

Determinación elemental de aceros por Espectroscopia de Emisión Atómica

Mario Pomares Alfonso.

Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata s/n, entre Calles G y Masón, Código Postal 10400, El Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: mpomares@imre.oc.uh.cu.

Recibido: 23 de enero del 2001. Aceptado: 6 de septiembre del 2001.

Palabras clave: determinación elemental, aceros, Espectrometría de Emisión Atómica, transferencia de energía, colisiones inelásticas.
Key words: elemental steels' determinations, Atomic Emission Spectrometry, energy transference, inelastic collisions.

RESUMEN. La determinación de la composición elemental de aceros es una tarea actual que se realizó en este trabajo utilizando la Espectroscopia de Emisión Atómica con ayuda del Espectrómetro PV 8020 Philips. Se estudió el comportamiento de la intensidad de las líneas de los elementos de interés en función de las variables instrumentales siguientes: tiempos de exposición y prequemado, valores de inductancia (L) y de capacitancia (C) del circuito de la fuente de excitación y el flujo de argón, utilizando una conveniente combinación de experimentos univariados y multivariados. Durante la optimización del flujo de argón se obtiene una interesante relación entre el cambio de intensidad de la señal analítica y la energía total de excitación del elemento. Esta dependencia se explica para los elementos C, S, P, Ti, Fe, Ni y Cr mediante procesos de transferencia de energía desde los átomos metaestables e iones excitados del Ar hacia los átomos en estado básico de los elementos presentes en el plasma. Los elementos Si, Mo y Mn no responden a esta dependencia, lo que pudiera ser atribuido, entre otras posibles causas, a la existencia de efecto de matriz entre los componentes de la muestra. Se elaboró un procedimiento analítico para la determinación de S, Si, C, P, Cr, Ni, Mo y Mn en aceros aleados. La exactitud fue evaluada por comparación de resultados obtenidos con la misma muestra en otro laboratorio o con valores certificados en el material de referencia. Se observó coincidencia de los resultados dentro de los límites del error experimental. La reproducibilidad, dada como desviación típica relativa osciló entre 0,7 y 11 %.

ABSTRACT. Elemental steels' determinations have fulfilled Atomic Emission Spectrometry using PV 8020 Philips Spectrometer. Some fundamental instrumental variables such as exposition and pre-burn times together with inductance (L) and capacitance (C) values excitation source's and argon flux were selected according with a convenient combination of single and multivariate performed experiments. An interesting dependence between intensity change of analytical signal and total energy excitation of the elements was obtained during Ar flux optimization. This dependence was explained through the energy transfer process in the case of C, S, P, Ti, Fe, Ni and Cr. Energy has transferred from the excited (metastable and ionized) argon atoms to atoms of elements by means of second kind collisions (inelastic collisions). The other studied elements (Si, Mo and Mn) show a different behavior, which may be due to the existence of another complex process simultaneously occurring in the plasma like the known matrix effect between components of sample. Analytical procedure for determination of S, P, C, Si, Cr, Mn, Ni, and Mo in alloyed steels has developed. The exactitude was checked by comparing results obtained with this procedure and those on the same sample in other laboratory or reported values in analyzed certified steel material. Significant differences were not observed. The reproducibility, evaluated as relative standard deviation of concentration, was between 0.7 and 11 % according to a determined element.

INTRODUCCION

La identificación y clasificación de aceros es una tarea actual y necesaria en la solución de diversos problemas tales como la determinación de causas de roturas, reparación, mantenimiento de industrias y otras. Para cumplir esta tarea es necesario determinar su composición elemental.

La Espectroscopia de Emisión Atómica es una técnica bien establecida para la determinación de la composición elemental de aceros.^{1,2} No obstante, durante la elaboración del procedimiento analítico es necesario resolver problemas relacionados con cambios en la concentración de macrocomponentes, historia y preparación de la muestra.^{3,4} La microestructura de la superficie del acero que se analiza puede ejercer también significativa influencia, provocando descargas preferenciales hacia formaciones metálicas específicas.^{5,6} Para resolver estos problemas se recurre con frecuencia a la extensión del tiempo de prequemado y(o) al aumento de la energía de la descarga, todo lo cual requiere de estudios detallados.³⁻⁶ Poca atención se ha brindado al carácter del efecto producido por el cambio del flujo de argón sobre la intensidad de la señal.

