio de concentraciones.
- 2) Imposibilidad de reunificar, en una sola gráfica, los puntos correspondientes a las muestras aleadas y no aleadas, cuando se emplea el hierro como patrón interno.
- 3) Reunificación de las muestras altamente aleadas y de las no aleadas, en una sola gráfica de calibrado, mediante el empleo del FR como control del tiempo de integración.

5.11.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a la muestra CENIM -75.

MUESTRA CENIM -75 (0,32% de Sn)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
351	29	841
338	16	256
302	20	400
313	9	81
317	5	25
320	2	4
324	2	4
347	25	625
305	17	289
320	2	4
316	6	36
324	2	4
349	27	729
352	30	900
307	15	225
299	23	529
320	2	4
300	22	484
330	8	64
321	1	1
$\Sigma = 6455$	-	$\Sigma = 5505$
$\bar{x} = 322$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 17$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 3,8$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 3,8 \approx \pm 8$$

$$\bar{X} \pm L = 320 \pm 8$$

Traducido en porcentaje de Sn, resulta:

$$\% Sn = 0,32 \pm 0,01$$

Patrón interno Fe

$\lambda = 1899 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

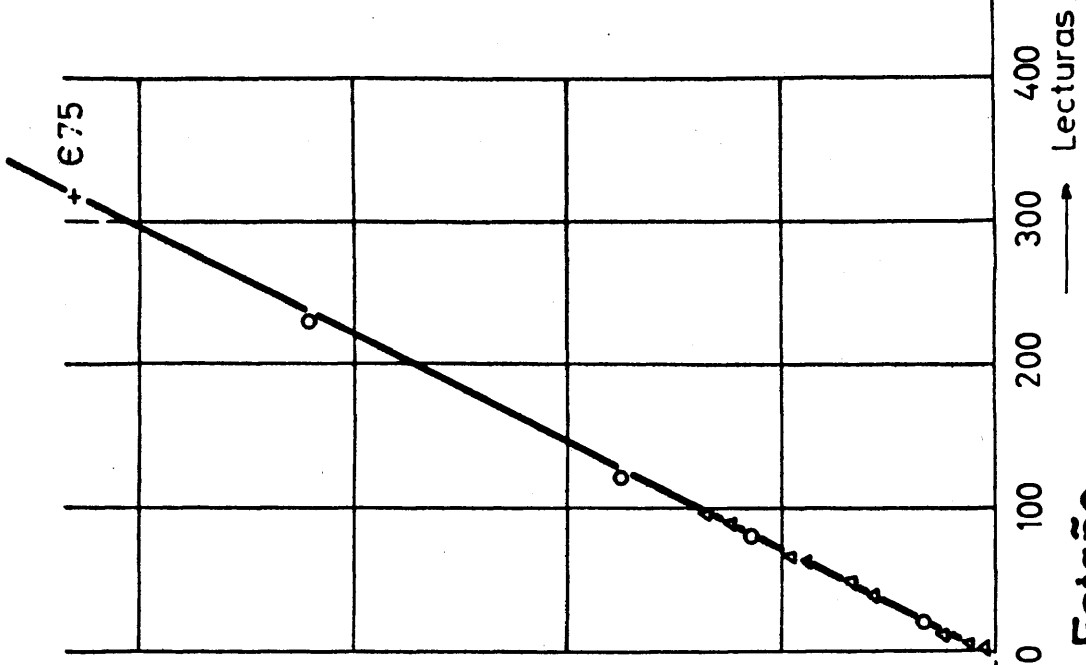
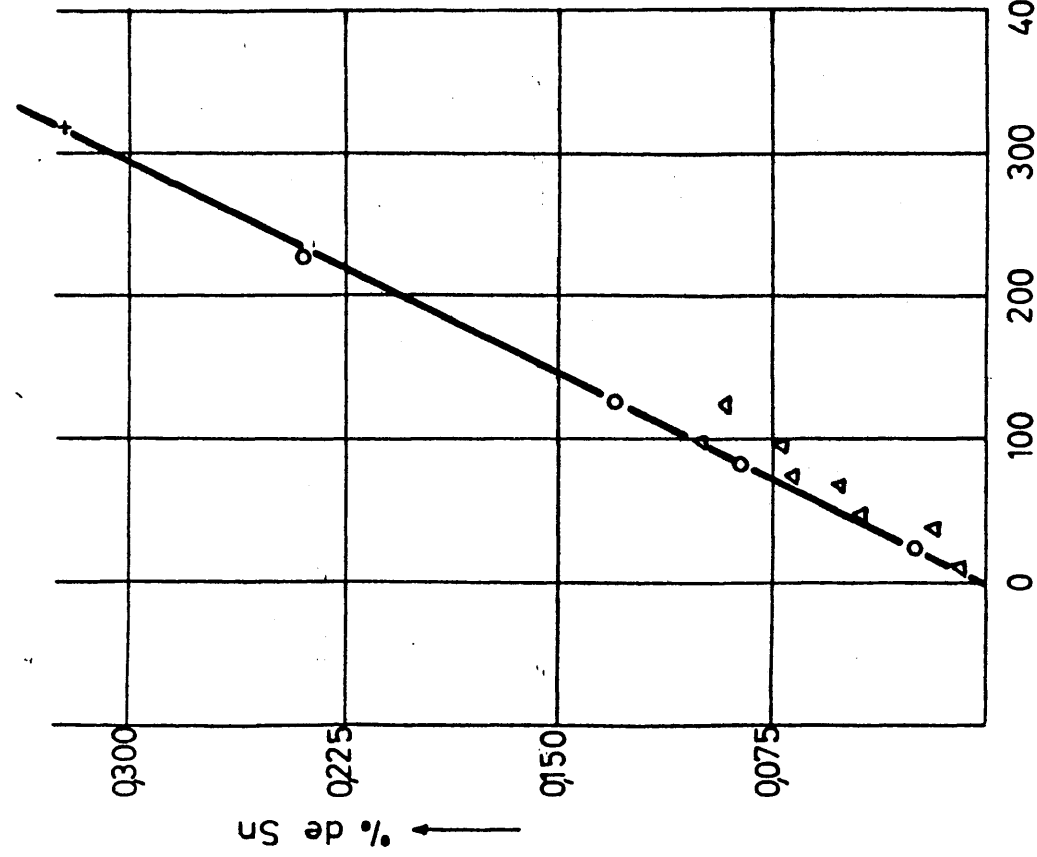


Fig.21 Curvas de calibrado de Estaño

5.12 - COBRE (  $\lambda = 3274 \text{ \AA}$  )

5.12.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo: SS-1/1 a SS-8/1, NBS-1161 a NBS-1168, SS - 55 a SS-60 y NBS-845 a NBS-850, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,019 y el 0,55% de Cu. Mediante las muestras CENIM-87, CENIM-89 y CENIM-90, se ha podido ampliar el dominio de concentraciones hasta el 1,5% de dicho elemento.

5.12.2 - Curvas de calibrado

Patrón interno Fe (  $\lambda = 2493 \text{ \AA}$  )

La tabla adjunta demuestra las anomalías que se observan en la gráfica correspondiente, que se incluye al final del capítulo (figura 22).

MUESTRAS	% Fe	TIEMPO DE INTEGRACION (")	% Cu	LECTURAS
NBS -849	75	29	0,21	375
SS - 2/1	95	24	0,20	225
SS - 4/1	95	24	0,34	360
NBS-1161	97	22	0,34	300
SS - 3/1	95	24	0,39	450
NBS -850	72	29	0,36	600

Como puede observarse, la influencia de los distintos porcentajes de elementos de aleación es enorme. Un caso evidentisímo es el de las muestras NBS-1161 y NBS-850, donde la primera es un acero al carbono y la segunda un acero altamente aleado.

#### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se han resuelto las anomalías antes mencionadas, obteniendo una gráfica prácticamente correcta, la cual se incluye al final del capítulo.

#### 5.12.3 - Interferencias

Empleando el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia dentro de las muestras ensayadas.

#### 5.12.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de cobre comprendidos entre el 0,019 y el 1,5% (mediante el empleo de las muestras CENIM 87, 89 y 90, para ampliar el dominio de concentraciones.
- 2) Imposibilidad de reunificar en una sola gráfica los puntos correspondientes a las muestras aleadas y no aleadas, cuando se emplea el hierro como patrón interno.
- 3) Reunificación, en una sola gráfica de calibrado, de todas las muestras ensayadas, mediante el empleo del FR como control del tiempo de integración.

5.12.5 - Estudio estadístico

A continuación se dan los datos correspondientes a la muestra CENIM -87.

MUESTRA CENIM ( 0,65% de Cu)		
Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
439	46	2116
453	32	1024
525	40	1600
510	25	625
490	5	25
497	12	144
441	44	1936
503	18	324
511	26	676
475	10	100
490	5	25
479	6	36
500	15	225
502	17	289
455	30	900
448	37	1369
500	15	225
503	18	324
490	5	25
490	5	25
$\Sigma=9701$	-	$\Sigma=12013$
$\bar{x} = 485$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{12013}{20}} \approx 25$$

Desviación típica media:

$$= \frac{s}{\sqrt{N}} \approx 5,5$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 5,5 = \pm 11,5$$

$$\bar{x} \pm L = 485 \pm 11,5$$

Traducida en porcentaje de Cu, resulta:

$$\% Cu = 0,65 \pm 0,03$$

Patrón interno Fe

$$\lambda = 3274 \text{ \AA}$$

Patrón interno FR

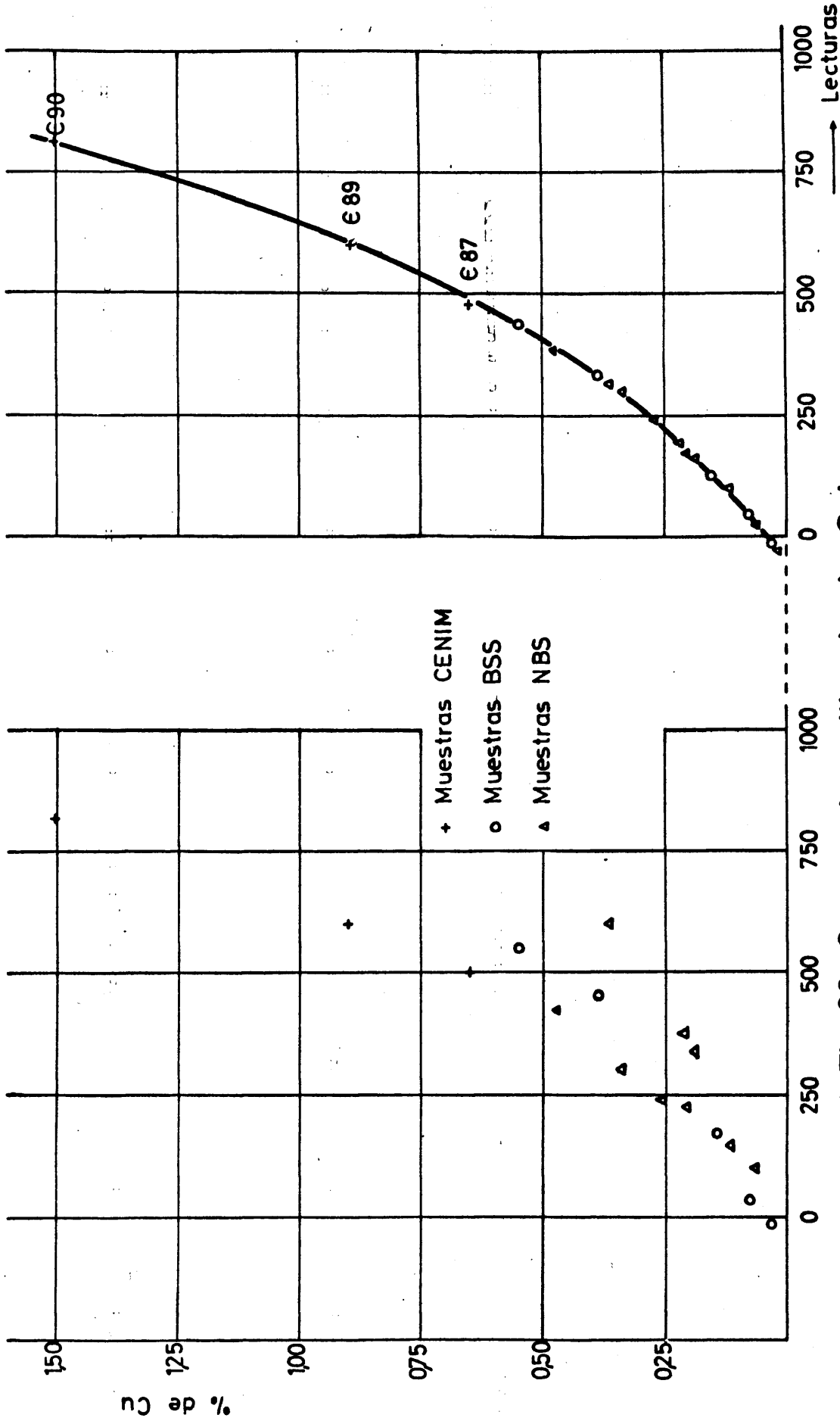


Fig.22 Curvas de calibrado de Cobre

## 5.13 - COBALTO ( $\lambda = 3453 \text{ \AA}$ )

### 5.13.1 - Dominio de concentraciones

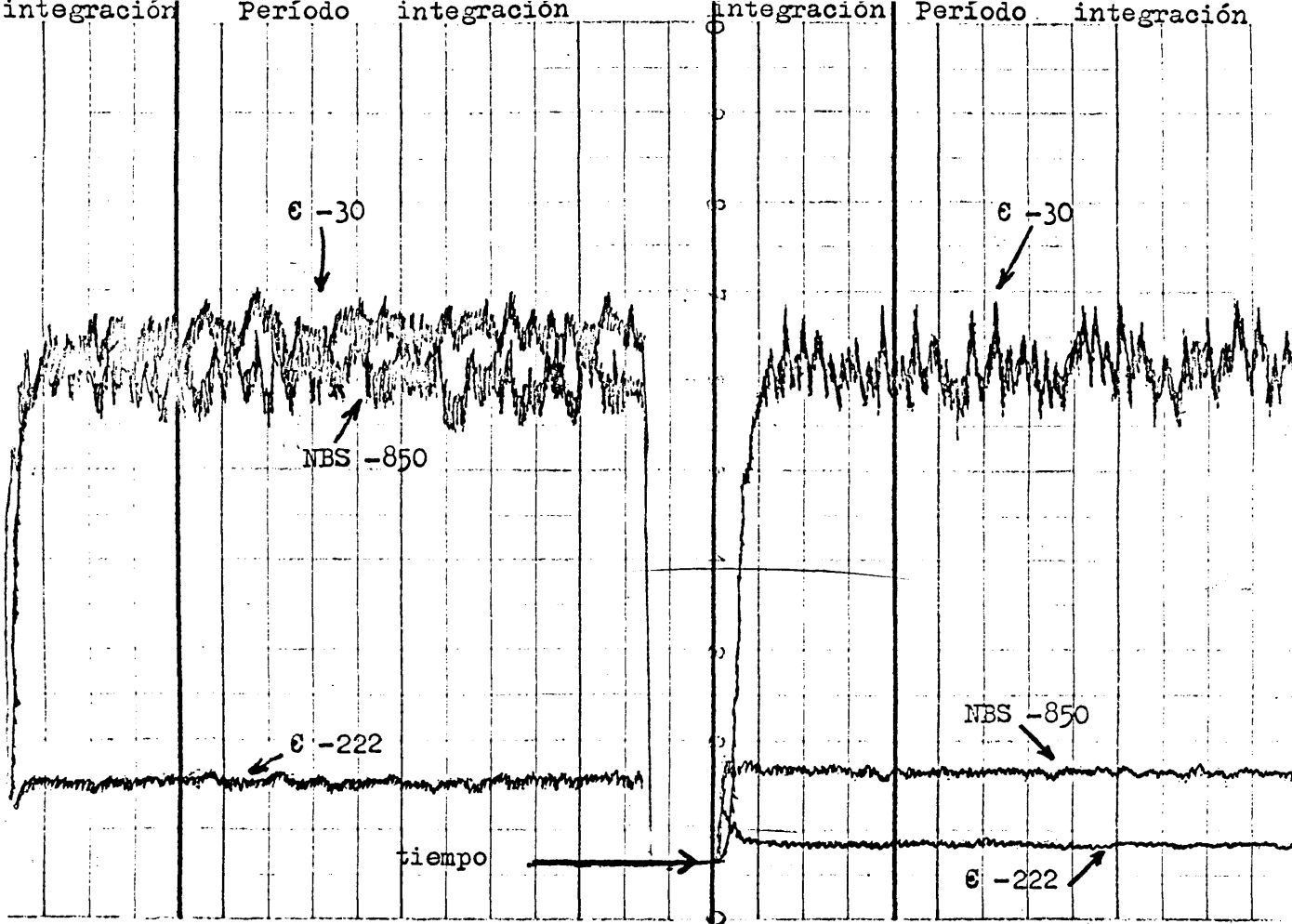
Se establecieron las curvas de calibrado con las series de muestras tipo: SS-56 a SS-60, NBS-1161 a NBS-1168 y NBS-837 a NBS-841. Con las dos primeras se cubre un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,006 y el 0,26%, el cual fué ampliado mediante la muestra CENIM-178, hasta un 0,4% de Co. La última serie cubre un dominio comprendido entre el 2,9 y el 11,8%, de dicho elemento.

### 5.13.2 - Curvas de calibrado

En principio se utilizaron dos longitudes de onda distintas para la determinación del cobalto: la 3453  $\text{\AA}$  y la 3518  $\text{\AA}$ , comprobándose que se comportaban de una manera totalmente distinta.

Pudo observarse que existía una serie de muestras que presentaban lecturas representativas en  $\lambda = 3518 \text{ \AA}$ , mientras que, en  $\lambda = 3453 \text{ \AA}$ , pese a ser más sensible esta línea, no lo hacían.

En los registros emisión instantánea, en función del tiempo, que se incluyen en la página siguiente, se recoge la señal acusada por los fototubos correspondientes a las líneas 3518  $\text{\AA}$  y 3453  $\text{\AA}$ , de Co, empleando las muestras siguientes:



REGISTRO VOLTAJE/TIEMPO

etectores fototubos correspondientes a las líneas 3518 y 3453 Å, de Co)

En ellos puede apreciarse cómo la muestra NBS -850, pese a no poseer Co, presenta una intensidad de emisión en  $\lambda = 3518 \text{ Å}$ , del mismo orden que la muestra ε -30. Por el contrario, en  $\lambda = 3453 \text{ Å}$ , la emisión correspondiente a la muestra NBS -850, es solo ligeramente superior a la presentada por la muestra ε-222 (acero al carbono con contenido en Co  $\leq 0,01\%$ ).

