

## OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS ESPECTRAL DE EMISIÓN EN SOLUCIONES, USANDO RESIDUO SECO

E.C. Gómez López; B. Rodríguez Cano

Facultad Física-Matemática

Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

### RESUMEN

Se realiza un estudio de las condiciones experimentales óptimas para la determinación de la máxima intensidad de la línea analítica de Au (267,59 nm) a partir de una solución del mismo en agua regia, mediante Análisis Espectral de Emisión.

Todos los resultados se obtienen mediante el procesamiento de los datos experimentales con técnicas de computación adecuadas. Se obtienen las funciones objetivo para cada variante experimental estudiada, el máximo valor de la misma, así como el resto de los parámetros en sus valores óptimos.

### ABSTRACT

A study of optimal experimental conditions for the determination of maximum intensity of gold analytical line

(267.59 nm) from its solution in aqua regia, using Emission Spectral Analysis, is made.

All results are obtained with computation technics processing of experimental data. The function of each experimental variant, its maximum optimum value and the others optimal parameters are given.

## INTRODUCCIÓN

En el creciente desarrollo de la Revolución Científico-Técnica, juega un papel decisivo la aplicación de métodos científicos de análisis y elaboración de los resultados de las investigaciones, lo que hace del método de diseño de experimentos un valioso instrumento para la obtención de los mejores resultados de la labor experimental realizada con el menor gasto de recursos materiales y humanos y con un considerable ahorro de tiempo.

El objetivo del presente trabajo es determinar las condiciones experimentales óptimas para la determinación de la máxima intensidad de la línea (267,59 nm) de Au, por el método de residuo seco.

## Desarrollo

Las investigaciones dirigidas al estudio de la combinación óptima de las variables, que produzcan la máxima respuesta, fue desarrollada inicialmente por Box y Wilson (1). Si todos los factores representan variables

cuantitativas, la respuesta de Y como función de los niveles de estas variables, se puede escribir así:

$$Y_u = \phi ( X_{1u}, X_{2u}, \dots X_{ku} ) + e_u$$

donde  $u = 1, 2, \dots n$  representan las observaciones del diseño factorial,  $X_{iu}$  el nivel del  $i$ ésimo factor en la  $u$ ésima observación;  $\phi$  la función objetivo y  $e_u$  el error experimental de la  $u$ ésima observación.

Cuando no se conoce la forma matemática exacta de  $\phi$ , esta puede aproximarse satisfactoriamente, dentro de la región experimental, por un polinomio de las variables  $X_{iu}$ , por el método de regresión lineal múltiple, así:

$$Y_u = \beta_0 + \beta_1 X_{1u} + \beta_2 X_{2u} + \dots + \beta_k X_{ku} + e_u$$

En nuestro caso, la función objetivo es la intensidad de la línea 267,59 nm de Au.

El procedimiento de búsqueda del máximo de  $\phi$  se basa en el método de proyección del gradiente, desarrollado por primera vez por J. B. Rosen (2).

El método de análisis por residuo seco se llevó a cabo con dos tipos de electrodos (fig. 1), en la superficie de los cuales se depositó la solución de Au ( $10^{-3}\%$ ), después de impregnar la superficie de estos con una solución de poliesterol al 2 % (3).

Se realizaron seis diseños experimentales, tres para cada tipo de electrodo. El número total de experimentos por diseño se determina mediante la relación:  $N = P^k$ ,

siendo  $k$  el número de parámetros y  $P$  el número de niveles de c.u.

Los parámetros seleccionados fueron: intensidad de corriente ( $i$ ), tiempo de exposición ( $t$ ), abertura del prediafragma ( $P_d$ ), distancia interelectródica ( $d$ ) y cantidad absoluta del elemento depositado en el electrodo ( $m$ ). Los valores de  $c/u$  de los parámetros para las diferentes variantes experimentales se muestra en la tabla 1.

Comoquiera que para poder aplicar el método de diseño de experimento es imprescindible que los parámetros seleccionados sean independientes, el primer paso en el trabajo fue comprobar si esto se cumplía o no, lo que se realizó mediante un análisis de normalidad mediante un programa computacional escrito en Fortran 10 H, el resultado del análisis fue positivo. Las funciones objetivo para cada variante experimental se obtuvieron mediante el uso de un programa convenientemente preparado con este fin. Las mismas se muestran en la tabla 2. Una vez obtenidas las funciones objetivo para cada variante se procedió a realizar un análisis de correlación generalizado, entre las variables o parámetros y de estos con la función objetivo, obteniéndose en el primer caso, como era de esperar que el coeficiente de correlación era cero. El resultado del resto del análisis se muestra en la

Tabla 3, en la que se da el módulo del máximo valor del coeficiente de correlación.