El objetivo de este trabajo fue la optimización de las condiciones instrumentales para la determinación de S, P, C, Si, Cr, Ni, Mn y Mo en aceros aleados utilizando el Espectrómetro PV 8020 Philips.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó el Espectrómetro PV 8020 Philips con red de difracción de

1 620 ranuras/mm. Los espectros se excitaron con fuente de chispa en atmósfera de argón. Todo el trabajo se realizó utilizando la Espectrometría de Emisión Atómica. La tabla 1 muestra las líneas analíticas medidas.

Las muestras y materiales certificados utilizados consistieron en aleaciones en forma de discos de aproximadamente 2 cm de diámetro. La longitud mínima permisible de este, de acuerdo con el portamuestras del espectrómetro, fue de aproximadamente 1 cm. La superficie debe ser plana. En caso de que la muestra presente alguna curvatura esta debe ser eliminada previamente en un torno u otro procedimiento mecánico adecuado.^{1,5} Posteriormente, se somete a un pulido con papel abrasivo # 300. Para eliminar posibles suciedades y contaminaciones debido al uso del abrasivo se frota la superficie con una mota de algodón empapada en algún disolvente volátil como el alcohol etílico o la acetona de elevada pureza. La descarga de la fuente de excitación debe producirse sobre un punto de la muestra que tenga las condiciones de pulido y limpieza descritas anteriormente.

En el trabajo se desarrollaron tanto experimentos univariados como multivariados o factoriales, los cuales se describirán en la sección siguiente.

Para la selección de las condiciones instrumentales se utilizó una muestra de acero del tipo 08X18H10T, el cual es un acero inoxidable que contiene entre sus componentes fundamentales: C (~ 0,08 %), Cr (~ 18 %) y Ni (~ 10 %).

RESULTADOS Y DISCUSION

Evaporación de la muestra

La primera etapa del proceso de formación de la señal analítica para cada elemento a determinar es la introducción de la muestra en la zona de la descarga. La dependencia de la intensidad de esa señal con el tiempo de exposición puede variar según la macrocomposición de la muestra, es decir, puede observarse el efecto de matriz en el proceso de evaporación.⁷ Es por ello que se seleccionaron para este estudio dos

materiales de acero certificados con diferente composición (Tabla 2).

La curva de evaporación se obtuvo aplicando la descarga continuamente durante 120 s. Durante este tiempo, la señal se registró a intervalos de 10 s en los primeros 20 s de exposición y luego, a intervalos de 20 s. De esta forma, se logró una buena definición de la relación entre la intensidad y el tiempo al inicio de la descarga.

La intensidad de la señal aumentó su valor durante, aproximadamente, los primeros 60 s de combustión y no mostró variaciones significativas con el posterior incremento del tiempo. Este intervalo inicial se denomina tiempo de prequemado (*tp*) y resulta aconsejable no registrar la señal en ese tiempo para mejorar su precisión. El comportamiento resultó similar para todos los elementos en las dos muestras certificadas estudiadas, lo cual sugirió la ausencia de efecto de matriz durante el proceso de evaporación (Fig. 1). Una mejor definición del tiempo de prequemado se obtiene posteriormente.

Influencia del tiempo de prequemado sobre la intensidad de la señal del analito

El tiempo de prequemado se varió hasta 90 s, mientras se mantenían fijos (según recomendación del fabricante del espectrómetro) el tiem-

po de integración de la señal (20 s), el tiempo total de quemado de la muestra (120 s) y los valores de la inductancia y capacitancia del circuito de la descarga ($L = 150 \mu\text{H}$ y $C = 15 \mu\text{F}$). La señal aumenta cuando el tiempo de prequemado varía desde 0 hasta 30 a 40 s, según el elemento estudiado, y se mantiene estable para tiempos mayores (Fig. 2). Este comportamiento confirmó el resultado del experimento anterior e indicó de igual manera la ausencia del efecto de matriz durante la evaporación de las muestras.

