

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 950**

51 Int. Cl.:

G01J 3/443 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2006** **PCT/FR2006/050995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2007** **WO07045782**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2006** **E 06820258 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018** **EP 1938062**

54 Título: **Procedimiento de análisis cualitativo y cuantitativo por espectroscopia de emisión óptica**

30 Prioridad:

17.10.2005 FR 0553145

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.11.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
(100.0%)**

**25, rue Leblanc Immeuble "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

FICHET, PASCAL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 950 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de análisis cualitativo y cuantitativo por espectroscopia de emisión óptica

La presente invención se refiere a un procedimiento de análisis cualitativo y cuantitativo de todo tipo de muestra mono o multielemental, a partir de una base de datos realizada por espectroscopia de emisión óptica sobre elementos puros en disolución.

Se conoce, para el análisis de cualquier tipo de material, utilizar la espectroscopia de emisión óptica sobre plasma inducido por láser. Esta técnica de análisis elemental se conoce con el nombre de LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). El principio está en analizar las líneas emitidas por un material objeto de análisis en función de su intensidad. Este análisis generalmente se efectúa línea por línea, lo cual es relativamente tedioso. Cuando se utiliza tal procedimiento sin disponer de bases de datos específicas, no se puede estudiar la correlación entre sí de los diferentes elementos presentes en la muestra. En efecto, las bases de datos existentes, por ejemplo bases de datos tales como las proporcionadas por el instituto estadounidense NIST (National Institute of Standards and Technology), contienen resultados registrados con diferentes aparatos de medición y en diferentes configuraciones; por lo tanto, no se puede utilizar estas bases de datos para efectuar comparaciones de intensidad entre varios elementos, ya que no todos los aparatos de medición tienen la misma influencia sobre las lecturas efectuadas.

Por otro lado, cuando se quiere utilizar un procedimiento de tipo LIBS para análisis cuantitativo, puede ser necesario realizar una curva de calibración con el aparato de detección utilizado, ello con el fin de compensar una ocasional influencia de este aparato sobre las medidas obtenidas. Los procedimientos conocidos de obtención de estas curvas de calibración son generalmente tales que las curvas dependen de la matriz utilizada, a saber, una matriz líquida, sólida o gaseosa, por lo que es menester recalcularlas para cada matriz estudiada. De este modo, si se realiza una curva de calibración sobre disoluciones, es decir, para una matriz líquida, esta curva no forzosamente es válida para medidas que fueran efectuadas sobre muestras gaseosas o sólidas.

Se han propuesto procedimientos que salvan estos efectos de matriz, pero estos procedimientos están basados en interpretaciones físicas de los resultados, sin tener en cuenta los problemas ligados a la experimentación, tales como la saturación de los espectros o los análisis simultáneos de elementos traza y de elementos mayoritarios.

Igualmente se conoce realizar una base de datos sobre disoluciones líquidas y utilizar esta base de datos para el análisis cualitativo de todo tipo de muestra, pero no para análisis cuantitativo.

Los documentos P. FICHET et al. "Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an echelle spectrometer" APPLIED OPTICS, vol. 42, no. 30, 20 de octubre de 2003 (2003-10-20), páginas 6029-6035, XP 002390604, US 6753957 B1 y US 2005/024638 A1 describen procedimientos de la técnica anterior.

La invención se refiere, pues, a un procedimiento de análisis que subsana al menos uno de estos inconvenientes.

La invención se refiere a un procedimiento de análisis cualitativo y cuantitativo de todo tipo de muestra mono o multielemental por espectroscopia de emisión óptica con excitación por láser, utilizando una base de datos realizada sobre disoluciones acuosas monoelementales teniendo todas ellas la misma concentración de elemento puro, conteniendo esta base de datos, para cada elemento, las longitudes de onda de las líneas de emisión y sus respectivas intensidades, incluyendo el procedimiento las siguientes etapas:

- se calculan, a partir de la base de datos, unos coeficientes inter-elementos entre todos los elementos de interés, es decir, susceptibles de encontrarse juntos en una muestra, correspondiendo un coeficiente inter-elementos a la relación entre las intensidades de dos líneas de dos elementos diferentes. Tal coeficiente está representado por la fórmula: $\text{coeficiente}_{(i,j)}(\alpha/\beta) = \frac{I_i(\alpha)}{I_j(\beta)}$, donde $I_i(\alpha)$ e $I_j(\beta)$ son las intensidades respectivas de la línea α en el elemento i y de la línea β en el elemento j , procediendo estas intensidades de la base de datos.
- A continuación, se efectúa un análisis de la muestra por espectroscopia de emisión óptica para determinar al menos una parte de las diferentes líneas de emisión presentes, así como sus intensidades.
- Seguidamente se determinan, a partir del espectro de emisión, los elementos presentes en la muestra, y
- por último, se utilizan los coeficientes inter-elementos y las intensidades de las líneas detectadas para calcular de manera cuantitativa las respectivas concentraciones de los diferentes elementos identificados con anterioridad en el análisis cualitativo.