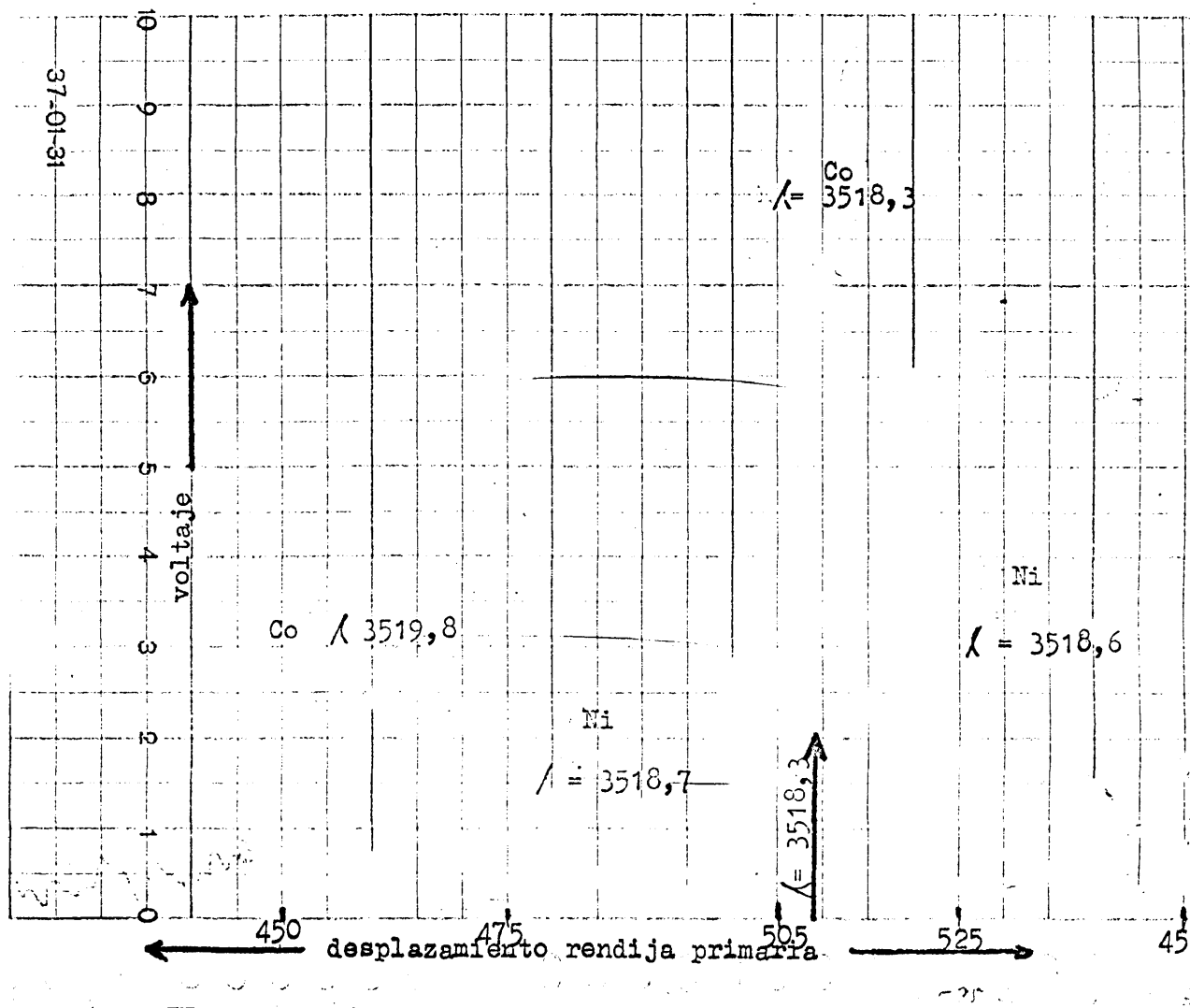
MUESTRA	% Ni	% Co
ε -30	≈ 0,20	≈ 7
NBS-850	≈ 25	<0,1
ε -222	<0,1	<0,1

A la vista de dichos registros, se puede establecer que el níquel perturba en la determinación del cobalto, cuando se emplea la línea 3518 Å.

Para comprobar este hecho se obtuvieron los registros emisión/ longitud de onda, reflejados en la página siguiente, de una muestra de cobalto puro y de otra de níquel puro, en el entorno de la longitud de onda 3518 Å, correspondiente a la línea de cobalto que presenta dicha interferencia. Como puede observarse, ambos elementos presentan máximos de emisión en dicha longitud de onda, aunque el máximo correspondiente al níquel está ligeramente desplazado hacia la zona de longitudes de onda más baja. De todas formas, la emisión de dicho elemento es acusada por el fototubo correspondiente a la línea de Co 3518 Å.

A la vista de este registro, puede establecerse que, aunque la rendija secundaria correspondiente no esté situada correctamente en un entorno más o menos amplio alrededor de la posición de esta rendija, no existe ninguna línea de Co libre de la interferencia originada por el Ni.

Debido a esta interferencia, para el resto de los ensayos realizados se ha utilizado definitivamente la línea 3453 Å, que permite determinar, tanto los bajos como los altos contenidos de cobalto, sin estar perturbados por la presencia del níquel.



### REGISTRO VOLTAJE / $\lambda$

En este registro se recoge la emisión correspondiente a una muestra de níquel y otra de cobalto (ambas de pureza superior al 99,9%), en el entorno de la línea 3518 Å, del Co. En él puede apreciarse una intensidad de emisión considerable por parte del níquel, sobre los dos máximas que presenta el cobalto.

### Patrón interno\_Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

Debido a la diferencia existente entre los dos dominios de concentraciones que se estudian, se han utilizado dos canales distintos: Uno para los bajos contenidos y otro para los altos.

Las anomalías que se observan en la gráfica de calibrado correspondiente a los bajos contenidos (primer canal, figura 23), se explican fácilmente al examinar las composiciones de las muestras en los cuadros generales de resultados, que se incluyen en el capítulo 7. La serie NBS-1161 a NBS-1168, cuyas muestras se presentan alineadas entre si, está integrada por aceros con contenido en hierro  $\gg 98\%$ , mientras que, las muestras NBS-841 y CENIM-31, 28, 38, 39 y 178, (cuyo contenido en cobalto fué previamente contrastado por vía química) se presentan asimismo alineadas entre si, pero totalmente desplazadas a la derecha de la gráfica anterior, debido a que se trata de muestras altamente aleadas.

En la gráfica correspondiente a los altos contenidos de cobalto (segundo canal, figura 24), no se observa ninguna irregularidad, debido a que, tanto la serie de muestras tipo empleada (NBS-837 a NBS-840), como las muestras CENIM de que se disponen, son muy semejantes, tratándose todas ellas de aceros con un porcentaje prácticamente similar en elementos de aleación y, por tanto, en hierro. Debido a esto, los tiempos de integración son del mismo orden y, por tanto, los resultados son concordantes. Al no disponer de muestras que posean un contenido similar en cobalto, pero con distintos porcentajes de aleación, no se puede establecer la lógica influencia ejercida por la presencia de los distintos porcentajes de hierro (fenómeno establecido en el caso del Ni, Cr, Mo, W, etc.).

### Patrón interno FR

Mediante el empleo del "haz reflejado" como control del tiempo de integración, se evitan las anomalías observadas en la zona de bajos contenidos, obteniéndose una gráfica de calibrado única. En lo referente a la zona de los altos contenidos, como era de esperar, los resultados obtenidos son correctos y, debido a lo apuntado en el apartado "Fe", son análogos a los obtenidos con el empleo del hierro como control del tiempo de integración. Por ello, para este canal se incluye una única curva de calibrado, ajustando convenientemente el potenciómetro para hacer coincidir las lecturas obtenidas en ambos casos.

#### 5.13.3 - Interferencias

Empleando la longitud de onda 3453 Å y el FR como control del tiempo de integración, no se ha observado ninguna interferencia, dentro de los materiales ensayados.

#### 5.13.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en Co comprendidos entre el 0,006 y el 0,42% y entre el 2,9 y el 11,8%.
- 2) Elección de la longitud de onda 3453 Å.
- 3) Imposibilidad de reunificar, en una sola gráfica, los puntos correspondientes a los aceros aleados y a los no aleados, cuando se emplea el Fe como patrón interno.
- 4) Reunificación, en una sola gráfica de calibrado, de los puntos correspondientes a los diversos aceros ensayados, controlando el tiempo de integración con FR.

5.13.5 - Estudio estadístico

A continuación se incluyen los datos correspondientes a la muestra CENIM -28.

MUESTRA CENIM -28 (0,23% de Co)		
Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
230	6	36
233	9	81
220	4	16
225	1	1
221	3	9
210	14	196
207	17	289
240	16	256
238	14	196
227	3	9
219	5	25
223	1	1
220	4	16
213	11	121
231	7	49
240	16	256
222	2	4
211	13	169
213	11	121
234	10	100
$\Sigma = 4477$		$\Sigma = 1951$
$\bar{x} = 224$		

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 10$$

Desviación típica media:

$$\sqrt{\frac{s}{N}} \approx 2,3$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 2,3 \approx \pm 5$$

$$\bar{x} \pm L = 224 \pm 5$$

Traducido en porcentaje de Co, resulta:

$$\% Co = 0,23 \pm 0,01$$

Patrón interno Fe

$\lambda = 3453 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

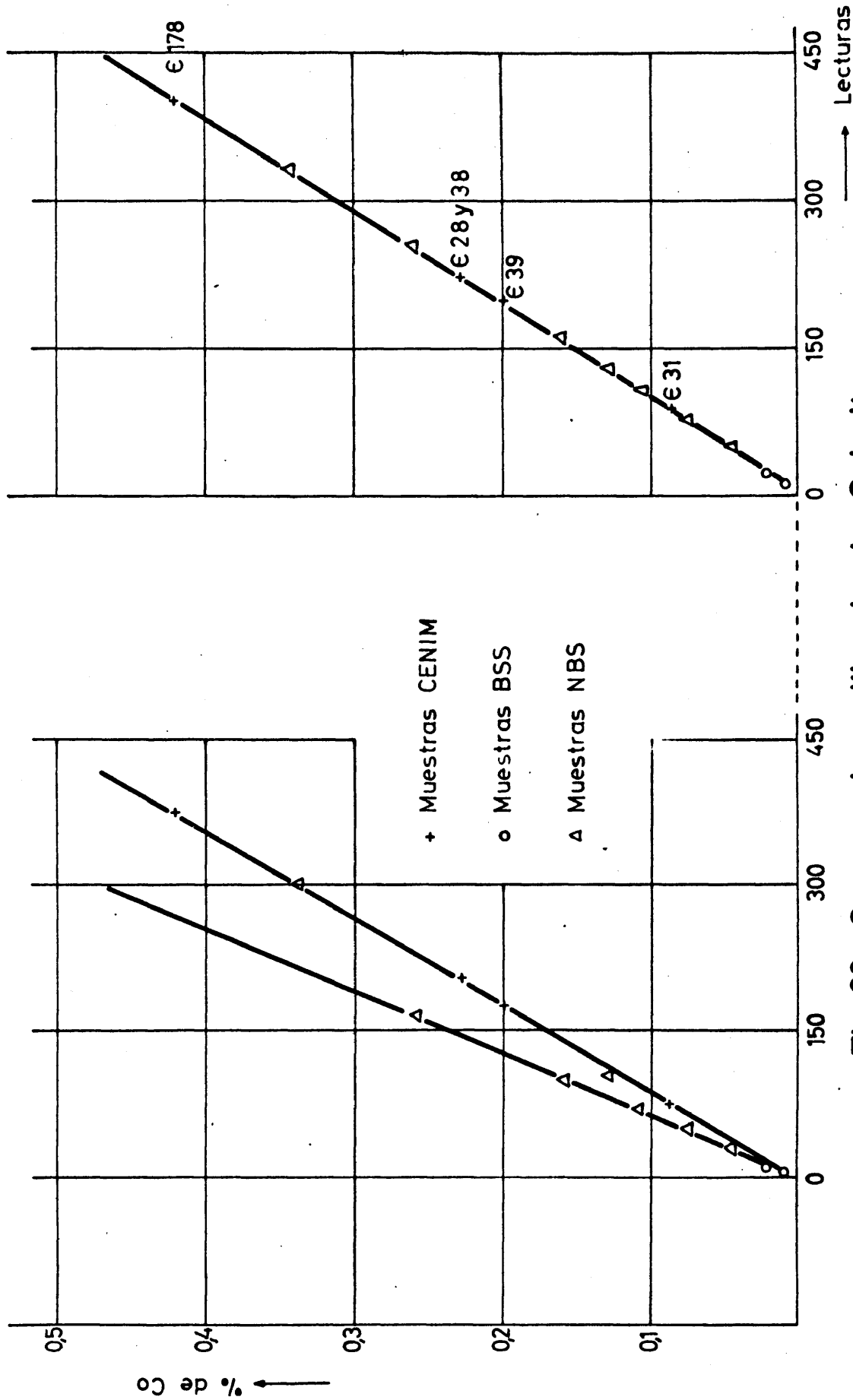


Fig.23 Curvas de calibrado de Cobalto

Patrón interno Fe y FR

$$\lambda = 3453 \text{ \AA}$$

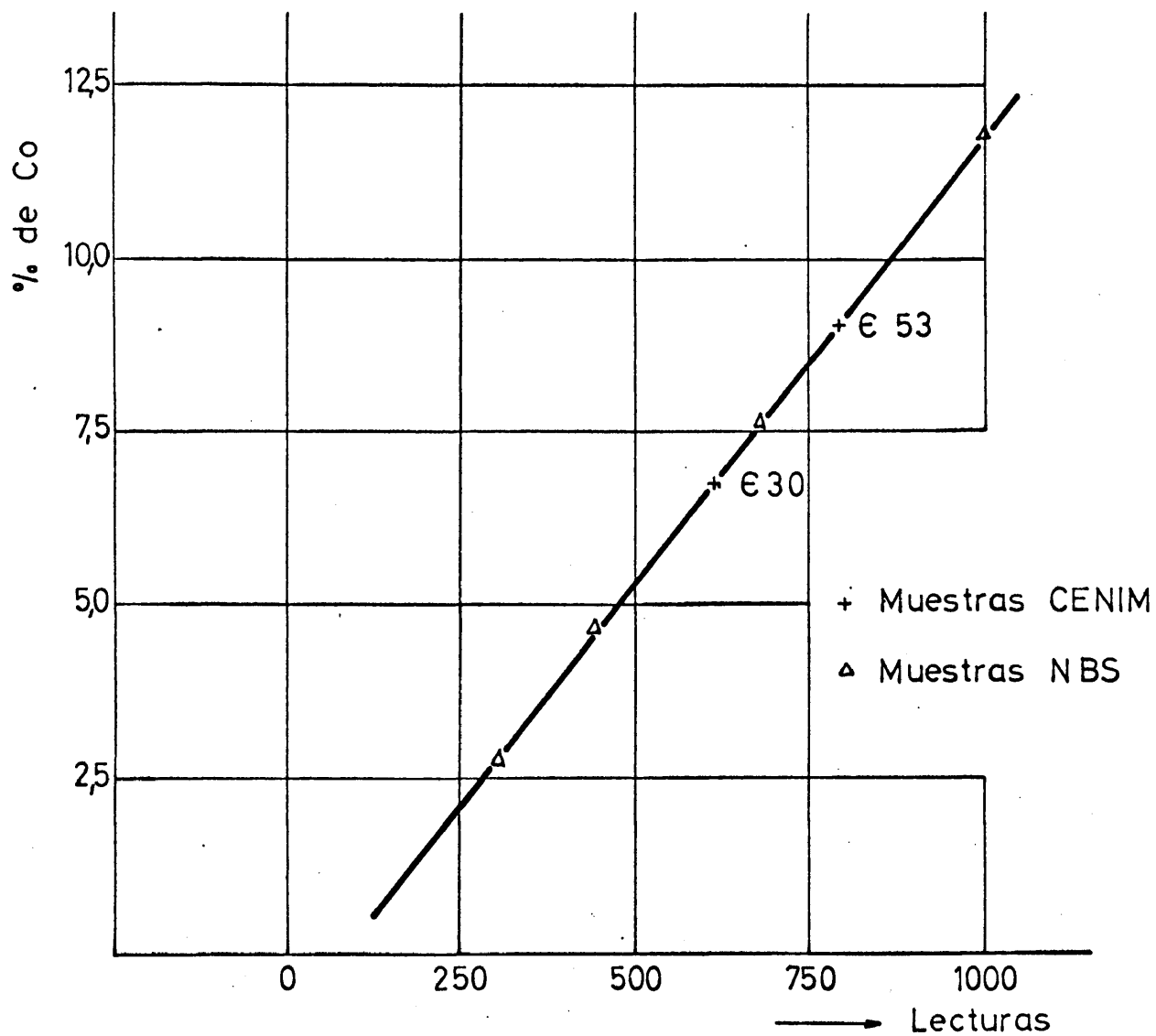


Fig.24 Curva de calibrado de Cobalto

5.14.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: NBS -1161 a NBS -1168, SS -31 a SS -35 y SS -50 a SS -55 (se tratan todas ellas de aceros con contenido en Fe  $\gg 97\%$ ), las cuales cubren un dominio de concentraciones del 0,003 al 0,113% de As.

5.14.2 - Curvas de calibrado

Patrón interno Fe

Dado que las tres series de muestras tipo empleadas tienen una composición análoga y, por lo tanto, el porcentaje de hierro es similar, los tiempos de integración son todos de un mismo orden. De ahí que se obtenga una única gráfica de calibrado para las muestras ensayadas.

Patrón interno FR

Se han encontrado resultados análogos a los hallados cuando se controla el tiempo de integración con Fe, dada la similitud de todas las muestras disponibles.

Como en el caso del azufre, al final del capítulo se incluye una única gráfica de calibrado (figura 25), ajustando los potenciómetros correspondientes de forma que coincidan los valores obtenidos, tanto cuando se

controla el tiempo de exposición con Fe, como cuando se controla con FR.

#### 5.14.3 - Interferencias

Dado que no se dispone de las muestras necesarias para hacer un estudio comparativo de los aceros aleados y no aleados, solo puede afirmarse que, dentro de los aceros ensayados, las gráficas no presentan ninguna alteración con el empleo de ambos sistemas de control.

#### 5.14.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de As comprendidos entre el 0,003 y el 0,113%.
- 2) Posibilidad de trabajar con ambos sistemas de control del tiempo de integración, cuando se trata de aceros al carbono o de muy baja aleación ( $Fe \gg 97\%$ ).

#### 5.14.5 - Estudio estadístico

En este caso no se incluyen los datos correspondientes a este capítulo, puesto que, las muestras objeto de estudio (excepción hecha de las muestras patrones), presentan contenidos muy bajos en este elemento, y su composición real no ha sido establecida entre los distintos laboratorios que han tomado parte en el contraste analítico de las muestras programadas.

Patrón interno Fe y FR

$$\lambda = 1972 \text{ \AA}$$

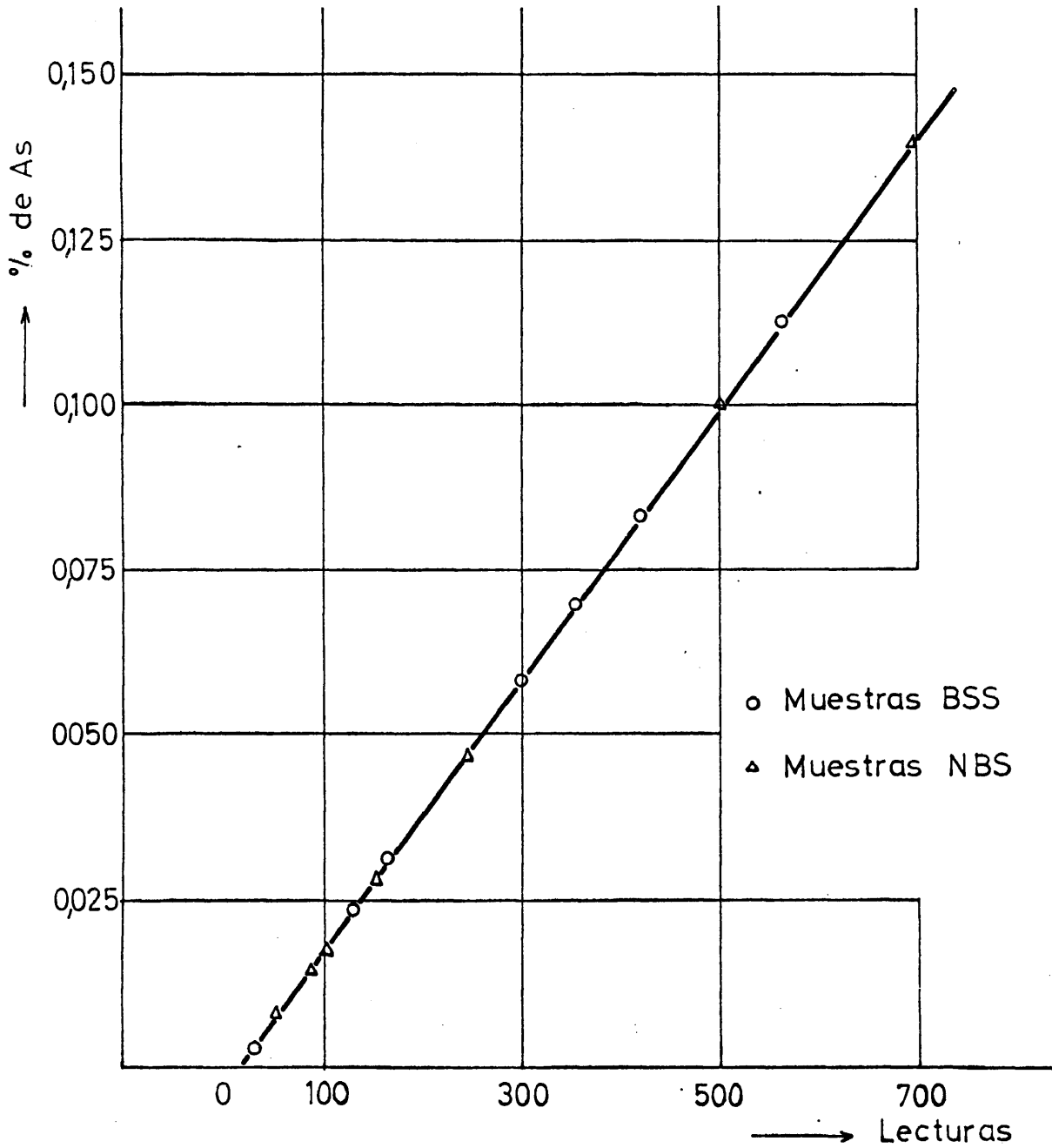


Fig.25 Curva de calibrado de Arsénico

## 5.15 - ALUMINIO ( $\lambda = 3961 \text{ \AA}$ )

### 5.15.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168 y SS-56 a SS-60 (ambas series se tratan de aceros con contenidos en hierro  $\gg 97\%$ ), las cuales cubren un dominio de concentraciones del 0,005 al 0,19% de Al. Mediante el empleo de la muestra CENIM-26, se ha podido ampliar el dominio de concentraciones hasta el 0,86%, de este elemento.