Los resultados obtenidos tanto en el experimento anterior como en este, permitieron seleccionar los tiempos de prequemado que fueron utilizados en el próximo experimento.

Selección de los parámetros de la descarga

La intensidad de la señal (I_a) está directamente relacionada con la potencia que entrega la fuente y esta a su vez, se determina en gran medida por los valores de inductancia (L) y capacitancia (C). Para su selección, se realizó un diseño experimental factorial 2^n para el cual se tomaron los valores extremos de las variables L y C que permitía el equipo (L : 50 - 150 μH ; C : 10 - 20 μF). La variable tp también se incluyó en el diseño para la selección de su mejor valor con un intervalo de variación razonable de

Tabla 1. Líneas analíticas.

Elemento	λ (nm)	Ee	Ei (eV)	Et
C I	193,00	7,69	-	7,69
P I	178,20	6,95	-	6,95
Si I	212,40	6,62	-	6,62
S I	180,70	6,85	-	6,85
Cr II	298,92	7,88	6,76	14,64
Fe II	248,21	7,63	7,86	15,49
Mo II	202,03	6,13	7,10	13,23
Ni II	225,30	6,82	7,63	14,45
Mn II	263,82	8,12	7,43	15,55
Ti II	334,94	3,74	6,83	10,57

λ Longitud de onda. Ee Energía de excitación. Ei Energía de ionización. Et Energía total de excitación = Ee + Ei. Líneas atómica (I) e iónica (II).

Tabla 2. Composición de las muestras utilizadas en el estudio de la evaporación.

Muestra	Concentración (%, p/p)									
	C	S	Si	P	Ti	Ni	Cr	Mn	Mo	Co
2983C	0,05	0,11	2,54	0,004	0,46	3,44	0,02	2,35	0,01	0,02
SS471	0,095	0,023	0,326	0,018	-	0,96	23,85	0,417	-	-

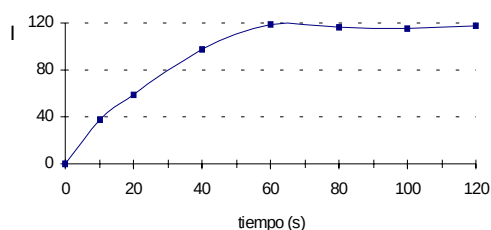


Fig. 1. Evaporación de los elementos en la muestra 2983C. El Si se selecciona como ejemplo.

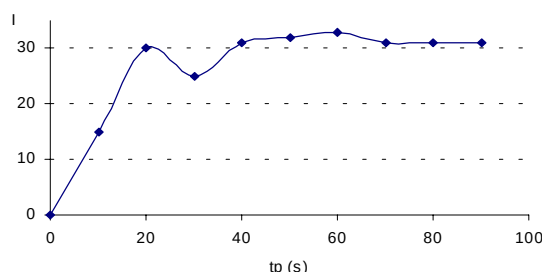


Fig. 2. Variación de la intensidad de la línea con el tiempo de prequemado t_p en la muestra SS471. El fósforo se selecciona como ejemplo.

acuerdo con los resultados preliminares (t_p : 10 a 30 s). Cada experimento se repitió tres veces. Se tomó como ejemplo una muestra de acero del tipo 08X18H10T, cuyas caracte-

rísticas fueron señaladas anteriormente.

Se observó que la intensidad de la señal es directamente proporcional a los cambios en C (coeficientes

con signo positivo) e inversamente proporcional a L (coeficientes con signo negativo). El mayor efecto es producido por cambios en C. Esto se corresponde con lo esperado de acuerdo con la relación existente entre la potencia entregada al plasma y los parámetros L y C del circuito. La variación del tiempo de prequemado es importante para la mayoría de los elementos. No se observó efecto significativo de interacciones dobles (L- t_p y C- t_p) y triples (L-C- t_p) sobre la intensidad de la señal. Para cuatro elementos se observó interacción entre las variables L y C. El signo de esta interacción fue negativo para tres elementos con líneas iónicas y positivo para el elemento Si cuya línea fue atómica.