Este cálculo consiste en aplicar la siguiente fórmula:

$c_1 + \sum_i \text{coeficiente}_{(1,i)}(\alpha_i/\beta_i) * \frac{I_i(\beta_i)}{I_1(\alpha_i)} * c_1 = 100$, en la que c_1 representa la concentración en porcentaje másico de un elemento de la muestra elegido como elemento de referencia, y los términos de la suma

representan las concentraciones de los demás elementos de la muestra, expresadas en función de la concentración c_1 , de los coeficientes inter-elementos y de las intensidades J_i medidas en el transcurso del análisis de la muestra. Los coeficientes inter-elementos son normalizados para ser utilizables unos con otros. En esta fórmula, $J_i(\beta_i)$ y $J_1(\alpha_1)$ representan las intensidades respectivas de una línea cualquiera β_i en el elemento i y de una línea cualquiera α_1 en el elemento 1, midiéndose estas intensidades en el momento del análisis de la muestra, análisis en cuyo transcurso son detectadas las líneas.

La fórmula $c_1 + \sum_i \text{coeficiente}_{(1,i)}(\alpha_i/\beta_i) * \frac{J_i(\beta_i)}{J_1(\alpha_i)} * c_1 = 100$ es equivalente a $\sum_i c_i = 100$, donde c_i es la concentración en porcentaje másico del elemento i .

Esta concentración c_i se puede escribir en función de la concentración c_1 de un elemento predeterminado y en función de los coeficientes inter-elementos entre el elemento i y el elemento 1.

En efecto, los coeficientes inter-elementos son tales que tenemos $\frac{J_1(\alpha_i)}{J_i(\beta_i)} = \frac{c_1}{c_i} * \text{coeficiente}_{(1,i)}(\alpha_i/\beta_i)$.

De este modo, $c_i = \text{coeficiente}_{(1,i)}(\alpha_i/\beta_i) * \frac{J_i(\beta_i)}{J_1(\alpha_i)} * c_1$.

La base de datos utilizada por la invención está realizada específicamente para este análisis. Se utiliza para ello un procedimiento de análisis por espectroscopia de emisión óptica con excitación por láser, es decir, se utiliza un haz láser para producir un plasma, también denominado chispa, sobre una muestra que, en este punto, es un elemento puro en disolución. Una vez transformado en plasma, el elemento emite un espectro luminoso compuesto por líneas de diferentes longitudes de onda. El análisis de este espectro permite conocer la constitución del elemento. Cuando se han analizado los elementos puros, las longitudes de onda de las diferentes líneas de emisión, así como sus intensidades, se almacenan en un archivo de datos en formato informático, con el fin de constituir la base de datos. Los datos se ordenan por orden creciente o decreciente de intensidades. Se obtienen entonces unos resultados tales como los que se presentan en la tabla I que sigue.

En la columna de la izquierda se encuentran las longitudes de onda de las diferentes líneas del manganeso, y en la columna de la derecha se encuentran las correspondientes intensidades. Esta tabla está ordenada por orden de intensidad decreciente, en este ejemplo.

Tabla I

Archivo de las líneas del Manganese (Mn)

Longitud de onda (nm)	Intensidad (ua)
257,604	43274
294,914	36370
260,563	33743
259,369	29684
403,071	20694
403,301	17819
293,924	15594
293,297	14735
403,442	11490
344,194	10700
279,474	9749
347,425	7483
279,816	7057
262,565	6150
346,026	5792
404,127	5664
280,099	5027
356,949	4434
348,289	4362
380,671	3775

5 Las medidas presentadas en esta tabla están realizadas sobre disoluciones monoelementales teniendo todas ellas la misma concentración.