### 5.15.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno Fe

Como ocurre en el caso del As, y dado que las dos series de muestras tipo con contenidos conocidos de aluminio, son aceros de composición análoga, los tiempos de integración son similares y, por tanto, los resultados son totalmente comparativos.

#### Patrón interno FR

Se han encontrado resultados análogos a los hallados cuando se controla el tiempo de integración con hierro, dada la similitud de todas las muestras disponibles.

Al final del capítulo se incluye una única gráfica de calibrado (figura 26), ajustando los potenciómetros correspondientes, de forma que coincidan los valores obtenidos con am -

bos sistemas de control.

### 5.15.3 - Interferencias

Dado que no se dispone de las muestras necesarias para hacer un estudio comparativo de los aceros aleados y no aleados, solo puede afirmarse que, dentro de los aceros en sayados, las gráficas obtenidas no presentan ninguna alteración con el empleo de ambos sistemas de control.

### 5.15.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de aluminio comprendidos entre el 0,005 y el 0,86%.
- 2) Posibilidad de trabajar con ambos sistemas de control del tiempo de integración, cuando se trata de aceros al carbono o de muy baja aleación ( $Fe \gg 97\%$ ).

### 5.15.5 - Estudio estadístico

A continuación se incluyen los datos correspondientes a la muestra CENIM -26, que tiene un 0,86% de contenido de aluminio, y la CENIM -6, con un contenido de 0,04% de este mismo elemento.

MUESTRA CENIM -26 (0,86 % de Al)

Lectura (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
----------------	---------------------	---------------------------------

840	3	9
862	19	361
820	23	529
818	25	625
880	37	1369
837	6	36
845	2	4
813	30	900
871	28	784
856	13	169
839	4	16
841	2	4
850	7	49
852	9	81
843	0	0
845	2	4
839	4	16
811	32	1024
872	29	841
837	6	36

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 19$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 3,5$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límite de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 3,5 \approx \pm 7,5$$

$$\bar{X} \pm L = 843 \pm 7,5$$

Traducido en porcentaje de Al, resulta:

$$\% \text{ Al} = 0,86 \pm 0,05$$

$\Sigma = 16871$	-	$\Sigma 6857$
------------------	---	---------------

$$\bar{X} = 843$$

MUESTRA CENIM -6 ( 0,040% de Al)

Lecturas (x)	Desviaciones (e)	Cuadrado de las desviaciones
-----------------	---------------------	---------------------------------

44	6	36
56	6	36
50	8	64
42	8	64
58	8	64
51	1	1
45	5	25
50	0	0
50	0	0
53	3	9
46	4	16
48	2	4
50	0	0
51	1	1
52	2	4
53	3	9
54	4	16
57	7	49
40	10	100
42	8	64

Desviación típica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum e^2}{N-1}} \approx 5$$

Desviación típica media:

$$\frac{s}{\sqrt{N}} \approx 1,1$$

$$t_{19,95} = 2,093$$

Límites de confianza para una seguridad del 95%:

$$\pm L = \pm t \left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right) = \pm 2,1 \cdot 1,1 = \approx 2,3$$

$$\bar{X} \pm L = 50 \pm 2,3$$

Traducido en porcentaje de Al, resulta:

$$\% \text{ Al} = 0,04 \pm 0,001$$

$\Sigma = 992$	-	$\Sigma = 498$
$\bar{X} = 50$	-	-

Patrón interno Fe y FR

$\lambda = 3961 \text{ \AA}$

Patrón interno Fe y FR

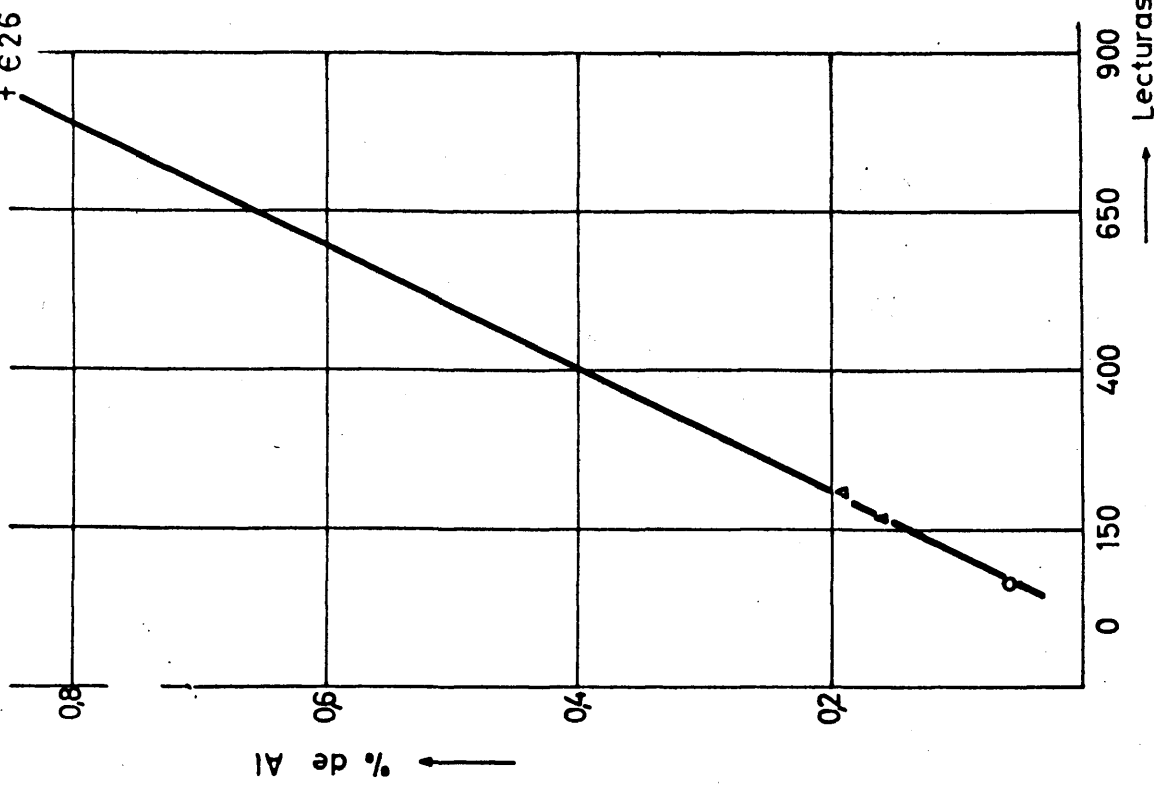
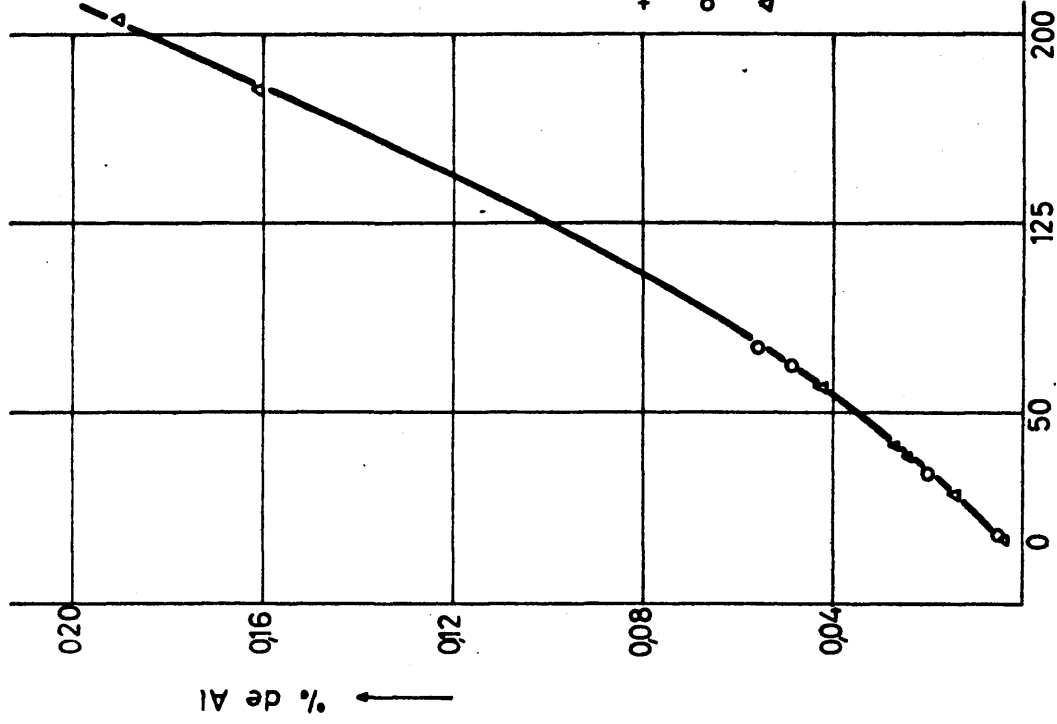


Fig.26 Curvas de calibrado de Aluminio

5.16 - TITANIO (  $\lambda = 3372 \text{ \AA}$  )

5.16.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168, SS-50 a SS-55 y NBS-845 a NBS-850, las cuales cubren un dominio de concentraciones de titanio comprendido entre el 0,004 y el 0,34%.

5.16.2 - Curvas de calibrado

Patrón interno Fe (  $\lambda = 2493 \text{ \AA}$  )

A la vista de las gráficas que se representan al final del capítulo (figura 27), y de la tabla que a continuación se incluye, se pueden explicar claramente las posiciones irregulares de los puntos representativos de las diferentes muestras.

MUESTRAS	% Fe	TIEMPO DE INTEGRACION (")	% Ti	LECTURAS
NBS -1167	98	22	0,26	260
NBS - 848	85	36	0,23	290
SS - 51	99	21	0,13	100
NBS - 849	85	35	0,11	160
NBS -1162	98	22	0,037	25
NBS - 845	85	34	0,030	50

Los puntos correspondientes a las muestras con alto porcentaje de elementos de aleación, se encuentran desplazadas hacia la derecha (figura 27), en tanto mayor grado, cuanto menor es su contenido en Fe, lo cual origina un aumento del tiempo de integración y, por consiguiente, para un mismo porcentaje de

titanio, el número de cuentas es mayor.

### Patrón interno FR

Aparecen dos gráficas distintas: Una para las series SS-50 a SS-55 y NBS-1161 a NBS-1168 (aceros no aleados) y otra para las series NBS-845 a NBS-850, NBS-1184 y NBS-1185 (aceros altamente aleados al Cr). Este hecho podría explicarse, como en el caso del Si y del Mn, por el efecto que el Cr parece ejercer sobre el fototubo del FR, pero, debido a que no se dispone de muestras con contenidos en Ti similares y distintos elementos de aleación, no se ha podido establecer definitivamente esta conclusión.

### 5.16.3 - Interferencias

Dada la poca variedad de muestras de que se dispone, no se puede establecer ninguna norma segura sobre este punto.

### 5.16.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos en titanio comprendidos entre el 0,004 y el 0,34%.
- 2) Imposibilidad de alinear los puntos correspondientes a las muestras ensayadas cuando se emplea Fe como patrón interno.
- 3) Con las muestras ensayadas y empleando el FR como patrón interno, aparecen dos gráficas con distinta pendiente (ver apartado 5.16.2, FR).

### 5.16.5 - Estudio estadístico

Como ocurre en el caso del As (apartado 5.14.5), no se incluyen datos numéricos por no disponer de muestras, a excepción de las patrones, con contenidos en Ti significativos.

Patrón interno Fe

Patrón interno FR

$\lambda = 3372 \text{ \AA}$

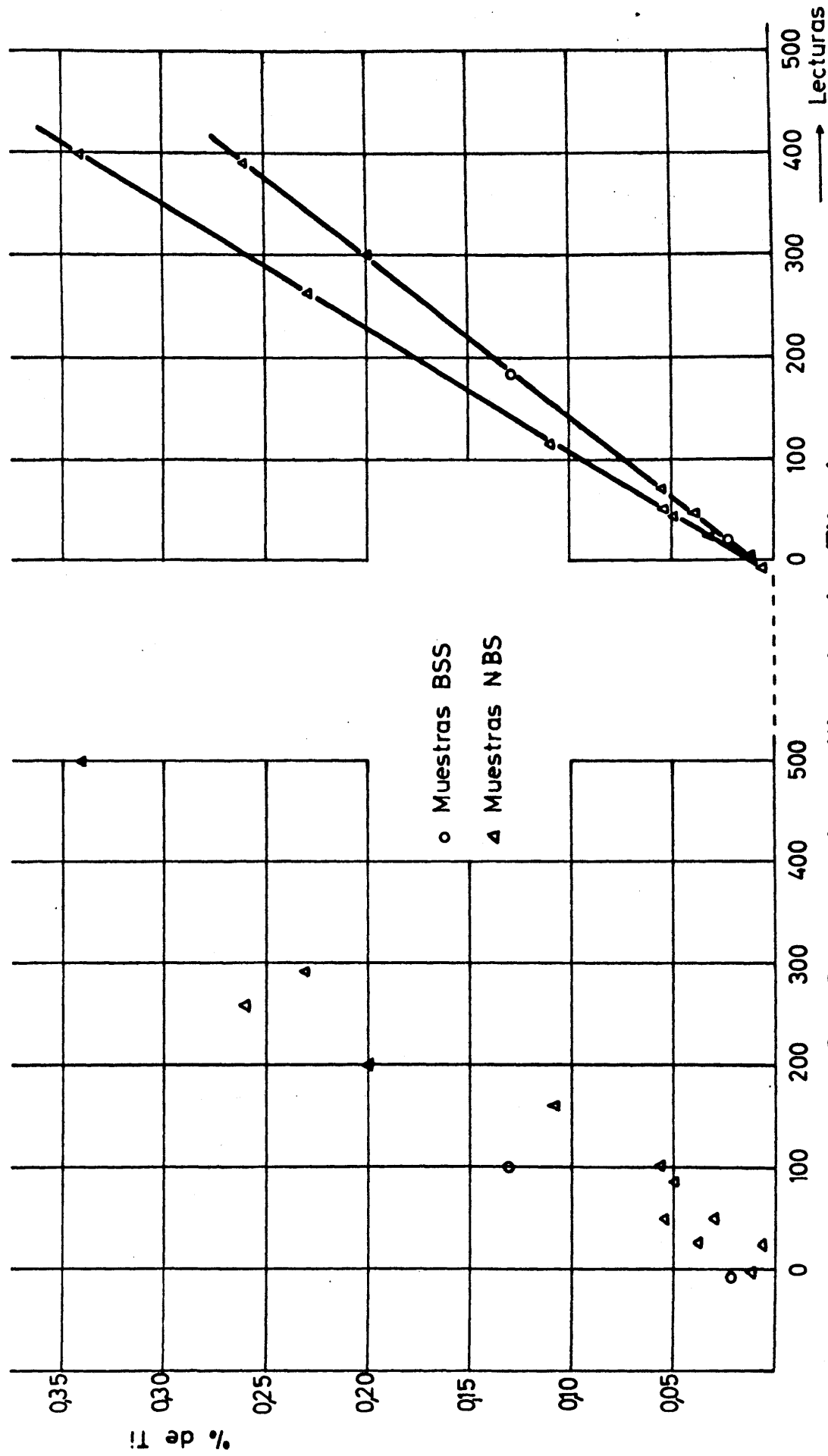


Fig.27 Curvas de calibrado de Titanio

## 5.17 - NIOBIO ( $\lambda = 3195 \text{ \AA}$ )

### 5.17.1 - Dominio de concentraciones

Se establecieron las curvas de calibrado con las siguientes series de muestras tipo: NBS-1161 a NBS-1168 y NBS-845 a NBS-850 y NBS-1184, las cuales cubren un dominio de concentraciones de niobio comprendido entre el 0,005 y el 0,6%.

### 5.17.2 - Curvas de calibrado

#### Patrón interno Fe ( $\lambda = 2493 \text{ \AA}$ )

La gráfica que se incluye al final del capítulo, junto con el cuadro de composiciones de las muestras tipo, da una idea clara de la influencia debida a los diferentes porcentajes de hierro de las muestras consideradas.

#### Patrón interno FR

Aparecen dos gráficas distintas: Una para la serie NBS-1161 a NBS-1168, y otra para la serie NBS-845 a NBS-850 y NBS-1184. Este hecho podría explicarse, como en el caso del Si y del Mn, por el efecto que el Cr parece ejercer sobre el fototubo del FR, pero, debido a que no se dispone de muestras con contenidos en niobio similares y distintos elementos de aleación, no se ha podido establecer definitivamente esta conclusión.

### 5.17.3 - Interferencias

Como en el caso del Ti, dada la poca variedad de muestras de que se dispone, no se puede establecer ninguna norma segura sobre este punto.

### 5.17.4 - Conclusiones

- 1) Posibilidad de analizar muestras con contenidos de Nb comprendidos entre el 0,005 y el 0,6%.
- 2) Imposibilidad de alinear los puntos correspondientes a las muestras ensayadas, cuando se emplea el hierro como patrón interno.
- 3) Con las muestras ensayadas y empleando el FR como patrón interno, aparecen dos gráficas con distinta pendiente (ver apartado 5.17.2, FR).

### 5.17.5 - Estudio estadístico

Como ocurre en el caso del arsénico y del titanio (apartados 5.14.5 y 5.16.5, respectivamente), no se incluyen datos numéricos por no disponer de muestras con contenidos de niobio significativos, a excepción de las muestras patrones.

Patrón interno Fe

$\lambda = 3195 \text{ \AA}$

Patrón interno FR

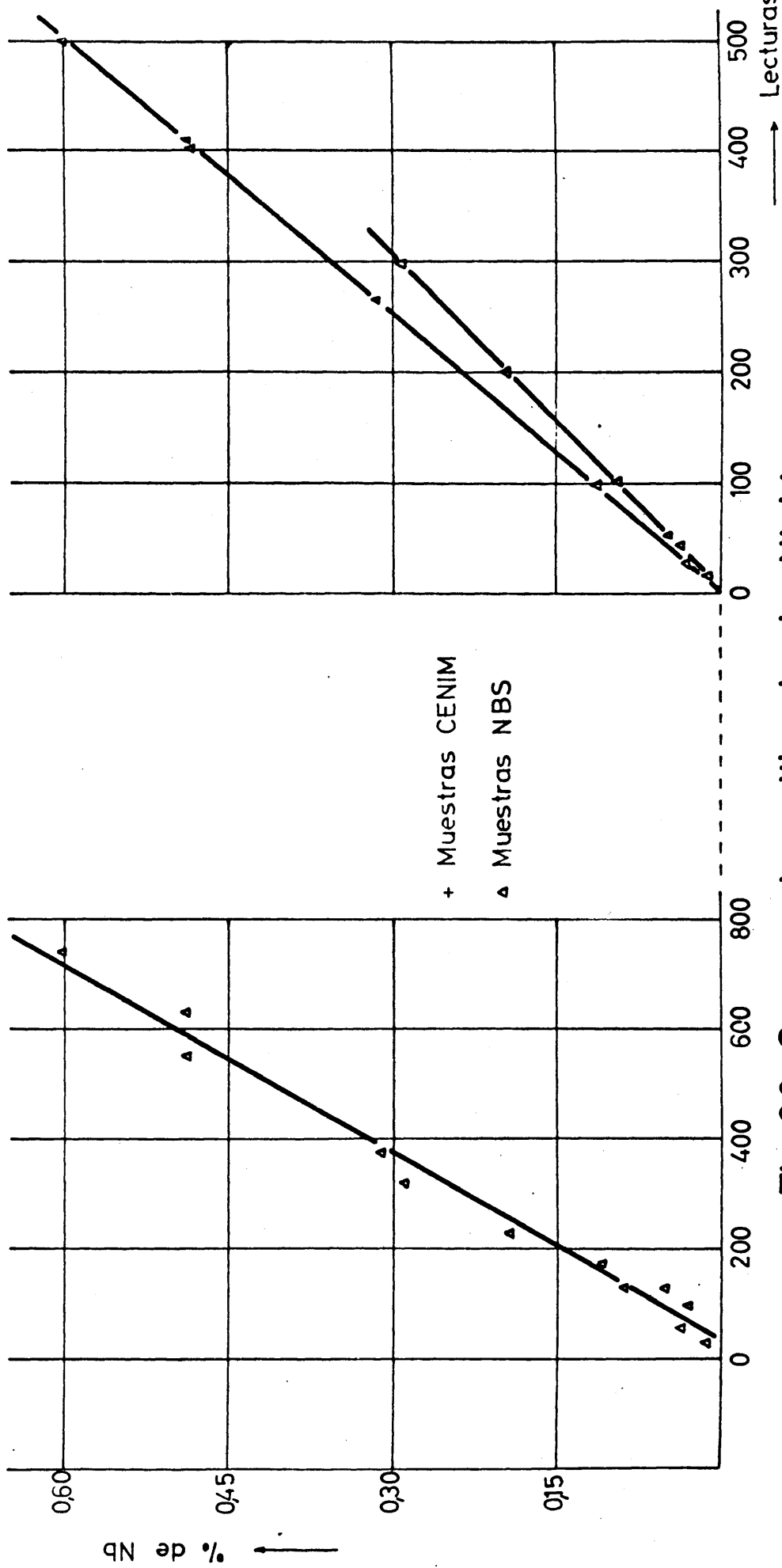


Fig.28 Curvas de calibrado de Niobio

5.18 - PLOMO (  $\lambda = 4057 \text{ \AA}$  )

5.18.1 - Dominio de concentraciones

Se trataron de establecer las curvas de calibrado mediante el empleo de las dos series de muestras tipo de que se disponía con contenidos en Pb certificados. Estas series son: SS-55 a SS 60 y NBS-1161 a NBS-1168, las cuales cubren un dominio de concentraciones comprendido entre el 0,005 y el 0,05%.