La intensidad de la señal, para todos los elementos, resultó mayor en los experimentos 3 y 7 (Tabla 3); sin embargo, de acuerdo con los valores de la desviación típica relativa (Tabla 4) fue más estable en las condiciones del experimento 7 que correspondía a los valores $C = 20 \mu\text{F}$, $L = 150 \mu\text{H}$ y $t_p = 30 \text{ s}$. Estas fueron las condiciones seleccionadas como más adecuadas.

Tabla 3. Resultados del diseño experimental ($I \pm \delta c$).

Elemento	Experimento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P	$3,2 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,71$	$6,9 \pm 1,4$	$5,2 \pm 1,2$	$3,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,7$
C	$2,7 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,7$	$6,3 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,3$	$3,6 \pm 2,9$
Si	$5,2 \pm 1,1$	$2,6 \pm 1,5$	$10,2 \pm 1,7$	$9,6 \pm 1,7$	$5,5 \pm 2,6$	$3,8 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,3$	$10,7 \pm 0,7$
Cr	$36,8 \pm 3,7$	$16,3 \pm 8,4$	$75,4 \pm 9,7$	$53,5 \pm 8,9$	$36,4 \pm 1,1$	$21,9 \pm 1,3$	$85,1 \pm 1,1$	$60,8 \pm 2,9$
S	$5,2 \pm 0,9$	$2,7 \pm 1,0$	$11,7 \pm 1,2$	$9,2 \pm 0,58$	$4,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,7$	$8,3 \pm 1,6$
Mo	$1,2 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,09$	$2,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
Ni	$68,2 \pm 3,3$	30 ± 14	150 ± 13	97 ± 11	$66,2 \pm 1,5$	$39,3 \pm 1,7$	163 ± 2	165 ± 2
Mn	$14,1 \pm 1,6$	$5,9 \pm 2,7$	$30,1 \pm 4,6$	$19,5 \pm 3,2$	$13,8 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,5$	$34,8 \pm 0,8$	$22,3 \pm 1,1$

I Valor medio de la intensidad (cuatro réplicas). δc Intervalo de confianza para una probabilidad del 95 %. Para una mejor presentación todos los valores fueron divididos por 10^3 .

Tabla 4. Desviación típica relativa (%) de la intensidad.

Elemento	Experimento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P	0,08	0,22	0,08	0,09	0,02	0,04	0,005	0,05
C	0,05	0,23	0,03	0,1	0,03	0,03	0,02	0,3
Si	0,08	0,23	0,06	0,07	0,02	0,03	0,01	0,02
Cr	0,04	0,21	0,05	0,07	0,01	0,02	0,005	0,02
S	0,07	0,15	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,08
Mo	0,05	0,16	0,08	0,05	0,03	0,05	0,01	0,02
Ni	0,02	0,19	0,03	0,04	0,01	0,02	0,006	0,008
Mn	0,04	0,18	0,06	0,06	0,01	0,02	0,009	0,02
DTR m	0,05	0,20	0,05	0,06	0,02	0,03	0,01	0,06

DTRm Valor medio de la desviación típica relativa para los ocho elementos determinados en cada experimento.

Efecto de la variación del flujo de Ar sobre la señal

El valor del flujo de Ar (ϕ) se varió en el intervalo desde 1 hasta 8 L/min, manteniendo el resto de las condiciones instrumentales constantes en los valores obtenidos del experimento anterior. En este experimento se midieron adicionalmente las líneas de Fe y Ti.

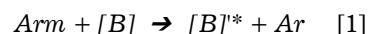
Como se observa (Tabla 5) el máximo de I_a (tomada como promedio de cuatro repeticiones) para todos los elementos se obtuvo para valores de ϕ entre 5 y 10 L/min. Cuando $\phi < 5$ L/min I_a disminuyó y no aumentó significativamente para $\phi = 10$ L/min. La estabilidad de la señal, medida como desviación típica relativa, fue mayor cuando $\phi = 8$ L/min. En esta valoración se aplicó la prueba t de Student para la comparación de los valores medios de I_a con tres grados de libertad y 95 % de probabilidad. Por tanto fue

conveniente seleccionar $\phi = 8$ L/min, donde la I_a era máxima y más estable para la mayoría de los elementos.