Ahora bien, es sabido que en espectroscopia de emisión, especialmente de plasma, las líneas de emisión se pueden describir mediante la fórmula $I_i = K C_i M e^{-E_i/kT}$ en la que K es un factor que tiene en cuenta la colección y los datos espectroscópicos de la línea que se considere, en forma de una función de aparato, M es la cantidad de masa ablacionada y $e^{-E_i/kT}$ es representativo de la temperatura del plasma en equilibrio termodinámico.

10 Esta relación muestra que la emisión óptica es sensible a los efectos de matriz, por la consideración de la masa ablacionada. De este modo, el hecho de crear la base de datos a partir de disoluciones monoelementales de igual concentración permite utilizar los coeficientes para cualquier tipo de matriz, en particular para una matriz sólida.

15 Por otro lado, el hecho de realizar esta base de datos sobre disoluciones monoelementales permite asimismo realizar una base de datos relativamente completa, es decir, que contiene un gran número de información. En efecto, es posible disponer de disoluciones para un gran número de elementos químicos y, así, efectuar medidas para todos estos elementos.

20 La base de datos es función del equipo utilizado, especialmente de la gama espectral y del tiempo de respuesta del aparato de detección. Por lo tanto, hay que procurar, en la adquisición de los datos, optimizar este equipo y utilizar un mismo aparato para todos los elementos de una base de datos. Si se utilizan aparatos diferentes, es menester, sobre una disolución acuosa de igual concentración, poder reproducir unas condiciones experimentales similares (naturaleza del láser, energía, respuesta del espectrómetro) y obtener un coeficiente de paso, es decir, un factor que permita

normalizar las medidas en función del aparato de detección utilizado.

Si los elementos puros no tienen todos ellos la misma concentración en el momento de la adquisición de los datos, hay que plasmar los valores observados en valores correspondientes a una concentración de elemento puro fijada al principio e idéntica para todos los elementos. El hecho de prever idéntica esta concentración y de realizar todos los análisis sobre elementos situados en la misma matriz, a saber, una matriz líquida, permite salvar los efectos de matriz y poder utilizar los resultados de la base de datos para analizar todo tipo de muestra. De este modo, la muestra objeto de análisis está en fase líquida, sólida o gaseosa.

Al elaborar la base de datos, es menester asimismo procurar que no se haya autoabsorbido ninguna línea de emisión. En efecto, cuando la concentración de una disolución en elemento puro es demasiado elevada, pueden desaparecer ciertas líneas y, por tanto, no ser medidas. Esta autoabsorción puede alterar la precisión del análisis cuantitativo, puesto que, en ciertos casos, se pueden necesitar los valores de todas las líneas para calcular la concentración de uno de los elementos de la muestra objeto de análisis. De este modo, en una realización de la invención, las concentraciones de elemento puro de las disoluciones utilizadas para realizar la base de datos son inferiores a un valor predeterminado, preferentemente el 0,5 % en porcentaje másico, en orden a evitar una autoabsorción de las líneas que alteraría la precisión del análisis cuantitativo.

Cuando se efectúan las medidas sobre el espectro de la muestra objeto de análisis, puede ocurrir que el aparato de detección se sature. En este caso, todas las líneas que tienen una intensidad real superior al umbral de saturación son medidas con una intensidad igual a este umbral de saturación. Esto puede alterar el análisis cuantitativo, puesto que se dispone de medidas falseadas para ciertas líneas. Para subsanar este inconveniente, en una realización de la invención, cuando la intensidad de al menos una línea del espectro de emisión de la muestra ha alcanzado el umbral de saturación del aparato de detección, se restablece la intensidad real de esta línea en función de las intensidades de las demás líneas pertenecientes al mismo elemento y en función de coeficientes intra-elemento previamente calculados a partir de la base de datos. Un coeficiente intra-elemento es el equivalente del coeficiente inter-elementos, pero para un único elemento. Corresponde a la relación de intensidades de dos líneas de un mismo elemento, representada mediante la fórmula: $\text{coeficiente}_i(\alpha/\beta) = \frac{I_i(\alpha)}{I_i(\beta)}$, donde $I_i(\alpha)$ e $I_i(\beta)$ son las respectivas intensidades de las líneas α y β en el elemento i .

En un espectro de emisión de una muestra, pueden aparecer dos tipos de líneas: líneas de emisión atómicas, que corresponden a átomos en un estado excitado, y líneas de emisión iónicas, que corresponden a iones en un estado excitado. Las líneas atómicas son aquellas que presentan el mayor tiempo de vida y la mayor estabilidad a lo largo del tiempo, lo cual permite analizarlas durante un tiempo más largo. De este modo, de acuerdo con una realización de la invención, las líneas de emisión de la muestra que se tienen en cuenta son preferiblemente las líneas de emisión atómicas.