5.18.2 - Curvas de calibrado

Tanto si se emplea el Fe, como si se emplea el FR para controlar el tiempo de integración, se obtienen dos gráficas de calibrado de distinta pendiente: Una para la serie NBS-1161 a NBS 1168, y otra para la serie SS-55 a SS-60, pese a tratarse en ambas series de aceros de análoga composición ( $\text{Fe} \cong 97\%$ ).

A título de ejemplo, en la tabla siguiente se incluyen dos de estas muestras patrones, cuyo contenido en Pb, según certificado, es muy diferente y, en cambio, las lecturas que presentan, tanto controlando el tiempo de integración con Fe, como con FR, son del mismo orden.

MUESTRAS	% Fe	% Pb	Tiempo de integración		Lecturas	
			Fe (")	FR (")	Fe	FR
SS - 59	$\cong 99$	0,05	37	29	200	160
NBS-1164	$\cong 98$	0,02	39	29	190	140

Ello da lugar a que, cuando se ha de determinar el contenido en Pb de una muestra desconocida, el valor obtenido dependa de la gráfica empleada para transformar las lecturas cuantomé -

tricas en porcentajes de Pb. Cuando los contenidos de este elemento están por debajo del 0,02%, las diferencias obtenidas son poco significativas, pero, para valores superiores, se acusan estas diferencias en tanto mayor grado, cuanto mayor es el orden de magnitud de la concentración de dicho elemento.

Por otra parte, la mayoría de las muestras ensayadas (aceros al plomo), presentan una gran falta de reproducibilidad, obteniéndose, dentro de una misma muestra, lecturas muy variables. Esta falta de reproducibilidad se debe a la distribución no homogénea del plomo en las muestras, ya que, como es sabido, dicho elemento se encuentra en forma de partículas más o menos gruesas, irregularmente repartidas en la matriz, lo cual da lugar a resultados muy variables dependientes de la zona en que se localiza la descarga.

No obstante, se ha podido disponer de una muestra con contenido en plomo del orden del 0,12% (valor obtenido mediante las técnicas analíticas de colorimetría, polarografía y absorción atómica), la cual present lecturas espectrales aceptablemente reproducibles, y los puntos correspondientes coinciden con la extrapolación lineal de la curva que se puede establecer con la serie de muestras de la NBS -1161 a la NBS -1168.

### 5.18.3 - Interferencias

Al no disponer de muestras que, poseyendo plomo, presenten distintos elementos y porcentajes de aleación, no se puede establecer ninguna conclusión a este respecto, siendo la irregular distribución del plomo en la matriz el único motivo de interferencia que se ha podido observar.

#### 5.18.4 - Conclusiones

- 1) Necesidad de establecer las curvas de calibrado con muestras patrones que presenten características físicas similares a las presentadas por las muestras problema, tanto en cuanto a tamaño, como a distribución de las partículas de plomo.
- 2) Necesidad de realizar un número suficiente de ensayos, a fin de obtener un valor estadístico medio, representativo de la concentración de este elemento.
- 3) Posibilidad de ampliar el dominio de concentraciones, mediante la muestra Pb-1, que presenta un contenido en plomo del 0,12%.
- 4) En el caso de la determinación de este elemento, las técnicas analíticas de vía húmeda (absorción atómica en particular), al poner en juego una mayor cantidad de muestras, proporcionan resultados medios más significativos y eliminan en gran parte las interferencias apuntadas.

PARTE IV

Cuadros de composiciones, conclusiones  
generales y apéndices.

## 6 - CUADROS DE COMPOSICIONES Y RESULTADOS DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS

En el primer cuadro se dan las composiciones, según certificado, de las diferentes series de muestras patrones empleadas a lo largo de todo el trabajo y que han servido de base para la realización de las gráficas de calibrado. Como puede apreciarse, se trata de muestras de composiciones muy variadas, encontrándose tanto aceros al carbono, como de baja, media y alta aleación.

En el segundo cuadro se incluyen las composiciones de las muestras CENIM utilizadas. Para cada elemento aparecen dos resultados. El primero corresponde al valor estadístico medio y, el segundo, al valor obtenido con el método descrito, según las indicaciones que se detallan en los capítulos correspondientes.

El valor estadístico medio se ha calculado a partir de los datos suministrados por diez laboratorios distintos, así como de los obtenidos en los laboratorios de Análisis Químico del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, donde se han realizado estas mismas determinaciones mediante el empleo de distintas técnicas, las cuales se mencionan en el apéndice III.

Sólo han sido aceptadas como muestras CENIM, aquellas donde los distintos resultados disponibles para todos y cada uno de los elementos, presentaban una concordancia estadísticamente aceptable, habiendo sido rechazadas algunas de las que en un principio fueron distribuidas para tal fin, pero que, debido a las dispersiones observadas en los resultados, no han podido ser clasificadas dentro de unas composiciones seguras, bien con respecto a uno o a varios de sus componentes.

MUESTRAS DE LA BRITISH SPECTROSCOPIC STANDARDS

MUESTRA	C	S	Si	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	V	W	Cu	As	Pb	Tl	Sn	Al
SS - 31	0,47	0,029	0,55	0,044	0,36	{0,05}	{0,12}	{0,02}	--	{0,08}	--	{0,07}	0,113	--	--	--	0,0
SS - 32	0,070	0,010	0,06	0,019	1,14	{0,04}	{0,15}	{0,02}	--	{0,02}	--	{0,01}	0,003	--	--	--	0,0
SS - 33	0,63	0,090	0,25	0,067	0,62	{0,04}	{0,11}	{0,01}	--	{0,10}	--	{0,05}	0,070	--	--	--	0,0
SS - 34	0,145	0,012	0,36	0,004	1,47	{0,01}	{0,02}	{0,01}	--	{0,02}	--	{0,01}	0,002	--	--	--	0,0
SS - 35	0,265	0,055	0,54	0,036	0,72	{0,04}	{0,20}	{0,01}	--	{0,08}	--	{0,06}	0,024	--	--	--	0,0
SS - 50	--	--	--	--	--	0,022	0,131	0,22	--	--	0,17	--	0,031	--	0,022	0,085	--
SS - 51	--	--	--	--	--	0,099	0,106	0,068	--	--	0,077	--	0,003	--	0,13	0,014	--
SS - 52	--	--	--	--	--	0,194	0,039	0,045	--	--	0,048	--	0,012	--	0,043	0,24	--
SS - 53	--	--	--	--	--	0,172	0,22	0,100	--	--	0,25	--	0,058	--	0,018	0,024	--
SS - 54	--	--	--	--	--	0,050	0,077	0,17	--	--	0,106	--	0,084	--	0,034	0,13	--
SS - 55	--	--	--	--	--	0,23	0,22	0,16	--	--	0,12	--	0,013	--	0,013	0,046	--
SS - 56	--	--	--	--	0,32	--	--	--	0,023	0,057	--	0,36	--	0,014	--	--	0,0
SS - 57	--	--	--	--	0,16	--	--	--	0,006	0,14	--	0,16	--	0,010	--	--	0,0
SS - 58	--	--	--	--	0,43	--	--	--	0,17	0,19	--	0,084	--	0,015	--	--	0,0
SS - 59	--	--	--	--	0,12	--	--	--	0,070	0,083	--	0,072	--	0,050	--	--	0,0
SS - 60	--	--	--	--	0,45	--	--	--	0,020	0,027	--	0,047	--	0,003	--	--	0,0
SS - 1/1	--	--	0,41	--	1,54	1,24	0,51	1,51	--	0,65	--	0,55	--	--	--	--	--
SS - 2/1	--	--	0,28	--	0,34	2,23	0,45	1,05	--	0,23	--	0,20	--	--	--	--	--
SS - 3/1	--	--	0,65	--	0,84	1,00	0,99	0,67	--	0,51	--	0,39	--	--	--	--	--
SS - 4/1	--	--	0,22	--	0,26	3,26	0,27	0,23	--	0,15	--	0,34	--	--	--	--	--
SS - 5/1	--	--	0,15	--	0,16	4,98	0,19	0,30	--	0,21	--	0,25	--	--	--	--	--
SS - 6/1	--	--	0,23	--	1,02	0,19	2,33	0,53	--	0,18	--	0,16	--	--	--	--	--
SS - 7/1	--	--	0,10	--	0,56	0,27	2,97	0,17	--	0,12	--	0,13	--	--	--	--	--
SS - 8/1	--	--	0,96	--	0,40	0,55	1,29	0,83	--	0,35	--	0,15	--	--	--	--	--

NOTA.- Los valores entre paréntesis no están certificados, dándose tan solo a título orientativo.

MUESTRAS DE LA NATIONAL BUREAU STANDARDS

STRA	C	Si	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	V	W	Cu	As	Pb	Ti	Sn	Al	N
161	0,15	0,047	0,053	0,36	1,73	0,13	0,30	0,26	0,024	0,012	0,34	0,028	—	—	0,022	—	0,022
162	0,40	0,28	0,045	0,94	0,70	0,74	0,080	0,11	0,058	0,053	0,20	0,046	0,006	0,037	0,066	—	0,023
163	0,19	0,41	0,031	1,15	0,39	0,26	0,12	0,013	0,10	0,105	0,47	0,10	0,012	0,010	0,013	0,027	0,027
164	0,54	0,48	0,017	1,32	0,135	0,078	0,029	0,028	0,295	0,022	0,094	0,018	0,020	0,004	0,043	0,005	0,005
165	0,037	0,029	0,008	0,032	0,026	0,004	0,005	0,008	0,002	—	0,019	0,010	—	0,20	0,001	0,19	—
166	0,065	0,025	0,012	0,113	0,051	0,011	0,011	0,046	0,007	—	0,033	0,014	—	0,057	0,005	0,015	0,005
167	0,11	0,26	0,033	0,275	0,088	0,036	0,021	0,074	0,041	0,20	0,067	0,14	0,0006	0,26	0,10	0,16	0,005
168	0,26	0,075	0,023	0,47	1,03	0,54	0,20	0,16	0,17	0,077	0,26	0,008	—	0,011	0,009	0,041	0,005
184	0,25	0,70	0,015	1,04	9,47	19,44	1,46	—	—	1,39	—	—	—	0,056	—	—	0,005
185	0,11	0,40	0,019	1,22	13,18	17,09	2,01	—	—	—	0,067	—	—	0,001	—	—	0,005
836	—	0,32	—	0,21	—	6,02	2,80	—	0,63	9,7	0,075	—	—	—	—	—	0,005
837	—	0,53	—	0,48	—	7,79	1,50	2,9	3,04	2,8	—	—	—	—	—	—	0,005
838	—	0,17	—	0,20	—	4,66	8,26	4,9	1,17	1,7	0,17	—	—	—	—	—	0,005
839	—	0,21	—	0,18	—	2,72	4,61	7,8	1,50	5,7	0,12	—	—	—	—	—	0,005
840	—	0,14	—	0,15	—	2,12	0,070	11,8	2,11	13,0	0,059	—	—	—	—	—	0,005
841	—	0,16	—	0,27	—	4,20	0,84	—	1,13	18,5	0,072	—	—	—	—	—	0,005
845	—	0,52	—	0,77	0,28	13,31	0,92	—	—	—	0,065	—	—	—	—	—	0,005
846	—	1,19	—	0,53	9,11	18,35	0,43	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—	0,005
847	—	0,37	—	0,23	13,26	23,72	0,059	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—	0,005
848	—	1,25	—	2,13	0,52	9,09	0,33	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	0,005
849	—	0,68	—	1,63	6,62	5,48	0,15	—	—	—	0,21	—	—	—	—	—	0,005
850	—	0,12	—	—	24,8	2,99	—	—	—	—	0,36	—	—	—	—	—	0,005

Las muestras NBS 1184 y 1185, presentan contenidos en S certificados, de 0,012 y 0,016%, respectivamente.



	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX	X	XX
2	0,625	0,63	0,481	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0,626	0,63	0,024	0,023	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,708	0,71	0,028	0,030	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,057	1,03	0,190	0,20	0,015	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0,142	0,15	0,017	0,018	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1,035	1,04	0,237	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	0,085	0,088	0,018	0,018	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0,444	0,45	0,030	0,030	0,114	0,11	0,520	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	0,955	0,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	0,086	0,090	0,017	0,017	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	0,702	0,70	0,011	0,010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	1,462	1,45	0,192	0,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	0,070	0,070	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	18,10	12,0	—	—	0,03	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	4,22	4,20	1,00	1,00	1,21	1,22	18,47	18,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	4,31	4,2	0,216	0,21	1,078	1,10	18,66	18,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	4,23	4,2	5,02	5,0	2,034	2,00	6,80	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	12,0	12,0	0,023	0,025	0,260	0,26	1,73	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	4,98	5,0	1,033	1,0	0,250	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	1,234	1,2	0,060	0,060	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	2,693	2,7	0,036	0,040	0,228	0,23	10,67	10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	1,088	1,1	0,194	0,19	0,046	0,050	4,18	4,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	17,92	12,0	1,983	1,0	0,040	0,040	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	12,0	12,0	0,184	0,18	0,030	0,030	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,685	0,68	0,045	0,050	0,206	0,20	1,245	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	1,037	1,0	0,020	0,020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	10,51	10,5	0,954	0,95	0,028	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47	0,721	0,72	0,196	0,20	0,120	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	5,030	5,0	1,545	1,5	0,398	0,40	1,51	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
49	2,685	2,7	0,505	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,093	0,10	0,011	0,010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	12,51	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
53	4,117	4,1	1,154	1,1	1,265	1,25	19,01	19,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	0,194	0,19	0,024	0,025	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56	1,158	1,1	0,229	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	0,050	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	0,518	0,52	0,034	0,035	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
66	0,985	1,0	0,028	0,030	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	1,015	1,0	0,048	0,050	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
118	0,056	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

## 7 - DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES FINALES

El problema que dió origen al presente trabajo, esto es, la necesidad de analizar una amplia variedad de tipos de aceros, mediante un equipo de emisión de "lectura directa", hizo se pensara en simplificar los sistemas normalmente empleados en la técnica espectral cuantométrica, a fin de conseguir realizar el contraste de estos materiales mediante el empleo de un solo tipo de descarga, un único patrón interno, un número limitado de fototubos y unidades integradoras y, finalmente, el menor número posible de curvas de calibrado por elemento, sin recurrir al uso de correcciones matemáticas.

Para resolver este problema, se han realizado los estudios correspondientes, al objeto de establecer las posibilidades de empleo del "haz reflejado" como patrón interno.

Del conjunto de datos experimentables obtenidos mediante la aplicación del método expuesto a lo largo de la presente Memoria, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- 1) Posibilidad de determinar los elementos que a continuación se relacionan, mediante el empleo de una sola curva de calibrado y un único patrón interno para la amplia variedad de aceros ensayados, de cuya composición completa se da detallada cuenta en los cuadros incluidos dentro del capítulo 6.

<u>ELEMENTOS</u>	<u>DOMINIO DE CONCENTRACION</u>			
C	0,037	-	1,33	%
S	0,010	-	0,20	"
Si (*)	0,025	-	1,70	"
P	0,004	-	0,077	"
Mn (*)	0,12	-	1,63	"
Ni	0,022	-	24,8	"
Cr	0,036	-	13,3	"
Mo	0,0075	-	8,26	"
V	0,057	-	3,04	"
W	0,012	-	19,0	"
Sn	0,009	-	0,32	"
Cu	0,019	-	1,5	"
Co	0,006	-	11,8	"
As	0,003	-	0,14	"
Al	0,005	-	0,86	"
Ti (*)	0,004	-	0,34	"
Nb (*)	0,011	-	0,6	"

En aquellos elementos en los que el dominio de concentraciones ensayado es muy amplio (tal es el caso del Ni, Cr, Mo, Co y W), se han desdoblado en dos las curvas de trabajo, empleando dos canales para cada línea.

---

(\*) Para la determinación de estos cuatro elementos, es preciso el empleo de dos gráficas de calibrado: Una para todos aquellos aceros cuyo contenido en cromo es inferior al 5%, y otra para los aceros cuyo contenido en cromo es superior a dicha concentración.

- 2) Este sistema de trabajo ha permitido realizar la labor de selección y contraste de una gran variedad de aceros, de una manera simple y sin necesidad de realizar correcciones matemáticas (correcciones que requieren conocer previamente la composición completa de la muestra, para poder establecer las curvas de calibrado mediante el empleo de la relación: Concentración del elemento a determinar/ $\Sigma$  concentración del resto de los elementos presentes).
- 3) A la vista de los datos que se incluyen en los capítulos correspondientes a los distintos elementos, se pueden considerar satisfactorios los resultados y dispersiones halladas con esta técnica.
- 4) Basándose en lo anteriormente expuesto, se han podido establecer, de una forma simple, las curvas de calibrado, sencillamente con el empleo de un número de muestras muy limitado y sin la necesidad de utilizar familias de curvas establecidas con diferentes series de muestras, según el tipo de aleación a analizar.
- 5) Mediante el estudio que se detalla en el apéndice II, se puede afirmar que, con el método empleado y dentro del dominio de concentraciones ensayado, el estado estructural de las muestras no afecta a los resultados obtenidos.
- 6) Mediante los registros de emisión instantánea en función de la longitud de onda, se ha podido comprobar:
  - a) Influencia del W en la determinación del P ( $\lambda = 1782 \text{ \AA}$ )
  - b) Influencia del Ni en la determinación del Co ( $\lambda = 3518 \text{ \AA}$ ).

- 7) Mediante el registro voltaje/tiempo, se ha podido establecer:
- a) Influencia del S en la determinación del Mn, debido a una exaltación en la emisión de dicho elemento durante los primeros segundos de la exposición (esta influencia se corrige aumentando el tiempo de preencendido a 30 segundos).
  - b) Distinta emisión del S, según se encuentre distribuido en la matriz de una manera uniforme en forma de pequeñas partículas, o bien de una manera irregular y en forma de partículas de mayor tamaño.
  - c) Poca sensibilidad de la línea 2316 Å, de Ni.
  - d) Falta de sensibilidad para contenidos en Cr superiores al 12%, tanto en la línea 4254 Å, como en la 2860 Å.
- 8) Finalmente, mediante el empleo del método desarrollado, se ha contrastado una amplia variedad de aceros (sus composiciones completas se recogen en el cuadro II del capítulo 6), los cuales, a su vez, han sido contrastados por diversos laboratorios mediante el empleo de distintas técnicas, dando como resultado la preparación de 30 muestras diferentes, que pueden considerarse como muestras tipo.
- 9) Independientemente, se ha desarrollado un método mediante el empleo de la técnica de absorción atómica (detallado en el apéndice III), que permite una comprobación de los resultados.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the bottom.