Por otra parte, se observó que el coeficiente de cambio K [$K = (I_{\phi_8}) / (I_{\phi_1})$ - relación de las intensidades obtenidas para los flujos de argón de 8 y 1 L/min] depende del elemento en cuestión (Tabla 6).

Para elementos con líneas atómicas, excepto el Si, el efecto no fue notable ($K \leq 4$), mientras que para las líneas iónicas, excepto Mn y Mo, la intensidad aumenta más de 10 veces. El mayor efecto (Fig. 3) se observó cuando la energía total de excitación de las líneas involucradas se acercó a la energía de los estados metaestables (11,65 eV) o de los átomos ionizados (15,94 eV) del Ar. Este comportamiento puede ser explicado por la transferencia de energía desde los mencionados átomos y/o iones excitados de Ar hacia los átomos en es-

tado básico de los elementos presentes en la descarga durante colisiones inelásticas⁸ representadas por las ecuaciones siguientes:



donde:

Arm átomos de Ar en estado metaestable.

Ar átomos de Ar en estado básico.

Ar' iones de Ar en estado básico.

[B] átomos de los elementos en estado básico.

[B]* iones excitados de los elementos.

Con el aumento del flujo se produce un incremento de la concentración de átomos de Ar en la zona de la descarga. Consecuentemente aumenta la concentración de átomos en estado metaestable y de iones excitados de Ar los cuales excitan preferentemente a los átomos de los elementos presentes en el plasma con energía total de excitación (Et) cercanas a 11,65 y 16 eV. Este proceso de transferencia de energía mediante colisiones inelásticas tiene carácter resonante aumentando su probabilidad de ocurrencia cuando la energía de las partículas que colisionan es cercana, explicando el aumento de K cuando $Et > 11$ eV. Un comportamiento similar fue observado en la fuente de plasma acoplado por inducción.⁹ La importancia de procesos no térmicos de excitación, que producen desviaciones del equilibrio termodinámico local en plasmas utilizados en Espectroscopia Atómica, ha sido señalada por diversos autores,⁹⁻¹⁵ en descargas por arcos,¹⁰ chispa,¹¹ y con particular énfasis en el plasma acoplado por inducción.^{9,12-15}

En este trabajo las ecuaciones 1 y 2 representan procesos de excitación no térmicos que explican con éxito el comportamiento observado para los elementos C, P, S, Cr, Fe, Ni y Ti. El mecanismo propuesto no explica el comportamiento de los elementos Si, Mo y Mn. Nótese que K para el elemento Si es de 14,2, valor relativamente superior al observado para los elementos S, P y C cuyas energías totales de excitación resultan similares al del Si. Por otra parte, los valores de K para el Mo y Mn son menores al del Cr, Ni y Fe elementos con Et relativamente cercanos al del Mo

Tabla 5. Intensidad de la señal en función del flujo de argón ($I \pm \delta c$).

Elemento	ϕ (L/min)				
	1	2	5	8	10
C	1,5 $\pm$ 0,9	2 $\pm$ 1	3 $\pm$ 2	3,9 $\pm$ 0,5	4 $\pm$ 1
P	0,66 $\pm$ 0,01	0,8 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,2
Si	0,34 $\pm$ 0,06	0,4 $\pm$ 0,1	3 $\pm$ 2	4,9 $\pm$ 0,7	5 $\pm$ 1
S	0,9 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,4	3 $\pm$ 1
Cr	0,8 $\pm$ 0,4	1,4 $\pm$ 0,8	23 $\pm$ 10	33 $\pm$ 3	33 $\pm$ 6
Mo	0,41 $\pm$ 0,02	0,5 $\pm$ 0,2	0,8 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,04	0,98 $\pm$ 0,09
Ni	2 $\pm$ 2	5 $\pm$ 0,2	48 $\pm$ 16	63 $\pm$ 3	63 $\pm$ 12
Mn	1,7 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,3	8 $\pm$ 3	11 $\pm$ 1	11 $\pm$ 2

I Intensidad promedio para cuatro repeticiones. δc Intervalo de confianza para $f = 3$ y 95 % de probabilidad. Para una mejor presentación todos los valores fueron divididos por 10^3 .