De los resultados obtenidos se pueden hacer las siguientes consideraciones:

El parámetro que más influye en la determinación de  $\bar{I}_A$  es el valor de  $P_d$ , en tanto que la influencia del resto de los parámetros es menos significativa, lo que puede explicarse teniendo en cuenta que dado el método de análisis empleado, es la excitación del elemento a la zona analítica y no su evaporación, el factor dominante, en consecuencia, el registro de la señal dependerá fundamentalmente de este parámetro. Después de obtener estos resultados se procedió a la optimización de las funciones objetivo mediante el ajuste y puesta a punto de un programa computacional adecuado a este fin.

Los valores óptimos de todos los parámetros y las funciones objetivo correspondientes, se muestran en la tabla 4, de los cuales podemos hacer la siguiente valoración:

En relación con los valores de  $\bar{I}_A$  obtenidos para las diferentes variantes, puede observarse que las diferencias entre los mismos son pequeñas, lo que puede explicarse teniendo en cuenta que si bien para los electrodos tipo I la cantidad absoluta de Au es en promedio el doble que para los del tipo II, el calentamiento de estos últimos es mayor debido al menor gradiente de temperatura en el

electrodo lo que provoca una excitación mayor del elemento a la zona analítica. Para comprobar la justeza de la apreciación acerca de los resultados obtenidos para  $\bar{I}\lambda$ , se realizó un análisis estadístico de los mismos (4), obteniéndose como resultado que entre ellos no hay diferencias estadísticamente significativas.

Comparando ambas variantes respecto a los valores de  $i$  y de  $t$ , puede verse que prácticamente no hay diferencias entre las mismas, lo que se explica teniendo en cuenta lo antes expuesto acerca de la relación entre la excitación del elemento y el calentamiento del electrodo debido a las diferentes formas del mismo.

Respecto a los valores obtenidos para Pd, en todos los casos coincide con el máximo, ya que en la instalación experimental utilizada el valor anterior a 15 mm de Pd es 5 mm, lo que concuerda con las condiciones de realización del análisis -residuo seco-.

Teniendo en cuenta los valores óptimos para  $d$  se puede apreciar que para ambas variantes, el menor valor se obtiene para excitación con C.A., lo que se puede explicar con el hecho de que, para  $d < 5$  mm, la densidad de energía del arco aumenta rápidamente con el aumento del valor de  $d$  (5) y como en el arco de C.A. la difusión de los átomos de la columna de la descarga es menor que en el de C.D. se pueden obtener aproximadamente los mismos valores de  $\bar{I}\lambda$ , como en nuestro caso, con un menor valor de  $d$ .

Finalmente, los valores óptimos para  $m$  para los electrodos tipo I es la mitad del intervalo utilizado en el diseño, en cambio para los electrodos tipo II, los valores óptimos se obtienen aproximadamente para  $m = m_{\max}$ , lo que encuentra su explicación en el hecho de que para que con los electrodos tipo I se obtenga aproximadamente los mismos valores de  $\bar{I}\lambda$  que para los de tipo II, es necesario menor cantidad absoluta del elemento.

Los valores óptimos obtenidos mediante el uso del diseño multifactorial para el elemento analizado, son análogos, dentro del error experimental del método, a los reportados en la literatura (3).

#### CONCLUSIONES

- Se deja establecida la aplicación del método de optimización para el AEE usando residuo seco para la determinación de la línea 267,59 nm de Au.
- Se da, para las diferentes variantes experimentales estudiadas, el parámetro que más incide en la obtención del valor óptimo de  $\bar{I}\lambda$ .
- Se dejan establecidos los valores óptimos para  $c/u$  de los parámetros estudiados, así como los de la función objetivo correspondiente a cada variante experimental analizada.

TABLA 1

Parámetros experimentales y niveles de variación de los mismos

Parámetros	Niveles		
	variante	mínimo	máximo
i (A)	I y II	8	12
t (S)	I y II	15	30
Pd (mm)	I y II	2	15
d (mm)	I y II	1,5	3
m(g) . 10 <sup>-6</sup>	I	1	2
m(g) . 10 <sup>-6</sup>	II	0,5	1

TABLA 2

Función objetivo para cada variante experimental estudiada

Tipo de electrodo	Tipo de excitación	Función objetivo
I	C.A	$Y=A_0+A_1/X_1^{\frac{1}{2}}+A_2X_2+A_3X_3+A_4X_4+A_5X_5$
I	C.D Exc. Anod.	$Y=A_0+A_1/X_1+A_2X_2^2+A_3X_3+A_4X_4+A_5X_5$
I	C.D Exc. Cat.	$Y=[A_0+A_1/\exp(X_1)+A_2\exp(X_2)+A_3X_3++A_4/\exp(X_4)+A_5X_5]^{\frac{1}{3}}$
II	C.A	$Y=A_0+A_1X_1^{\frac{1}{3}}+A_2/X_2+A_3X_3^{\frac{1}{3}}+A_4X_4++A_5\ln X_5$
II	C.D Exc. Anod	$Y=-\ln[A_0+A_1/\exp(X_1)+A_2/X_2++A_3/\exp(X_3)+A_4X_4+A_5X_5]$
II	C.D Exc. Cat.	$Y=A_0+A_1\exp(X_1)+A_2 X_2+A_3X_3++A_4X_4+A_5\exp(X_5)$