APENDICE I

Interferencia espectral del  
volframio sobre el fósforo  
( $\lambda = 1782 \text{ \AA}$ )

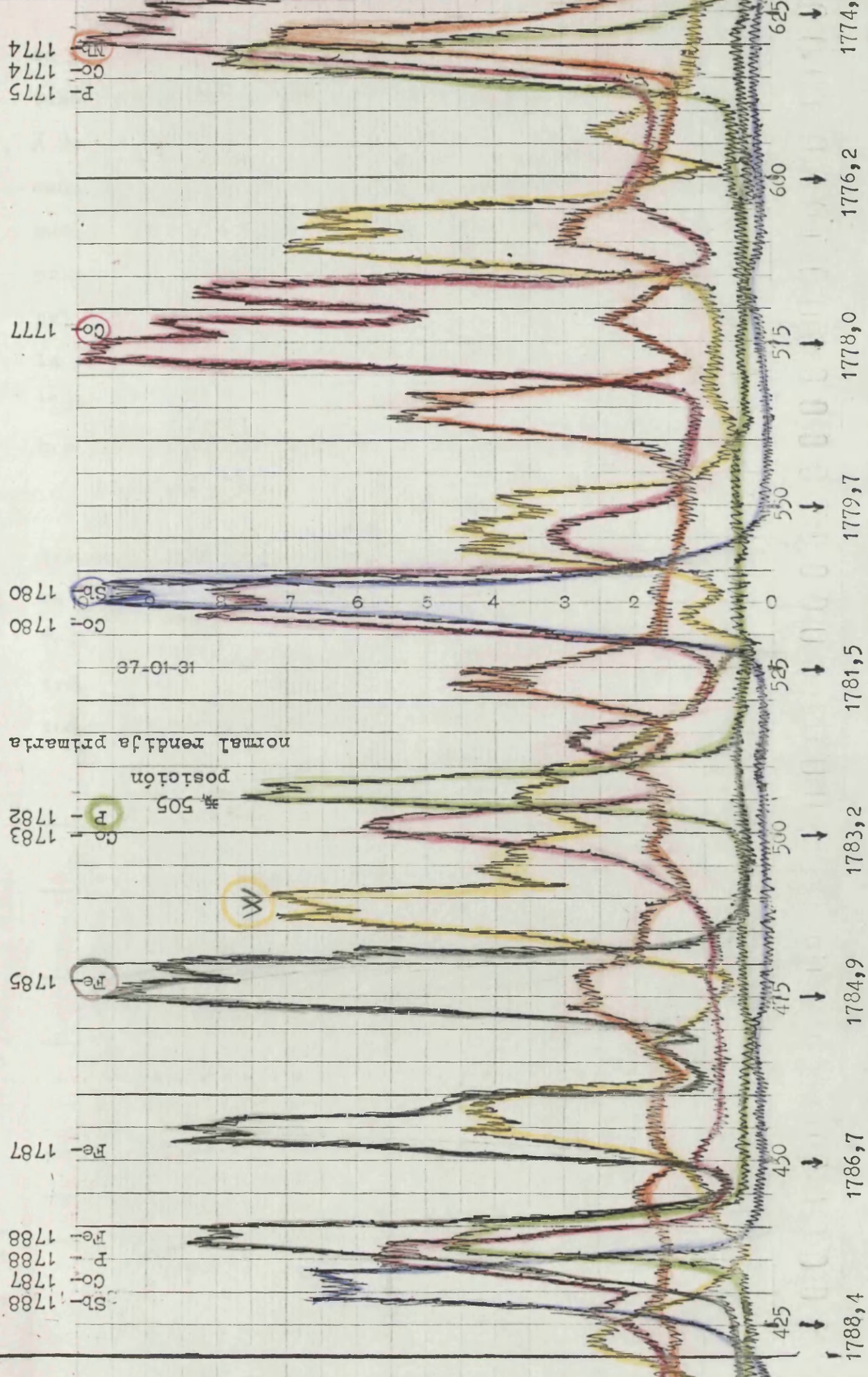
8 - LOCALIZACION DE LA LINEA DE W QUE PERTURBA LA DETERMINACION DEL P

EN LONGITUD DE ONDA 1782'87 Å

Las anomalías que se observaron en la determinación del fósforo cuando hay volframio presente, en las muestras objeto de ensayo, se han indicado en el apartado 5.4.3. Estas anomalías, según se ha puesto de manifiesto con el registro voltaje/  $\lambda$  incluido en dicho capítulo, se deben a una interferencia de tipo espectral.

Se trata a continuación de establecer, dado que en la bibliografía al respecto no se ha encontrado reseñada ninguna línea de volframio en esta zona de  $\lambda$ , si la rendija secundaria que selecciona las radiaciones correspondientes, se halla situada en posición correcta. Para ello, se han obtenido los registros voltaje /  $\lambda$  originados por la emisión correspondiente a aquellos elementos que presentan líneas de emisión en el entorno de la línea de fósforo 1782'87 Å . Para la obtención de estos registros se ha operado haciendo uso del dispositivo manual de desplazamiento de la rendija primaria (página 24, texto, y página 25, figura 4), que permite efectuar un barrido a derecha e izquierda de su posición normal. Mediante el desplazamiento de dicha rendija se ha hecho incidir las radiaciones emitidas por diferentes muestras de materiales puros, sobre el fototubo correspondiente a la línea de fósforo 1782'87 Å , a través de la rendija secundaria cuya correcta posición se quiere establecer. Los elementos seleccionados han sido los siguientes: Co, Sb, Fe, Nb, P y W, y las emisiones correspondientes se recogen en el registro voltaje /  $\lambda$  que se incluye.

A la vista de este registro y de la tabla que se adjunta, en la que se indican las diferentes longitudes de onda en las que presentan líneas de emisión características los diferentes elementos ensayados,



REGISTRO VOLTAJE/LONGITUD DE ONDA

10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0

se puede establecer que la rendija secundaria correspondiente al fototubo del fósforo está correctamente situada. En dicha tabla se dan las  $\lambda$  reseñadas en bibliografía y las localizadas mediante el dispositivo mencionado, considerando, como es lógico, los errores en los que se puede incurrir al realizar manualmente el desplazamiento de la rendija primaria para hacerla coincidir con el desplazamiento mecánico del papel de registro. Asimismo este registro pone de manifiesto claramente la existencia de un máximo de emisión por parte del volframio en  $\lambda$  1783 Å, el cual motiva la mencionada interferencia del volframio sobre el fósforo.

Por si este fenómeno fuese debido a un defecto o particularidad del equipo empleado, la excitación de las probetas CENIM -23 y 30 se ha realizado también en otros dos equipos de "lectura directa" de diferente modelo al utilizado a lo largo del presente trabajo, encontrándose las mismas anomalías anteriormente apuntadas programando en todos ellos la línea establecida para el fósforo, es decir, la 1782'87.

TABLA DE LONGITUDES DE ONDA

ELEMENTO	$\lambda$ en Å, según bibliografía	$\lambda$ en Å, calculada a partir del registro obtenido
Fe	1788'32	1788
Fe	1786'73	1787
Fe	1785'16	1785
P	1787'68	1788
P	1782'87	1783
P	1774'99	1775
Co	1787'08	1787
Co	1782'96	1783
Co	1780'04	1780
Co	1777'14	1777
Co	1773'56	1773
Sb	1788'24	1788
Sb	1780'87	1781
Nb	1774'75	1775

APENDICE II

Estado estructural y su repercusión  
sobre los resultados cuantométricos

CUANTOMETRICOS

Dada la labor que normalmente se desarrolla en los laboratorios del CENIM, y puesto que las muestras que llegan a ellos para determinar su composición química, son de procedencia muy diversa, es lógico que el estado estructural varíe de unas a otras. Debido a esto y para ver la influencia que tal estado ejerce sobre los resultados obtenidos por vía cuantométrica, mediante el empleo del método desarrollado, se han realizado los ensayos que se detallan a continuación.

En primer lugar se hicieron unas micrografías de los materiales empleados en los ensayos efectuados a lo largo de la presente Memoria, las cuales se obtuvieron a partir del material en su estado original, esto es, tal y como llegaron los redondos de los diversos aceros al laboratorio y en cuyo estado estructural han sido empleados en el transcurso de los ensayos que se han descrito en la Parte III.

A la vista de tales micrografías, por parte de la Sección de Tratamientos Térmicos del CENIM se hizo una selección entre las diversas muestras mencionadas, con ánimo de escoger aquellos materiales que, sometidos a un adecuado tratamiento de temple y revenido, habían de sufrir un cambio notable en su primitiva estructura.

Dentro de estas probetas seleccionadas, se hace mención únicamente a una de cada tipo.

MUESTRA	TIPO DE ACERO	DENOMINACION	COMPOSICION
θ - 30	Rápido	F-553 (Excelso)	W _ 18 % Cr _ 4 " V _ 1 " Mo _ 1 "
θ - 33	Indeformable	F-521 (FC)	Cr _ 15 " C _ 2 "
θ - 2	De gran resistencia	F-127 (Elastic)	Cr _ 0,6" Ni _ 2,4" Mo _ 0,5"
θ - 26	Nitruración	F-174 (CAN)	Cr _ 1,5" Al _ 1,0" Mo _ 0,2"
θ - 52	Inoxidable	F-312 (INOX)	Cr _ 12 "
θ - 46	Resistente a altas temper.	F-322 (VSC)	Si _ 3 " Cr _ 10 " Mo _ 1 "

Los tratamientos térmicos a que fueron sometidas dichas muestras, son los siguientes:

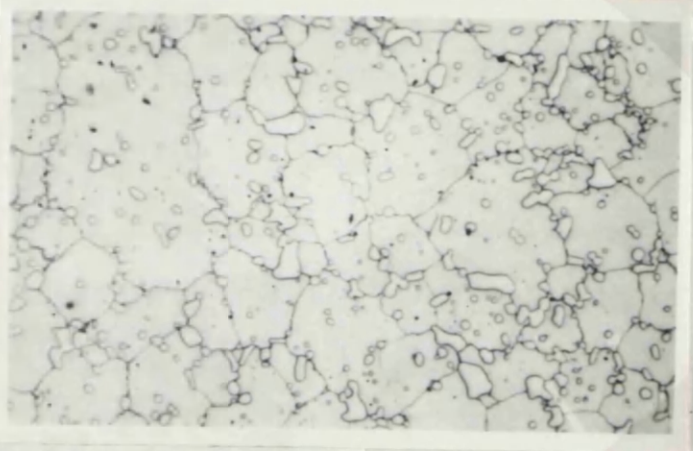
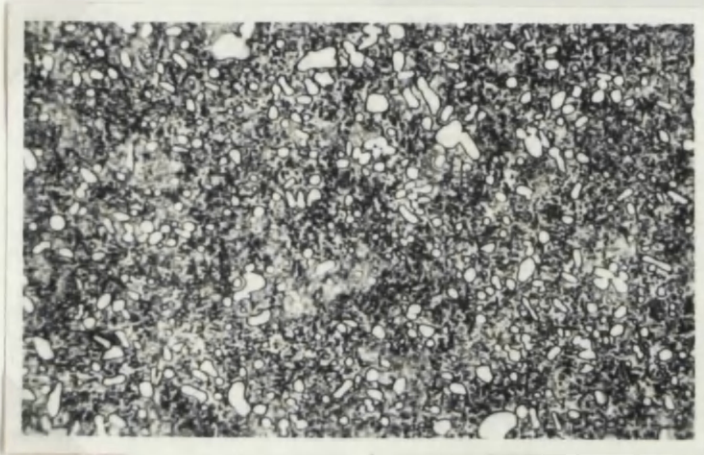
MUESTRA	TEMPLE	REVENIDO	DESIGNACION PARA SU IDENTIFICACION
	° C	° C	
θ - 30	1275	150 550	θ - 30 H θ - 30 J
θ - 33	950	300	θ - 33 N
θ - 2	825	150	θ - 2 N
θ - 26	900	150 500	θ - 26 O θ - 26 N
θ - 52	950	200 650	θ - 52 F θ - 52 I
θ - 46	1050	200 800	θ - 46 J θ - 46 L

De estos aceros, una vez sometidos a los tratamientos indicados, se han obtenido asimismo las correspondientes micrografías.

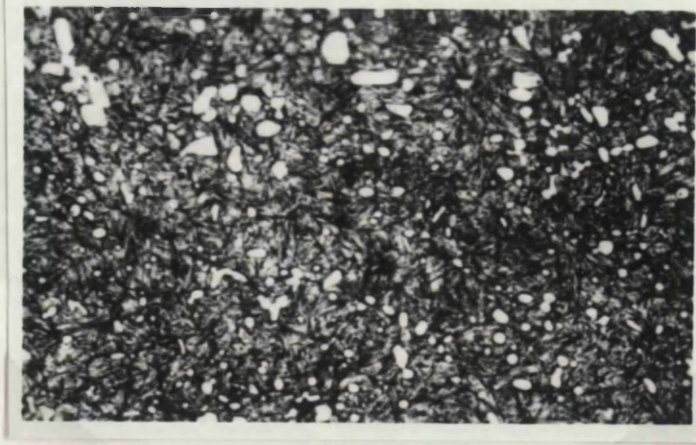
A continuación se incluyen, de cada una de las seis muestras finalmente elegidas, las micrografías, tanto en el estado original de la muestra, como una vez tratada, para poder comparar las diferentes estructuras que presentan.

MUESTRA e -30 (F-553)

Nital x 500



e - 30



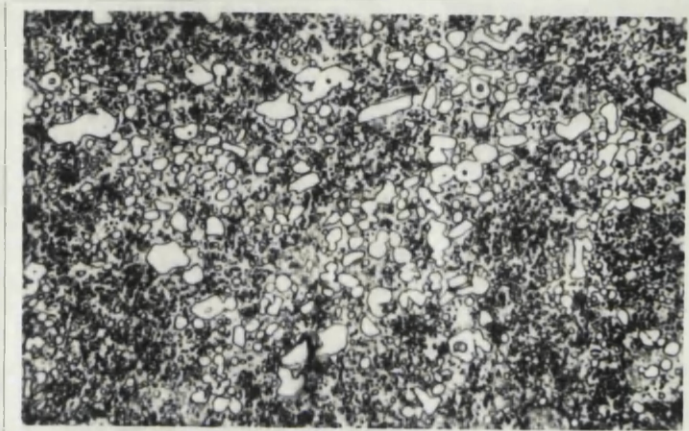
e - 30 H

e -30 J

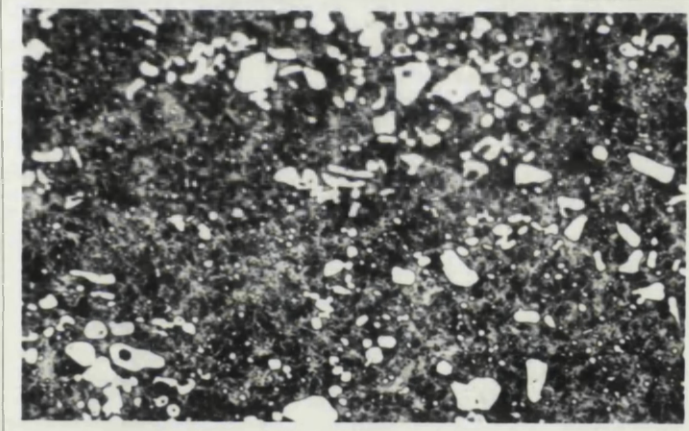
Como puede observarse, la estructura de la muestra original (e -30), es la correspondiente a su estado de recepción (matriz ferrítica con carburos dispersos); la estructura de la muestra e -30 H corresponde a una estructura de temple (carburos sobre fondo martensítico, que no se ha revelado), y, finalmente, la estructura de la muestra e -30 J, corresponde a una estructura de revenido (matriz ferrítica con una dispersión de carburos más fina que en el estado de recepción).

MUESTRA e - 33 (F -521)

Nital x 500



e - 33



e - 33 H

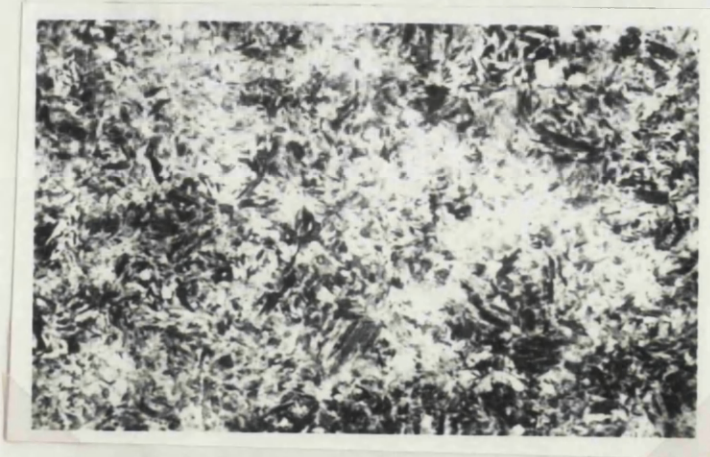
La estructura de la muestra original ( e -33), es la correspondiente a su estado de recepción, mientras que, la muestra tratada ( e -33 H ) presenta una estructura de temple.

MUESTRA 6 - 2 (F -127)

Nital x 500

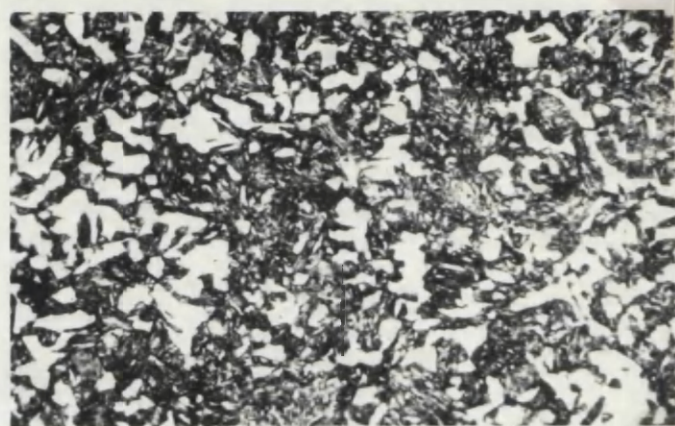


6 - 2

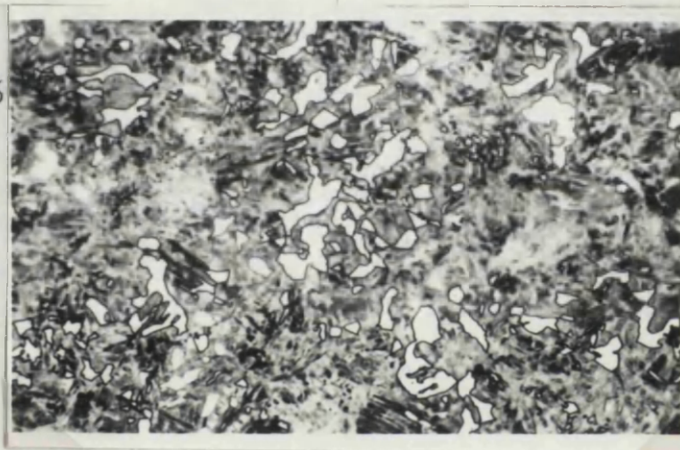


6 - 2 N

La muestra original (6 - 2), presenta una estructura de revenido, mientras que, la muestra 6 - 2 N, presenta una estructura de temple.