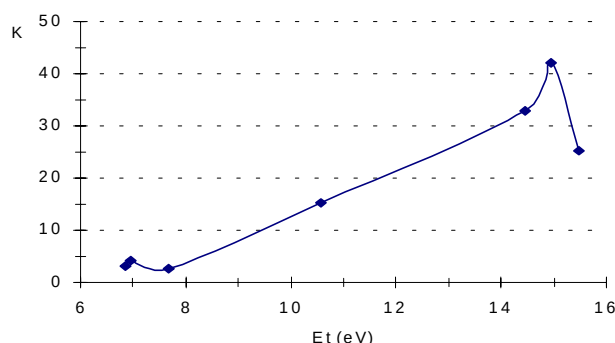


Fig. 3. Variación del incremento de cambio de intensidad de la señal (K) con la energía total de excitación del analito (Et).

Tabla 6. Coeficiente de cambio de intensidad de la señal (K).

Elemento	C	P	Si	S	Cr	Fe	Mo	Ni	Mn	Ti
K	2,55	4,09	14,2	3,05	42,16	15,2	2,45	32,84	6,65	25,3

y Mn. El diferente comportamiento observado para los elementos Si, Mo y Mn ratifica la complejidad de los procesos de excitación presentes en las fuentes con desviaciones del equilibrio térmico local. El efecto de matriz entre los componentes de la muestra pudiera ser, entre otras, una de las posibles causas de este diferente comportamiento. El estudio de los procesos de excitación y del efecto de matriz, muy vinculado a ellos, en las fuentes utilizadas en la Espectroscopia de Emisión Atómica continúa siendo un problema actual.¹⁶⁻¹⁸

Elaboración del procedimiento

De acuerdo con los resultados obtenidos previamente se seleccionaron las condiciones instrumentales siguientes:

Tiempo de prequemado: 30 s .

Inductancia del circuito: 150 μ H .

Capacitancia del circuito: 20 μ F .

Flujo de argón: 8 L/min .

Las curvas de calibración se construyeron con patrones certificados en los intervalos de concentración (% p/p) siguientes: C: 0,05 - 2,90, S: 0,02 - 0,19, P: 0,015 - 0,10, Si: 0,33 - 2,54, Cr: 3,71 - 23,50, Ni: 0,5 - 19,10, Mn: 0,12 - 1,75, Mo: 0,5 - 9,17. El Fe y el Ti no fueron incluidos finalmente en el procedimiento, debido en el primer caso a que constituye el componente fundamental de la aleación y no es usual ni necesaria su determinación, mientras que para el Ti no se contó con los patrones necesarios. Para todos los elementos considerados se ajustaron polinomios de primer orden en el intervalo de concentración señalado para cada uno con coeficientes de correlación superiores a 0,98. La reproducibilidad del método, medida como desviación típica relativa (DTR, %), se evaluó con diez mediciones en una muestra de acero tipo 08X18H10T (excepto el Mo que fue evaluado en una muestra de acero tipo 316 L). La exactitud fue evaluada comparando los resultados obtenidos por el procedimiento elaborado (cuatro repeticiones) y con los correspondientes de la Empresa Antillana de Acero (Cr, Ni, Mn, Mo) o por comparación con patrones certificados (C, S, P, Si) (Tabla 7).

CONCLUSIONES

La combinación de un plan factorial 2ⁿ (donde n = 3) y experimentos univariados permitió la adecuada selección de las condiciones instrumentales (inductancia y capacitancia del circuito de la descarga, tiempo de prequemado y flujo de argón) del procedimiento. Se

confirmó la utilidad de los planes factoriales para la selección y estudio de la influencia de variables sobre la señal que se mide.