TABLA 3

Resultados del análisis de correlación generalizado

Variante experimental		Variables correlacionadas con $\bar{I}\lambda$				
Tipo de electrodo	Tipo de excitac.	i (A)	t (S)	Pd (mm)	d (mm)	m (g) $\cdot 10^{-6}$
I	C.A.	0,13	0,19	0,85	0,15	0,31
I	C.D. Exit. Ánodo	0,19	0,08	0,60	0,20	0,06
I	C.D. Exit. Cátodo	0,29	0,45	0,65	0,33	0,28
II	C.A.	0,13	0,16	0,93	0,05	0,22
II	C.D. Exit. Ánodo	0,12	0,15	0,89	0,22	0,08
II	C.D. Exit. Cátodo	0,23	0,14	0,88	0,31	0,30

TABLA 4

Valores óptimos de  $\bar{I}\lambda$  y de los diferentes parámetros

Variante experimental		Valores óptimos					
Tipo de electrodo	Tipo de excitac.	i (A)	t (S)	Pd (mm)	d (mm)	m (g) $\cdot 10^{-6}$	$\bar{I}\lambda$
I	C.A.	12,0	20,0	8,5	1,5	1,5	1,20
I	C.D. Exit. Ánodo	8,0	20,0	7,0	2,0	1,5	1,06
I	C.D. Exit. Cátodo	10,0	30,0	7,0	2,0	1,5	1,40
II	C.A.	12,0	20,0	15,0	1,5	0,8	1,27
II	C.D. Exit. Ánodo	10,0	20,0	7,0	2,5	0,8	1,19
II	C.D. Exit. Cátodo	10,0	20,0	7,8	2,0	1,0	1,25

## BIBLIOGRAFÍA

1. Box, G.E.P. and Wilson K.B.

On the experimental attainment of optimum conditions, Jour. Roy. Stat. Soc. B.13, 1 - 45 (1951).

2. Rosen, J.B.

The gradient projection method for nonlinear programming. I Linear restrictions, T. Soc. Ind. Appl. Math. 8, 181-217 (1960).

3. Zilbershtein, X.I.

Spectralnie Analiz Chisty Veshstva. Izd. Jimia. Leningrad (1971).

4. Nalimov, V.V.

The application of mathematical Statistics to chemical analysis, Pergamon Press, London (1963).

5. Boumans, P.W.J.M.

Theory of spectrochemical excitation, Hilger and Watts (1966)

Recibido 18. 4.82.

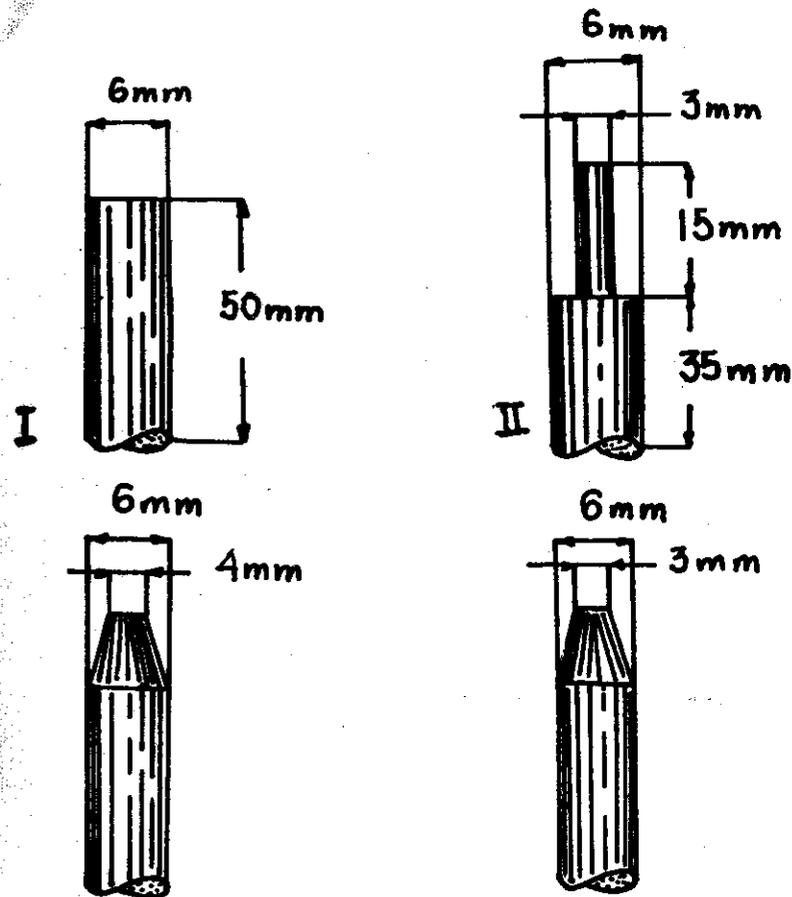


Fig. 1. Tipo y dimensiones de los electrodos utilizados