ε - 26



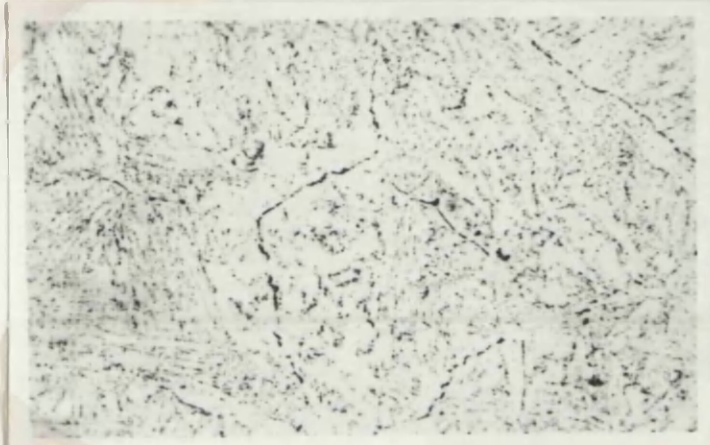
ε - 26 N

ε - 26 O

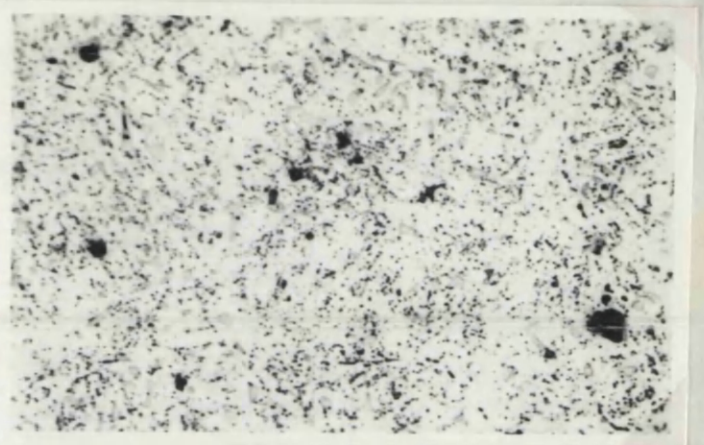
La estructura de la muestra original (ε -26) corresponde a su estado de recepción, mientras que la muestra tratada (ε -26 N), presenta una estructura intermedia entre estado de recepción y temple (esto se debe a que durante el tratamiento de temple no se ha alcanzado la temperatura necesaria). No obstante, se ha aceptado como bueno el tratamiento, puesto que la diferencia de estructura presentada por ambas muestras es muy notable, es decir que, junto con el fondo martensítico, presenta lagunas de ferrita sin disolver. Finalmente, la muestra ε -26 N presenta la correspondiente estructura de revenido.

MUESTRA 6 - 52 (F -312)

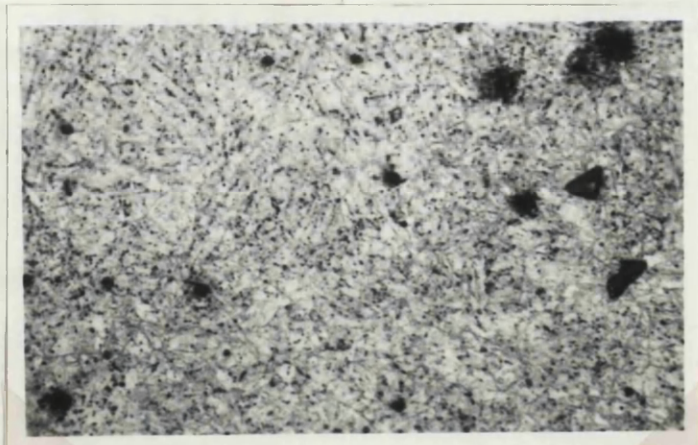
Acetal-ácido oxálico x 500



6 - 52



6 - 52 F

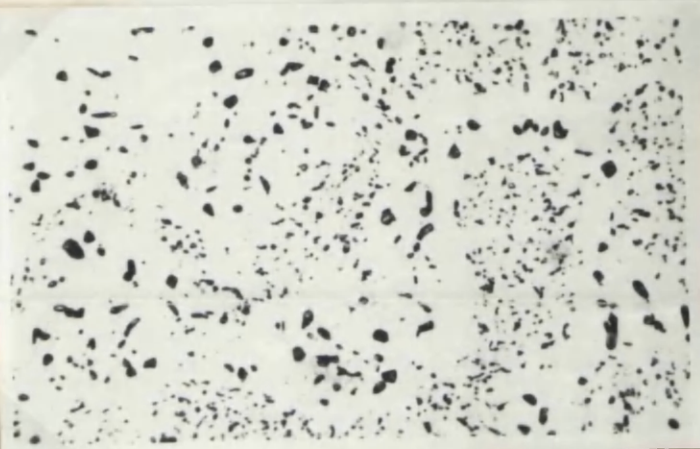


6 - 52 I

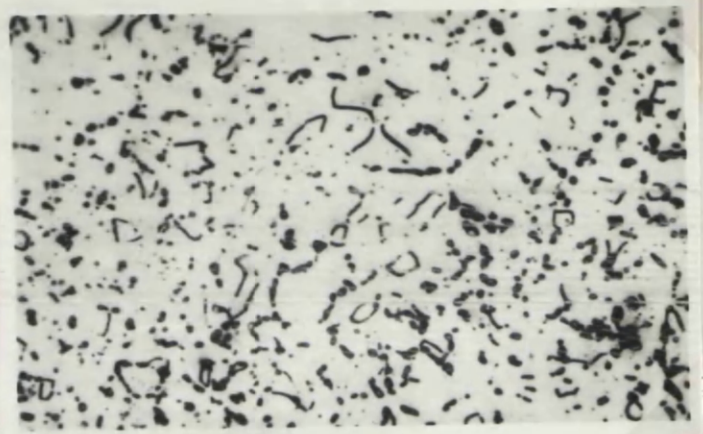
La estructura de la muestra original (6 -52) corresponde a su estado de recepción, mientras que la muestra 6 -52 F presenta una estructura de temple (donde no se ha revelado el fondo martensítico) y, la muestra 6 - 52 I, presenta una estructura de revenido (con una dispersión muy fina de los carburos).

MUESTRA e -46 (F -322)

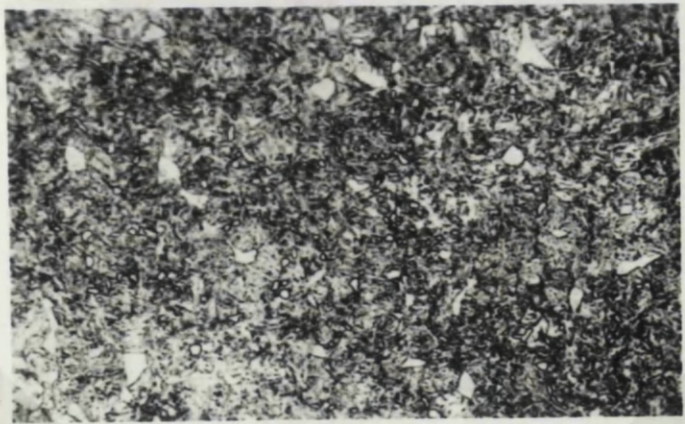
Acetal-ácido oxálico x 500



e - 46



e - 46 J



e - 46 L

La estructura de la muestra original (e -46), corresponde a un fondo austenítico con carburos dispersos de Cr y Mo. Las muestras tratadas presentan una estructura similar, pero con una mayor dispersión de los carburos, siendo esta dispersión aún mayor en la muestra L que en la J.

Una vez comprobadas, mediante las micrografías correspondientes, las diversas estructuras originadas por los tratamientos térmicos efectuados, se pasó a estudiar la posible influencia que estas distintas estructuras ejercen en la emisión correspondiente a dichas muestras, cuando se hace uso del método espectrométrico desarrollado en la presente Memoria. Para ello se excitaron, tanto las muestras originales, como las sometidas a los tratamientos térmicos mencionados, en un ensayo conjunto y sin alterar en ningún momento las condiciones de trabajo. Como puede apreciarse, y en contra de lo que en principio cabía esperar, no se observa ninguna variación significativa en las lecturas cuantométricas obtenidas para los distintos elementos estudiados, según se desprende de la tabla siguiente:

MUESTRA	LECTURAS CUANTOMETRICAS													
	P	S	Sn	C	Si	Ni	Mn	Cr	V	Cu	Co	Mo	Al	W
E -30	611	41	26	827	307	133	48	500	662	150	850	800	11	1171
E -30 J	575	42	25	825	312	135	53	510	661	161	860	800	11	1180
E -30 H	570	42	24	834	310	136	48	500	659	167	850	800	11	1180
E -33	30	49	--	1412	165	116	65	960	228	115	123	58	14	--
E -33 N	37	43	--	1414	175	125	69	1000	219	119	130	58	11	--
E - 2	60	14	20	334	260	1400	160	648	8	158	32	705	--	--
E - 2 N	55	15	20	334	260	1400	145	660	8	155	29	693	--	--
E -26	12	45	4	390	290	112	100	693	4	147	--	270	810	--
E -26 N	15	50	5	390	295	120	100	691	5	163	--	275	800	--
E -26 O	15	50	5	390	295	117	111	695	4	150	--	270	820	--
E -52	75	52	--	352	120	150	219	935	14	--	125	69	--	--
E -52 F	71	50	--	335	110	153	210	936	13	--	126	70	--	--
E -52 I	72	45	--	338	110	155	210	921	14	--	125	70	--	--
C -46	65	--	3	740	1350	166	213	850	16	--	105	820	11	--
C -46 J	73	--	5	760	1370	166	223	850	17	--	107	840	13	--
C -46 L	70	--	6	760	1370	168	223	860	17	--	105	840	12	--

Esto permite establecer que el estado estructural, al menos dentro de la variedad de aceros ensayados, no ejerce influencia en el comportamiento espectral al hacer uso de las condiciones de trabajo que se han establecido en la presente Memoria.

Esta comprobación presenta gran interés en aquellos laboratorios donde se reciben materiales de procedencia muy diversa, puesto que no se requiere conocer el estado estructural de dichos materiales para poder establecer su composición.

APENDICE III

Técnicas analíticas empleadas en los laboratorios del CENIM para el contraste de las muestras ensayadas.

10 - TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS PARA EL CONTRASTE DE LAS MUESTRAS

ENSAYADAS EN EL CUANTOMETRO

Dada la misión coordinadora que el CENIM realiza, con respecto a los laboratorios de las diversas industrias que han tomado parte en el establecimiento de la composición de los aceros ensayados (dentro de la Sub-comisión de Muestras Tipo para Análisis Espectral), el peso de las determinaciones analíticas por vía húmeda ha recaído sobre el laboratorio de análisis de este Centro.

Para tener seguridad en los resultados obtenidos, la mayor parte de los elementos estudiados se han determinado por diferentes técnicas analíticas, a saber:

Carbono	:	Método gasométrico
Azufre	:	Combustión en corriente de oxígeno (método H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Silicio	:	Colorimetría (método azul de molibdeno)
Fósforo	:	Volumetría (valoración con álcali del molibdeno procedente del fosfomolibdato)
Cromo	:	Volumetría y colorimetría (método difenilcarbazida)
Níquel	:	Gravimetría y colorimetría (método dimetilgioxima)
Manganeso	:	Colorimetría (método peryodato)
Molibdeno	:	Colorimetría (método sulfocianuro)
Vanadio	:	Volumetría y colorimetría (método ácido pervanádico)
Volframio	:	Gravimetría y colorimetría (método sulfocianuro)
Cobre	:	Colorimetría (método dietilditiocarbamato)
Cobalto	:	Colorimetría (método $\alpha$ -nitroso $\beta$ -naftol)
Aluminio	:	Colorimetría (método aluminón)
Fósforo	:	Colorimetría (método azul de molibdeno).

Todos los métodos volumétricos y gravimétricos que se mencionan, son los clásicos que se describen en los "Métodos de Análisis Químicos Unificados", del Instituto del Hierro y del Acero. 1954 (51).

En cuanto a los colorimétricos empleados están detallados en los "Métodos de Análisis Químicos Unificados para aceros", del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. 1967 (52).

Dadas las dificultades que se presentaron en los análisis de algunas de las muestras y las discrepancias que se observaron entre los diversos resultados obtenidos, hubo que recurrir a la puesta a punto de nuevos métodos para aclarar estos puntos. Es por esto por lo que se ha desarrollado un método, basado en la técnica de absorción atómica, para la determinación de Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Cu y Co, cuyo fundamento se describe a continuación.

#### 10.1 - Determinación de Mn, Ni, Cr, Mo, Co, V, Cu y Si, en aceros, mediante la técnica de absorción atómica

Se describe un método para la determinación de Mn, Ni, Cr, Mo, Co, V y Cu, en aceros, a partir de una sola pesada de ensayo y un solo ataque de la muestra, con la simplicidad de no exigir separaciones previas.

Asi mismo se detalla la determinación independiente del Si.

#### 10.2 - Fundamento

La muestra se disuelve mediante el ataque con una mezcla de los ácidos nítrico, clorhídrico y perclórico, y se calienta hasta humos densos de este último. Se deja enfriar y se afora a un volumen determinado. A continuación se efectúan las lecturas ab-

sorciométricas, realizando las diluciones convenientes de la solución principal, según el elemento y su posible concentración.

Para la determinación del silicio, la muestra se pone en solución mediante el ataque con ácido sulfúrico y persulfato amónico . De la solución así obtenida, una vez aforada, se miden las absorbancias correspondientes.

### 10.3 - Ensayos previos

#### 10.3.1 - Reactivos de ataque

En primer lugar se han efectuado los ensayos necesarios para ver la influencia que ejercía la mezcla de ataque empleada en las absorbancias de los distintos elementos, comprobándose que en el Mn, Ni, Co, V, Cu y Si no había perturbación alguna, pudiendo emplearse indistintamente, en las curvas de calibrado, soluciones acuosas o en presencia de la mezcla ácida de ataque correspondiente.

En cambio, en el caso del Cr y Mo, se pudo apreciar una clara influencia debida a la presencia de dicha mezcla ácida, que hace aumentar de una manera apreciable las absorbancias correspondientes a dichos elementos.

#### 10.3.2 - Estudio de la influencia ejercida por la cantidad de Fe presente

El segundo punto considerado fue el de la in -

fluencia que la presencia del hierro base ejercía en la absorción correspondiente a una determinada concentración de los elementos a ensayar.

Se pudo comprobar que en los elementos: Mn, Ni, Co, V, Cu y Si, no ejercía influencia alguna el hierro presente, operando en las condiciones normales de trabajo. En cambio, al igual que ocurre con los reactivos de ataque, el hierro ejerce influencia notabilísima sobre las absorbancias correspondientes al Cr y Mo, las cuales disminuye, tanto más, cuanto mayor es la concentración de hierro presente.

#### 10.3.3 - Eliminación de la influencia producida por la presente del Fe en la determinación del Cr y Mo

Según la bibliografía consultada, la interferencia producida por el hierro sobre los elementos mencionados, es un caso típico de interferencia por ionización de dichos elementos. Así pues hubo que recurrir a dos artificios para poder solucionar este problema, añadiendo, por un lado, una sustancia que proporcionara un catión, más fácilmente ionizable (se eligió el  $\text{ClNH}_4$ ) y, por otro, variando las condiciones de la llama, haciéndola menos calorífica (variación adecuada de los flujos de acetileno y aire).

De esta forma se consiguió igualar las absorbancias originadas por el Cr y el Mo, tanto cuando hay hierro presente, como cuando no lo hay (los ensayos se efectuaron en presencia de 10000 ppm de hierro (1 gr/100 ml), como máximo.)

10.3.4 - Estudio de la influencia que el resto de los elementos presentes ejercen sobre la determinación particular de cada uno de ellos

Se ha comprobado que, de todos los elementos presentes, en la gran variedad de muestras empleadas en la presente Memoria, solo causan perturbación el W y el Si (el primero, en contenidos superiores al 2% y, el segundo, en contenidos superiores al 1%), en la determinación del Mn y Mo. Esta interferencia se debe a que la mezcla ácida de ataque empleada deja al W insolubilizado en forma de anhídrido volfrámico y al Si en forma de anhídrido silícico, y dichos precipitados ocuyen parte del Mn y del Mo presentes en la solución, haciendo que los posteriores resultados obtenidos de la filtración, sean bajos (fenómeno asimismo apreciable si se efectúa la determinación de ambos elementos por vía colorimétrica).

10.3.5 - Eliminación de la interferencia producida por el W y el Si en la determinación del Mn y del Mo

Para eliminar esta interferencia, es preciso operar de la siguiente forma:

Cuando el Si está presente en contenido superior al 1%, es preciso realizar, después del ataque ácido, la filtración del SiO<sub>2</sub> correspondiente. A continuación se elimina la sílice mediante la técnica habitual de volatilización como F<sub>4</sub>Si, se funde el residuo con bisulfato potásico y se incorpora la masa fundida a la solución ácida principal, de cuya forma se recupera todo el Mn y el Mo de la muestra.

Cuando el W está presente en contenido superior al 2%, es preciso cambiar la mezcla ácida de ataque, empleando en este caso una mezcla fosfórico-sulfúrico-agua, en la proporción 1 + 1 + 4. De esta forma queda solubilizada toda la muestra y no perturba el W presente.

Se ha podido comprobar que las absorbancias correspondientes a una determinada concentración de Mn o Mo son similares, cuando se trabaja con una u otra de las mezclas ácidas de ataque mencionadas.

#### 10.3.6 - Dominio práctico de concentraciones

El dominio práctico de trabajo que se fija para los distintos elementos, es el comprendido en los intervalos de ppm que se indican a continuación:

Mn,	de	1	a	20
Ni,	"	1	"	40
Co,	"	1	"	40
Cu,	"	0,5	"	20
Cr,	"	10	"	200
Mo,	"	10	"	150
V,	"	10	"	400
Si,	"	10	"	400

## 10.4 - Técnica de trabajo

### 10.4.1 - Material y reactivos

El usual en los laboratorios y, en particular, un espectrómetro de absorción atómica, dotado de los accesorios correspondientes (\*).

### 10.4.2 - Curvas de calibrado

Manganeso. - De 1 a 20 ppm de Mn en medio acuoso. Se efectúan las medidas absorciométricas en  $\lambda = 2794 \text{ \AA}$ , empleando llama de acetileno-aire y siguiendo la técnica habitual.

Níquel .- De 1 a 40 ppm de Ni en medio acuoso. Se efectúan las medidas absorciométricas en  $\lambda = 2320 \text{ \AA}$ , empleando llama de acetileno-aire y siguiendo la técnica habitual.

Cobalto .- De 1 a 40 ppm de Co en medio acuoso. Se efectúan las lecturas absorciométricas en  $\lambda = 2407 \text{ \AA}$ , empleando llama de acetileno-aire y siguiendo la técnica habitual.

Cobre .- De 0,5 a 20 ppm de Cu en medio acuoso. Se efectúan las lecturas absorciométricas en  $\lambda = 3247 \text{ \AA}$ , empleando llama de acetileno-aire y siguiendo la técnica habitual.

---

(\*) A lo largo de este trabajo se ha utilizado el equipo de la firma PERKIN ELMER, modelo 303, con quemador "alto contenido en sólidos" y quemador de "óxido nitroso", y las lámparas correspondientes a los distintos elementos ensayados.

Cromo .- De 10 a 200 ppm de Cr en medio perclórico.  
Se añade a cada punto de la curva, 25 ml de ácido perclórico, se calientan las soluciones hasta desprendimiento de humos densos de perclórico, se enfría y se diluye con agua. Las soluciones así obtenidas se diluyen con una solución de  $\text{ClNH}_4$  (50 gr/litro), en la proporción 1 + 1, y se efectúan las medidas absorciométricas en  $\lambda = 3572 \text{ \AA}$ , empleando llama de acetileno-aire, pero en proporción distinta a lo habitual (\*).

Molibdeno.- De 10 a 150 ppm de Mo en medio perclórico (se opera igual que en el caso del Cr). Las soluciones así obtenidas se diluyen con una solución de  $\text{ClNH}_4$  (50 gr/litro), en la proporción 1 + 1, y se efectúan las lecturas absorciométricas en  $\lambda = 3785 \text{ \AA}$ , empleando llama acetileno-aire, pero en proporción distinta a lo habitual (\*).

Vanadio .- De 10 a 400 ppm de V en medio perclórico (se opera igual que en el caso del Cr). Se efectúan las medidas absorciométricas en  $\lambda = 3184 \text{ \AA}$ , empleando llama óxido nitróso-acetileno.

---

(\*) Estas proporciones son las adecuadas para conseguir una llama de bajo poder calorífico.

Silicio.- De 10 a 400 ppm de Si en medio acuoso. Se efectúan las medidas absorciométricas en  $\lambda = 2516 \text{ \AA}$ , empleando llama de óxido nitroso-acetileno.

#### 10.4.3 - Muestras problemas

##### Determinación de Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, Co y V

Se ataca 1 gr de muestra con 50 ml de una mezcla de los ácidos clorhídrico, nítrico y perclórico, en la proporción 1 + 3 + 4, y se calienta la solución hasta desprendimiento de humos de perclórico (principio formación sales). La masa, una vez fría, se extrae con agua, se filtra la solución, si es necesario, y se afora a 100 ml con agua (Solución A) (\*).

De la solución A se toman 20 ml, se aforan a 100 ml, con agua, y se obtiene la solución B (0,2 gr/100 ml).

A la vista de los dominios de concentraciones fijados (apartado 10.3.6), del peso de la muestra elegido y de la interferencia causada por el hierro en la determinación del cromo y del molibdeno, se establece el esquema de trabajo siguiente:

---

(\*) Caso de existir Si o W en contenidos elevados, se opera como se ha indicado en el apartado 10.3.5.