La dependencia entre el incremento de la intensidad de la señal y la energía total de excitación de los analitos C, P, S, Ti, Fe, Cr y Ni cuando se aumenta el flujo de argón, puede ser explicada a partir de la teoría de las colisiones inelásticas. La energía se transferida desde los átomos metaestables e iones excitados de argón hacia los átomos en estado básico de estos elementos, cuyas energías totales de excitación son cercanas a las del argón. La diferencia en el comportamiento observado para los elementos Si, Mo y Mn pudiera estar asociada, entre otras causas posibles, a la existencia de efecto de matriz entre los propios componentes de la muestra. Una mejor explicación requiere de experimentación adicional, la cual se encuentra fuera de los objetivos de este trabajo.

Se elaboró un procedimiento que permite la determinación simultánea de C, Si, P, S, Ni, Cr, Mn y Mo en aceros aleados con adecuada exactitud y reproducibilidad que oscila entre 0,7 y 11 % según el elemento.

BIBLIOGRAFIA

1. Slavin M. Emission-Spectrochemical Analysis, Wiley Inter Science, 1971.
2. Pomares M., Hernández M. Fondo Nacional de Manuscritos Científico-Técnicos, Biblioteca Nacional de Ciencia y Técnica, Academia de Ciencias de Cuba, 1994.
3. González M.A., Pomares M., Mora L. **CIEN-R**, **1**, 1-7, 1995.
4. Jiang Y., Huang Q., Wang L. **Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi**, **7**, 66, 1987.
5. Sugihara T., Saito K., Goda A. Hata T. **Tetsu to Hagane**, **73**, 1419, 1987.
6. Sugihara T., Saito K., Aruga M., Koishi S. **Tetsu to Hagane**, **77**, 1817, 1991.
7. Boumans P.W.J.M. Theory of Spectrochemical Excitation, Chapter I, Hilger & Watts Ltd, London, 5-6, 1966.
8. Messi G., Barjop E. Elektronnie i ionnie stolknovenia, Chapter II, Inostronnoi Literaturi, Moskva, 376-380, 1958.
9. Pomares M., Kariakin A.V., Starchinova N.P., Beliaev Y.I. **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, **43**, 251, 1989.
10. Kreml H. **Physic**, **167**, 302, 1962.
11. Kolesnikov V.N. and Sobolev N.N. XI Colloq. Spectros. Intern., Belgrade, 1963.
12. Marichy M., Mermert M. and Mermert J.M. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **2**, 561, 1987.
13. Burton L.L., Blades M.W. **Spectrochimica Acta Part B**, **46 B**, 819, 1991.
14. Omenetto N., Farnsworth P.B., Smith B.W. **Spectrochimica Acta Part B**, **46 B**, 843, 1991.
15. Farnsworth P.B., Omenetto N. **Spectrochimica Acta Part B**, **48 B**, 809, 1993.
16. Villanueva Tagle M., Pomares Alfonso M., Catasús Portuondo M., de Armas Bermúdez G., Mora de la Cruz G. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **30**, 75, 1999.
17. Villanueva M., Pomares M., Catasús M., Díaz J. **Química Analítica de España**, **19**, 283, 2000.
18. Villanueva M., Catasús M., Salin E. D., Pomares M. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15**, 877, 2000.

Tabla 7. Reproducibilidad y exactitud de los resultados.

Elemento	Cm	S	DTR (%)	Cc	δc	Cr
C	0,09	0,01	11	2,7	0,2	2,9
S	0,019	0,001	5,3	0,18	0,05	0,19
P	0,022	0,001	4,5	0,08	0,02	0,1
Si	0,66	0,06	9,1	0,9	0,1	0,93
Cr	17,3	0,15	0,9	17,0	0,6	16,86
Ni	9,94	0,07	0,7	9,7	0,2	9,73
Mn	0,63	0,01	1,6	0,96	0,05	0,96
Mo	2,41	0,02	0,8	2,41	0,1	2,32

Cm Concentración media. S Dispersión. DTR (%) Desviación típica relativa. Cc Concentración calculada por el procedimiento elaborado. δc Intervalo de confianza (n = 4, p = 95 %). Cr Concentración reportada en el certificado. Todas las concentraciones se expresan en por ciento (p/p).