<u>Solución empleada en las medidas absorciométricas</u>	<u>Elementos a analizar</u>	<u>% determinable</u>
Solución A (1 gr/100 ml)	V	de 0,1 a 4,0
Solución A dil. 1+1 con cloruro amónico (50 gr/litro)	Cr	" 0,1 " 2,0
	Mo	" 0,1 " 1,5
Solución B (0,2 gr/100 ml)	Mn	" 0,05 " 1,0
	Ni	" 0,05 " 2,0
	Co	" 0,05 " 2,0
	Cu	" 0,025 " 1,0
Solución B dil. 1+1 con cloruro amónico (50 gr/litro)	Cr	" 0,5 " 10,0
	Mo	" 0,5 " 7,5

Se ha adoptado este esquema general de trabajo, porque de este modo se abarcan directamente los porcentajes más comunes. Si se quiere determinar porcentajes superiores bastará con emplear para las medidas absorciométricas una solución más diluida.

#### Determinación de Si

Se ataca 1 gr de muestra con 25 ml de ácido sulfúrico 3N y, una vez que cesa la reacción, se añaden 10 ml de solución de persulfato amónico al 12% (si aparece un precipitado de MnO<sub>2</sub>, se añaden unas gotas de agua oxigenada), se filtra la solución, si es necesario y se afora a 100 ml, con agua (Solución C).

De este modo y considerando el dominio de concentraciones fijado para el Si en el apartado 10.3.6, se pueden determinar porcentajes comprendidos entre el 0,1 y el 4%.

Las longitudes de onda y las condiciones de trabajo empleadas, son las seguidas en las correspondientes curvas de calibrado.

#### 10.5 - Obtención de los resultados

Con las medidas absorciométricas obtenidas y las gráficas de calibrado correspondientes, se determinan las ppm presentes de los elementos ensayados, y, según la dilución empleada, se calcula el tanto por ciento de dichos elementos en las muestras problema.

#### 10.6 - Gráficas de calibrado

A continuación se incluyen las gráficas obtenidas para cada uno de los elementos, intercalando en cada una de ellas las muestras tipo empleadas para contrastar el método desarrollado.

# Curva de calibrado de Manganeso

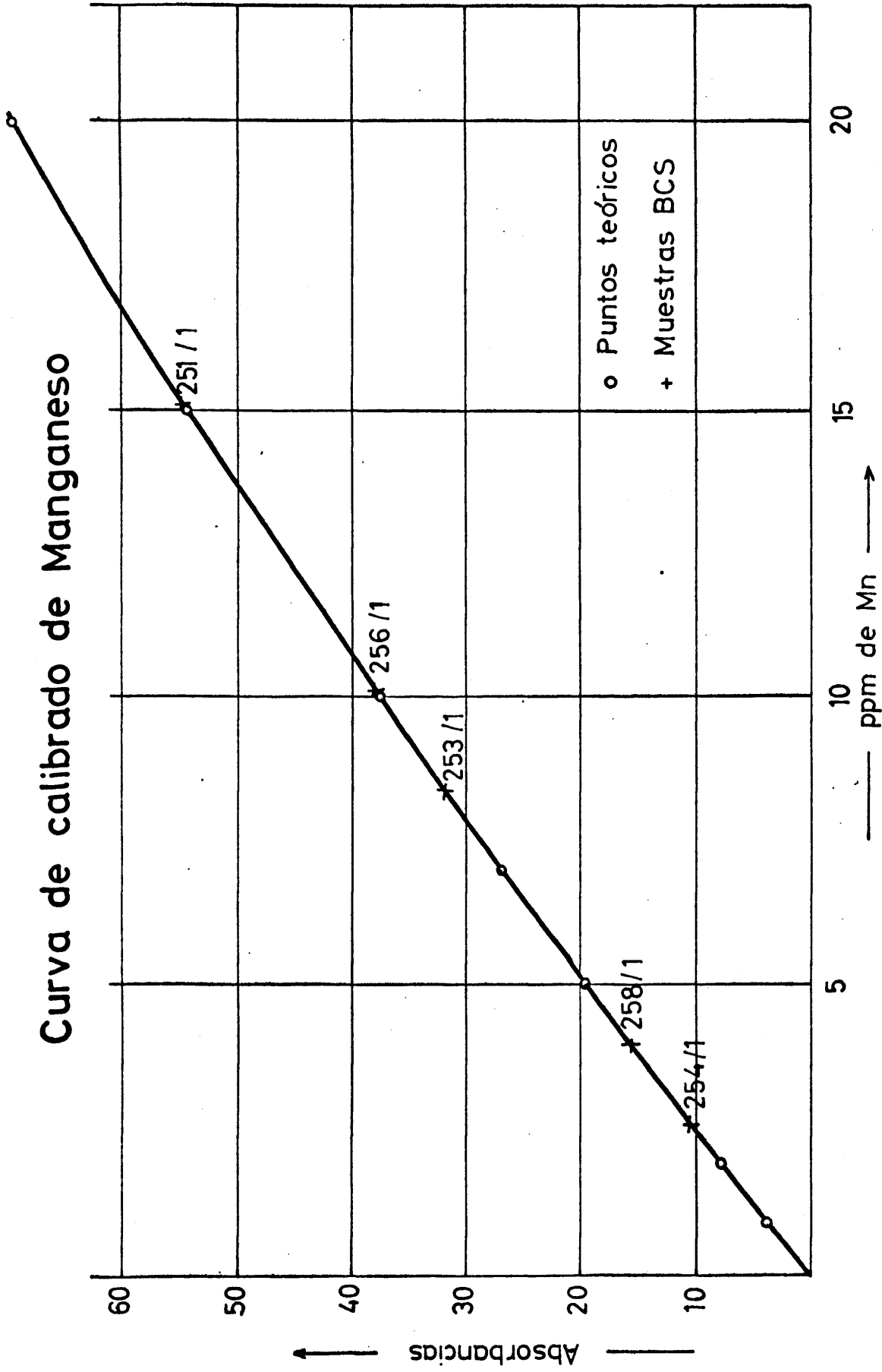


Fig .29

# Curva de calibrado de Niquel

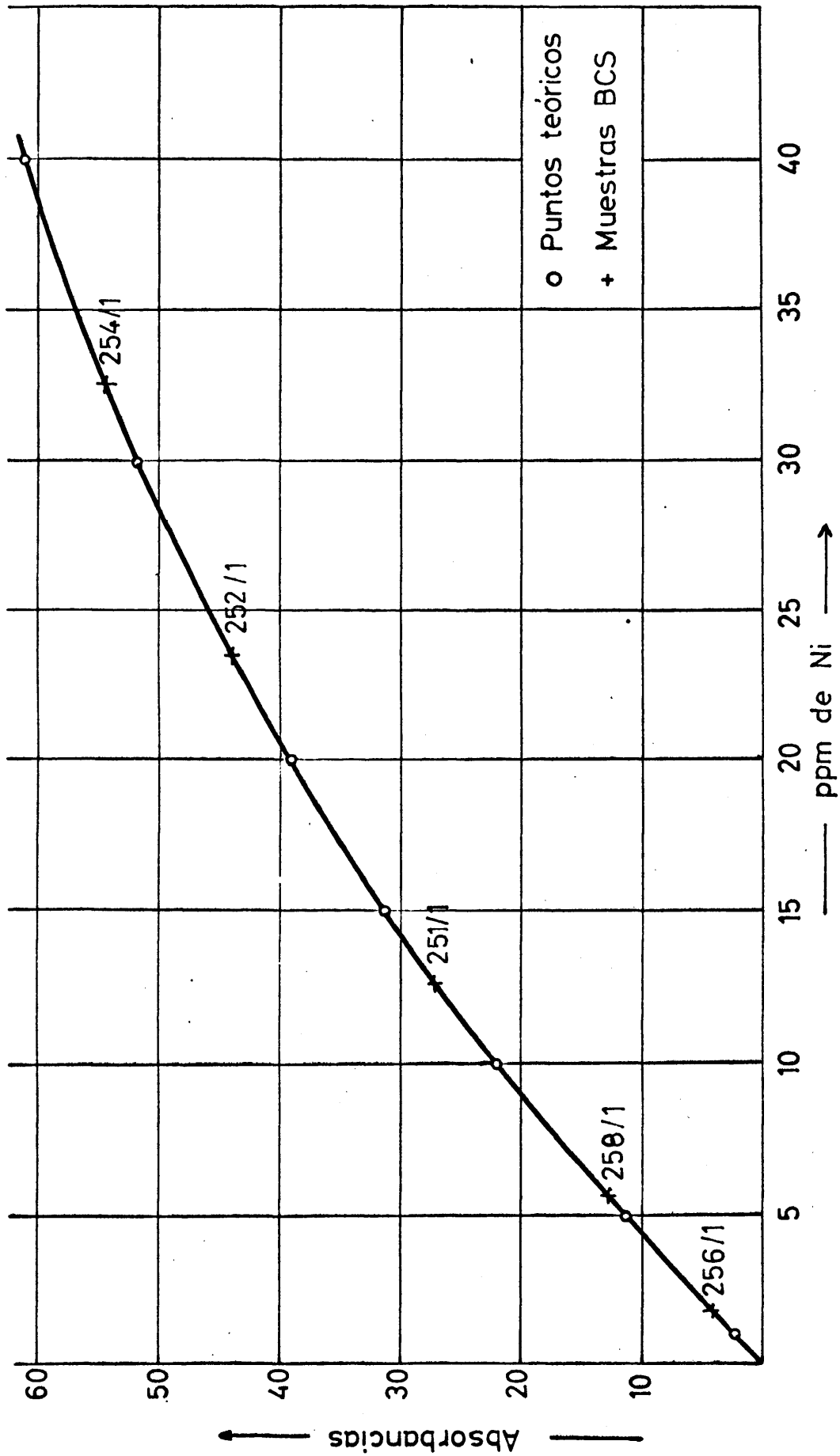


Fig. 30

# Curva de calibrado Cromo

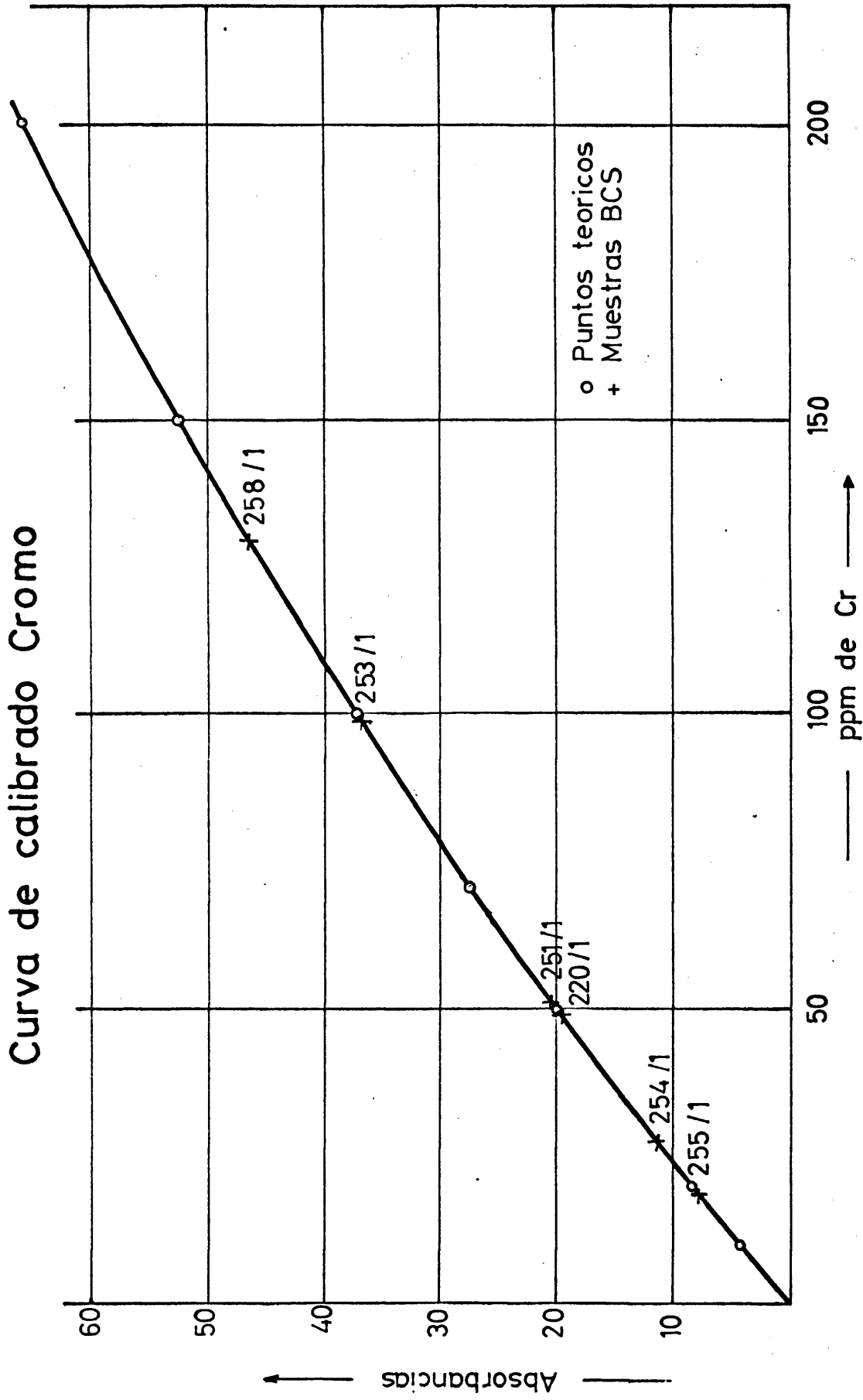


Fig. 31

# Curva de calibrado de Molibdeno

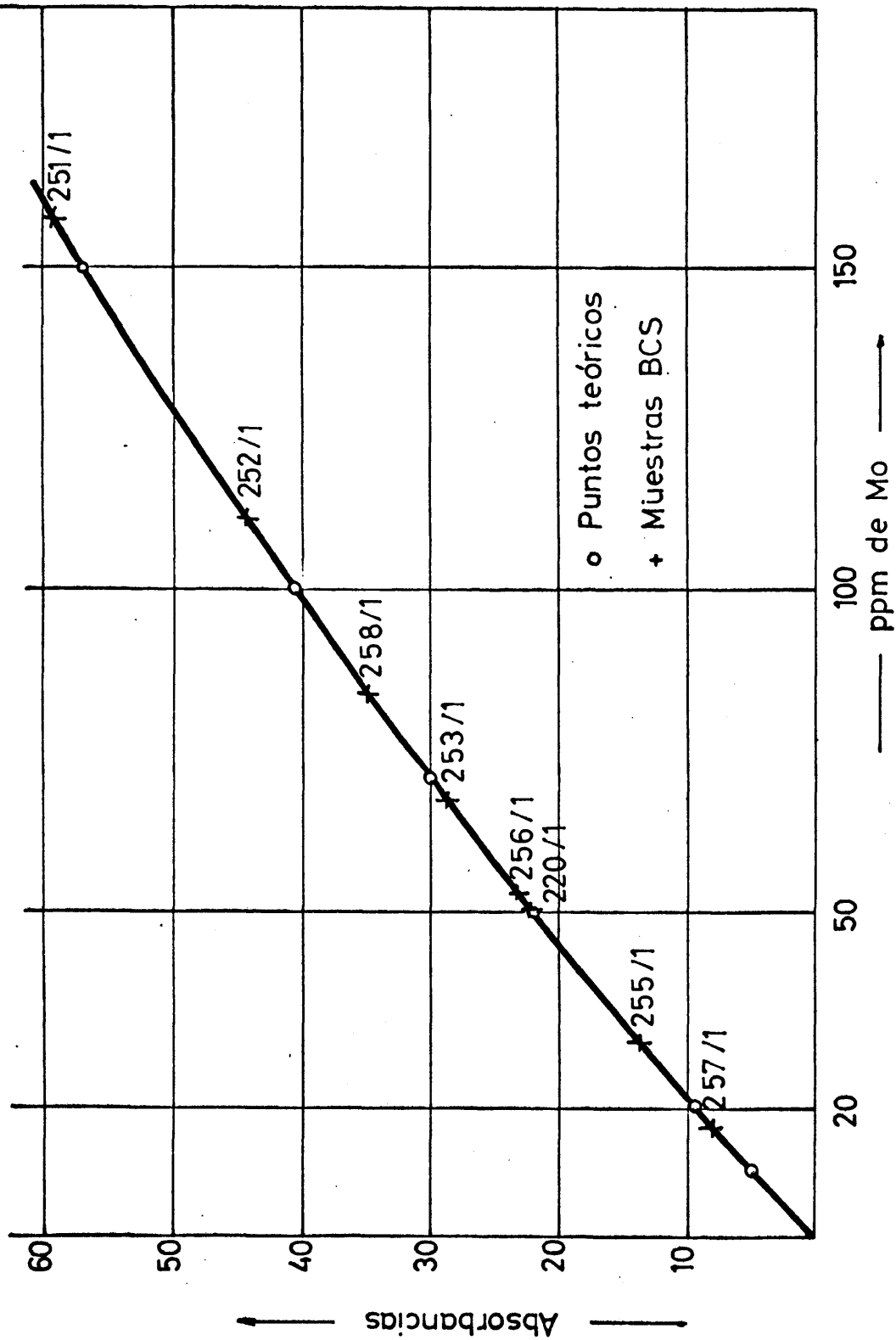


Fig. 32

# Curva de calibrado de Vanadio

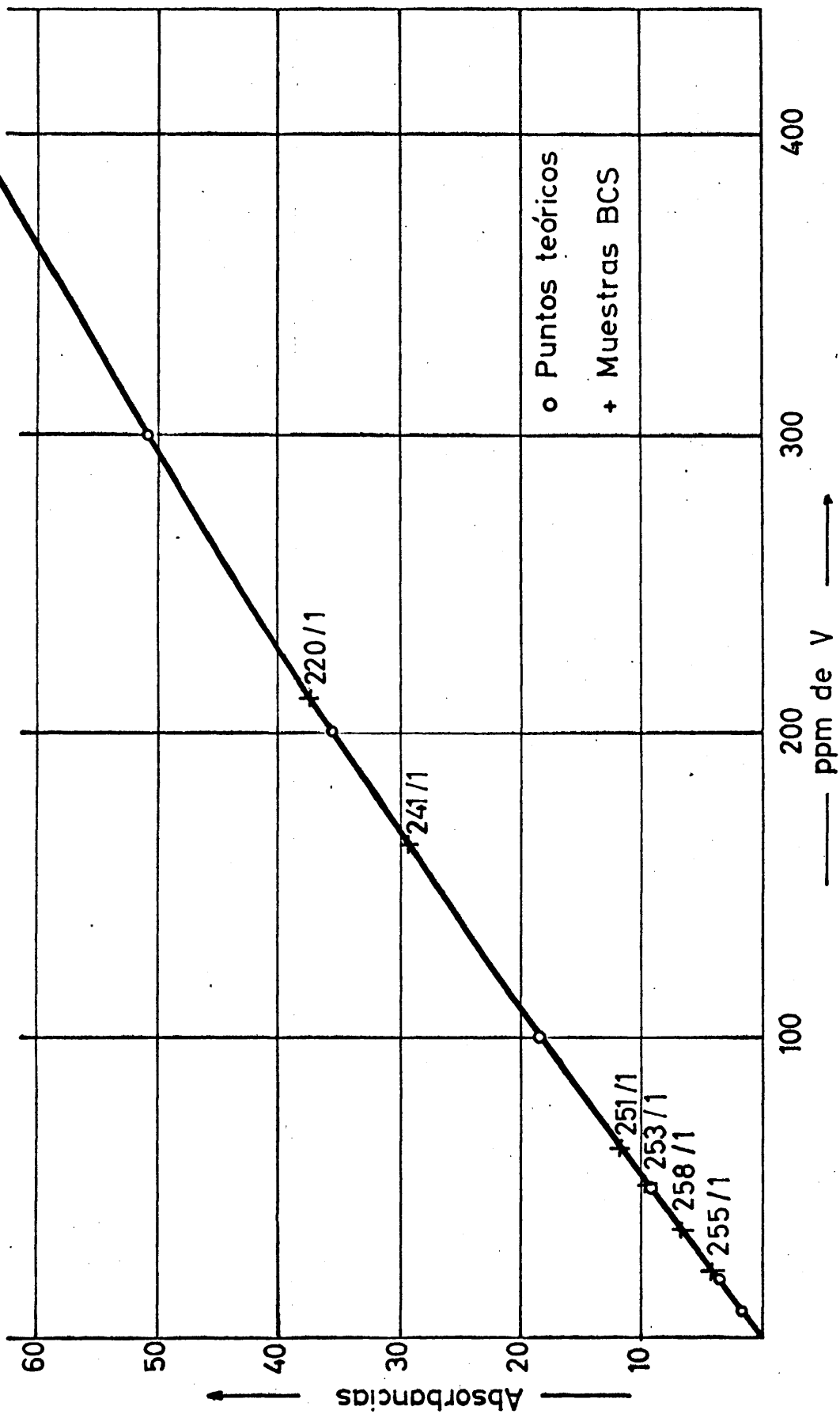


Fig. 33

# Curva de calibrado de Cobalto

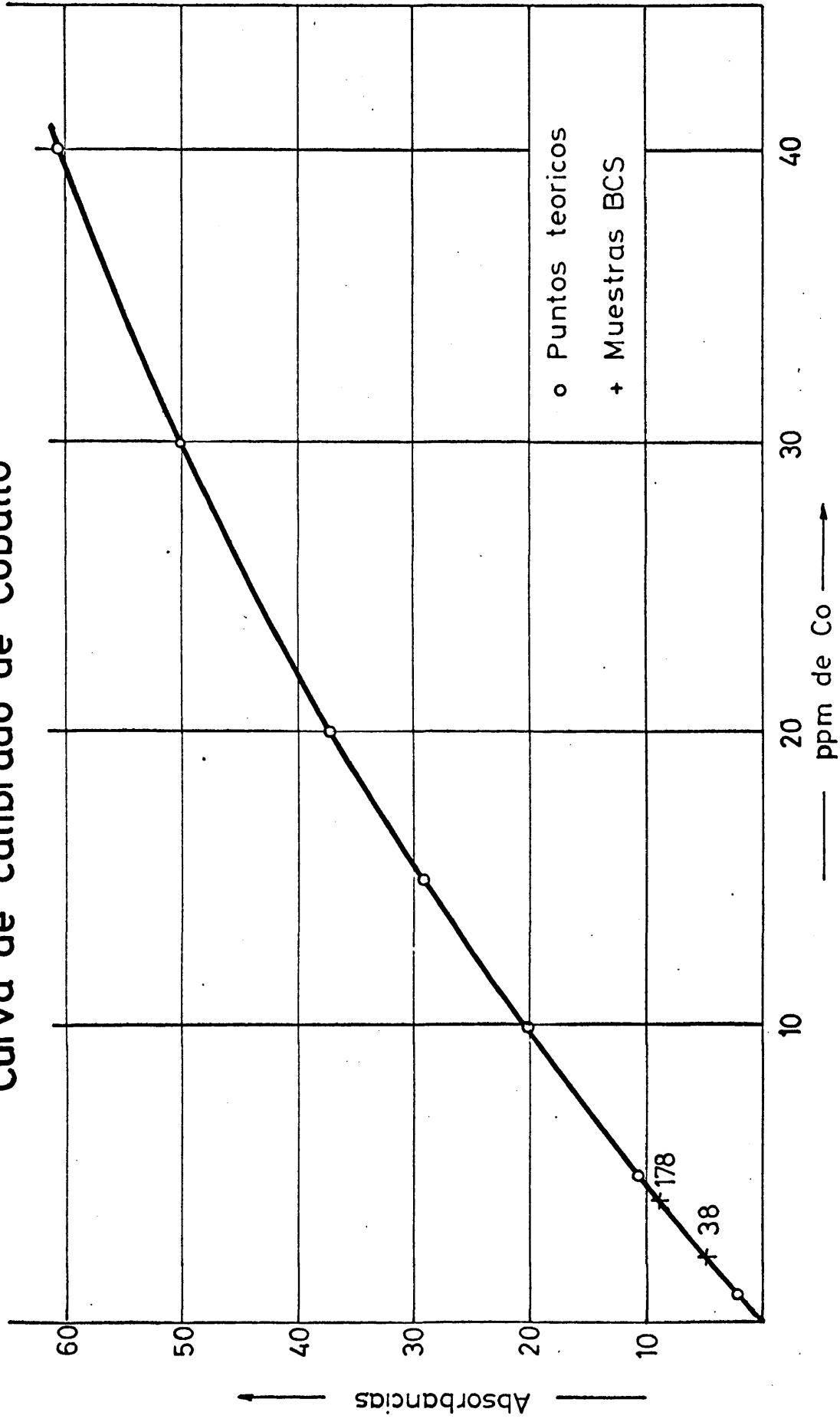


Fig. 34

# Curva de calibrado de Cobre

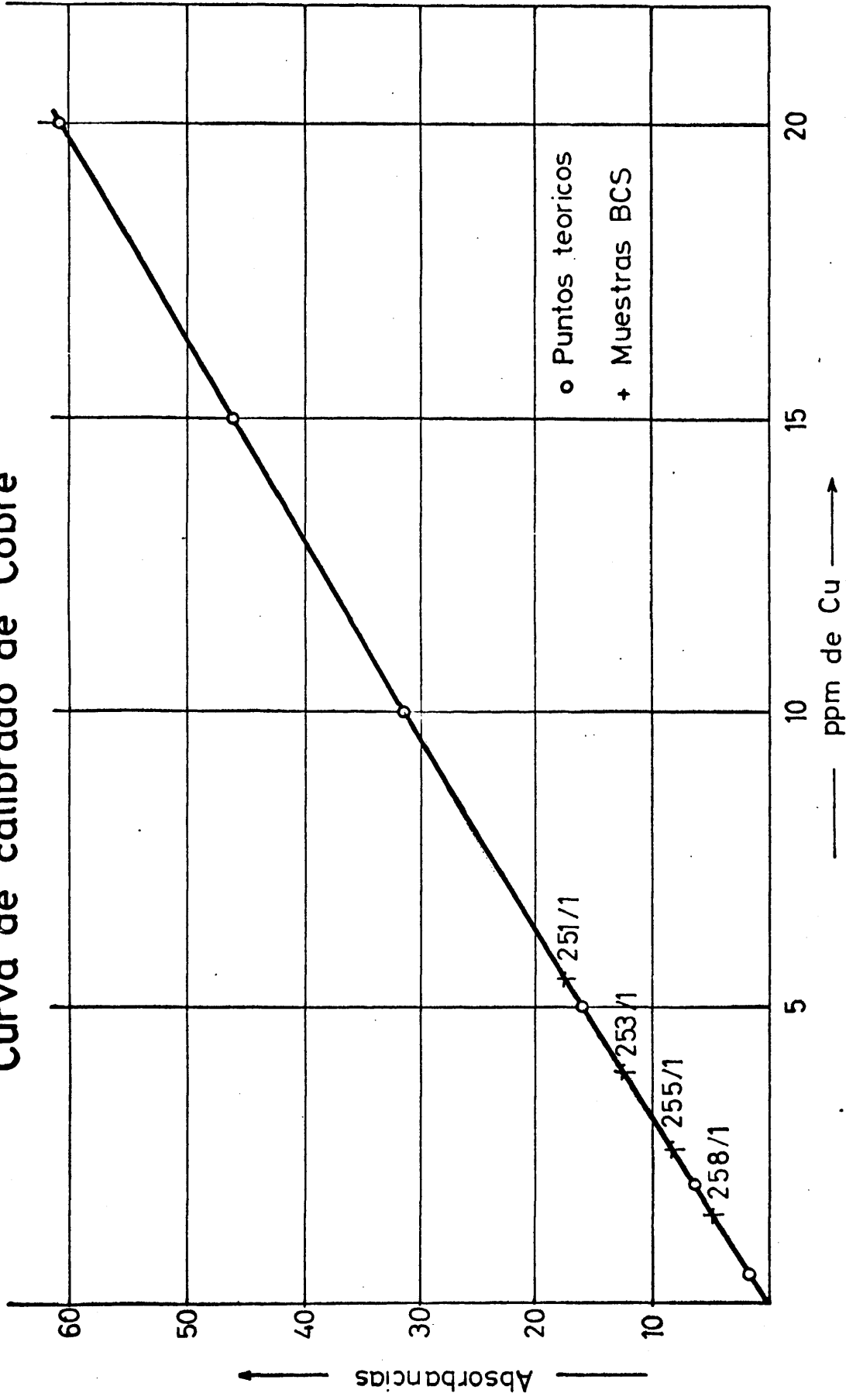


Fig. 35

# Curva de calibrado de Silicio

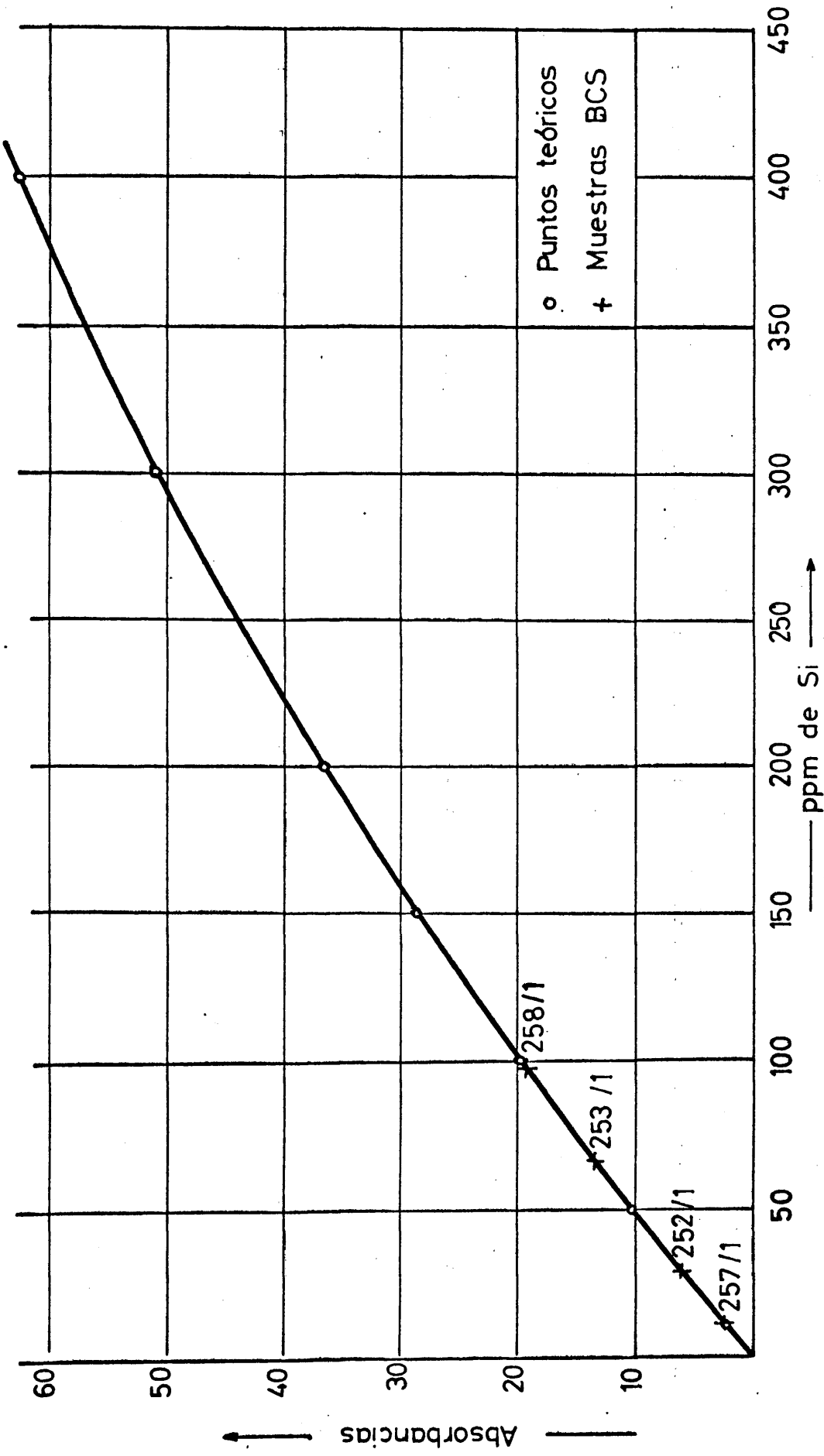


Fig. 36

## B I B L I O G R A F I A

- 1 - De Laffolie H. "Análisis espectroquímico de aceros con el Quantometer". Arch. Eisenhütthw (1961) 145-152.
- 2 - Borbat O.M. "Análisis cuantitativo de Cr y Ni en aceros". Visnyk Kyyivs' Rogo Univwesitetu (1962) 29-31.
- 3 - Badin G. "Método general para análisis de aceros aleados". G.A.M.S (1962) 335-367.
- 4 - Brucelle G. "Influencia de la estructura metalográfica en los resultados de análisis espectroquímico". Proc. IX Coll Inst. Lyon 2 (1961) 355-371.
- 5 - Muller G. "Consideraciones sobre la precisión del método de cálculo de análisis espectral para distintas concentraciones de elementos base". Chem Tech. Berlin 15 (1963) 96-98.
- 6 - Benussi L. "Análisis cuantométrico de aceros conteniendo Cr, V y W". Rev. Metall 58 (1961) 609-614.
- 7 - Dickens O. "Experiencias prácticas con un nuevo espectrómetro de vacío". Arch. Eisenhütthw 32 (1961) 369-373.
- 8 - Dickens P. "Control de producción de aceros con un espectrómetro". Arch. Eisenhütthw 34 (1963) 243-246.
- 9 - Dichl W. "Análisis espectral de aceros altamente aleados". Arch. Eisenhütthw 32 (1961) 11-18.
- 10 - Eckhard S. "Influencia de la composición de la muestra en las condiciones de descarga para el análisis de aceros". Proc. IX Coll Inst. Lyon 2 (1961) 372-389.
- 11 - Giovano A. "Determinación espectrométrica de C y P en aceros. Metallurg. ital. 53 (1961) 229-232.
- 12 - Jannakoudis A. "Aplicación del Polychromato al análisis de rutina de aceros aleados y no aleados". Chem. analit. 7 (1962) 163-169.
- 13 - Morello B. "Análisis espectrométrico de aceros". Metallurg. ital. 53 (1961) 215-222.
- 14 - Skinner J. "Análisis del control de aceros con un espectrómetro de vacío". G.A.M.S. (1962) 31-43.
- 15 - Woodruff J.F. "Control de calidad de aceros mediante un espectrómetro". Appl. Spectroscopy 16 (1962) 29-32.
- 16 - Carusi F. "Efecto del S en la determinación del Mn en aceros con el Quantometer y el Cuantovac". Metallurg. ital. 56 (1964) 343-349.

- 17 - De Lippa M. "Algunos problemas en la determinación de manganeso en aceros" G.A.M.S. (1963) 233-242.
- 18 - Nakhimovskaya L. "Peculiaridades en la elección racional de los pares de líneas analíticas, en el análisis espectroscópico de aceros" Spektr. Met. Prim. (1964) 8-11.
- 19 - Eokhard H. "Desarrollo de la espectrometría de vacío". Metallurg. ital. (1963) 405-411.
- 20 - Graue G. "Desarrollo de la espectrometría de vacío". Z. Anal. chem. 192 (1963).
- 21 - Kidman L. "Control de producción de aceros por espectrometría de vacío". Rev. Metall. 61 (a 964) 569-575.
- 22 - Van Calker J. "Investigaciones en las condiciones de excitación para la determinación de S, C y P en aceros" Z. anal. Chem. 198(1963) 80-88.
- 23 - Gaudnik J. "Aplicación de un espectrómetro de lectura directa al análisis de aceros altamente aleados". Emissionsspektroskopie(1964) 284-291.
- 24 - Nemoto H. "Causas de error en el análisis cuantométrico de aceros" Bumko Kenryu 12 (1964) 236-245.
- 25 - Porta A. "El empleo de un Quantovac en el control de aceros" Metallurg. ital. 57 (1965) 263-271.
- 26 - Répas. P. "Análisis de impurezas en aceros" Z. Analit. Chem. 207 (1965) 265-268.
- 27 - Kotik F. "Análisis espectral de aceros". Zavod Lab. 32 (1966) 1481-2
- 28 - Goossens H. "Experiencia de operación en el análisis espectrométrico de aceros no aleados y aleados, con un espectrómetro de vacío". Giesserei 54 (1967) 29-33.
- 29 - Nikitina O.I. "Análisis espectrográfico de registro automático D.F.S.-10". Issled Inst. Metal (1965) 405-8.
- 30 - Markou Zhelyarko "Muestras tipo para el análisis espectrográfico de fundición de hierro". Mashinostroene. Sofia 15 (1966) 120-3.
- 31 - Morita Kiyoski "Análisis espectroquímico de aceros". Nagoya Kogyo Gijustsu Shikensho Hokoku 15 (1966) 138-42.
- 32 - De Leo E. "Preparación de muestras y reproducibilidad de resultados en el análisis de aceros de aleación elevada, con espectrógrafo de lectura directa". Met. Ital. 58 (1966) 299-320.
- 33 - Blackburn Janes A. "Errores en el análisis espectral". Anal. Chem. 39 (1967) 100-3
- 34 - De Lippa M. "Interferencias en la determinación de manganeso en aceros". Journal of the Iron and Steel Institute (1960) 54-62.

- 35 - Buraleu Yu. "Efecto de estructura en el análisis espectrográfico de hierro fundido". Chemical Abst. 63 (1965) 7.
- 36 - Raymond L. Kelly. "A trable of emision lines in the vacuum ultra-violet for elements". Stanford Research Institute Menlo Park de California.
- 37 - Tables of Spectral-Line Intensilies. National Bureau of Standards Monograph 32 (1961).
- 38 - J. Kroonen ard D. vader "Line interference in emission spectrographic analysis". Elsevier Publishing Company (1963).
- 39 - C. Monteil. "Techniques de l'ingenieur". Mesures et analyse (1962).
- 40 - A.S.T.M. Methods for Chemical Analysis of Metals. American Sociely for testing materials (1956).
- 41 - Gerlach W. "Die Chemische Emissionsspektralanalyse". II Lo Woss. Leipzig (1933).
- 42 - Brode Wallacer - Chemical Spectroscopy. John Wiley Sons, Inc. New York (1956).
- 43 - Harvey E. "Spectrochemical Procedures". Applied Research Laborat. Alendale. California (1950).
- 44 - Ahrens L. "Spectrochemical Analysis". Addison-Westley Publishers Mass (1954).
- 45 - Nachtries N. "Principles and Practice of Spectrochemical Analysis" Mc Graw-Hill Book Company. New York.
- 46 - Clark G.L. "The encyclopedia of spectroscopy" Reinhold Publishing Corporation (1960).
- 47 - Twyman F. "Metal Spectroscopy". Charles Guffin (1951)
- 48 - Lundegardh H. "Die Quantitative Spektralanalyse der elements" Verlag Von Gustav Fisher (Jena) (1934).
- 49 - Hagenbach y Konen. "Atlas der emissionsepcktren der Meisten Elements".Verlag Von Gustav Fisher (Jena) (1905)
- 50 - Cuttins "Manual of spectroscopy". Chemical Publishing Co.Inc(1949).
- 51 - Métodos de Análisis Químicos Unificados. I.H.A. (1954).
- 52 - Jiménez Seco, Gómez Coedo y Palacios Vida. "Métodos de Análisis Químicos Unificados para aceros, por espectrofotocolorimetría". GENIM (1967).
- 53 - Sprague S. "Determinación de Cu, Ni, Co, Mn y Mg, en aceros". Atomic Absorption Newsletter 23 (1964) 72.
- 54 - Beyer M. "Determinacion de Mn, Cu, Cr Ni y Mg, en aceros". Atomic Absorption Newsletter 4 (1965) 121.

- 55 - Stewart W. "Determinacion de Cr en aceros". Anal. Chem. Acta 29 (1963) 134.
- 56 - Berman E. "Determinación de Mn en aceros". Anal. Chem. Acta 30 (1964) 483.
- 57 - David D. "Determinación de Mo en aceros". Analyst 86 (1961) 730.
- 58 - Scott T. "Determinación de menores constituyentes en materiales férricos". Atomic Absorption Newsletter 6 (1967) 1.
- 59 - Barnes L. "Determinación de Cr en aceros". Anal. Chem. Acta 38 (1966) 1803.
- 60 - Mc Auliffe J.J. "Determinación de Si en aceros". Atomic Absorption Newsletter 6 (1967) 69.
- 61 - Capacho Delgado L. "Determinación de V en aceros". Atomic Absorption Newsletter 5 (1966) 1.
- 62 - Finley G. "Determinación de Mo y Pb en aceros". Anal. Chem. Acta 38 (1966) 121 y 358.

- - - - o O o - - - -