Con objeto de efectuar los mejores análisis posibles, bien sea para el establecimiento de la base de datos, o bien para el análisis de la muestra propiamente dicha, es necesario utilizar aparatos de detección que cubran la gama espectral más amplia posible, con el fin de medir el mayor número posible de líneas. A tal efecto, en una realización de la invención, los análisis por espectroscopia de emisión óptica se efectúan con el concurso de espectrómetros que permiten explorar simultáneamente una gama espectral que oscila al menos entre 200 y 1000 nm.

Pero, para detectar las líneas de emisión presentes en el espectro de la muestra objeto de análisis, también se pueden utilizar otros tipos de aparatos de detección. Estos aparatos, en su mayoría, tienen un comportamiento que varía en función de la longitud de onda a todo lo ancho del espectro. Es menester por tanto, en el análisis, tener en cuenta este comportamiento. Para este propósito, en una realización de la invención, se determina, con el concurso de aparatos tales como lámparas de calibración, una función de aparato K que representa la influencia del aparato de detección sobre la medida de las intensidades de las líneas en función de la longitud de onda de estas líneas. Las lámparas de calibración son aparatos que envían una cantidad conocida de fotones en función de la longitud de onda a la que se someten. De este modo, comparando las cantidades de fotones medidas por el aparato de detección con las cantidades conocidas, se puede determinar la influencia del aparato sobre las medidas, en función de las longitudes de onda. En la misma realización, una vez efectuadas las medidas mediante un aparato dado, se multiplica las intensidades de las diferentes líneas de emisión por un factor de compensación dependiente de esta función de aparato K .

En una realización, el aparato de detección utilizado es tal que su función de aparato K es una constante. En este caso, el factor de compensación es igual a 1 para todas las líneas.

En el caso en que dos aparatos tienen la misma función de aparato K , se puede utilizar directamente la base de datos, sin tener en cuenta esta función K , puesto que la influencia de los aparatos sobre las medidas es la misma y, por tanto, no tiene efecto alguno sobre los cálculos de relación de intensidad o de coeficiente inter-elementos.

Las diferentes líneas de emisión presentes en un espectro tienen niveles de energía diferentes, correspondientes a intensidades más o menos elevadas. Las líneas que tienen una intensidad baja, llamadas líneas poco sensibles, son más difíciles de medir a una concentración dada y, por ello, puede ser útil llevar a cabo una adquisición por espacio

de tiempo relativamente importante, por ejemplo 10 segundos, mientras que, para las líneas que tienen una elevada intensidad, llamadas líneas sensibles, basta con 1 segundo. De este modo, en una realización, el análisis se efectúa mediante un aparato de detección que tiene tiempos de adquisición variables y regulables. Esto permite escoger tiempos tales que se detecte al menos una gran parte de las líneas de emisión, cualquiera que sea su sensibilidad.

5 Asimismo, se pueden requerir diferencias de tiempos de adquisición para determinar coeficientes intra e inter-elementos.

Cuando se utiliza un tiempo de adquisición considerable, las intensidades de las líneas sensibles van a alcanzar el umbral de saturación del aparato. Esto no causa perturbación cuando se miden las intensidades de las líneas poco sensibles. Por el contrario, cuando se quiere calcular, por ejemplo, un coeficiente intra-elemento, hay que procurar

10 que las dos líneas tomadas en cuenta en el coeficiente no se saturen. En una realización, según la medida efectuada, los ajustes de los tiempos de adquisición se efectúan de manera que ciertas intensidades no alcancen el umbral de saturación del aparato de detección.

Una vez efectuada la detección con tiempos de adquisición variables, por supuesto hay que reducir todos los resultados a una misma escala, con el fin de poder establecer comparaciones y de poder utilizar la base de datos. A tal efecto, en una realización, y especialmente en el caso del análisis cuantitativo, se normalizan las intensidades de las líneas de emisión dividiéndolas por factores dependientes de los tiempos de adquisición utilizados. Por ejemplo, se puede considerar que el tiempo de referencia es un segundo. En este caso, todas las medidas efectuadas con un tiempo de adquisición igual a P segundos se dividirán por un coeficiente de normalización igual a P.

15

Se ha indicado anteriormente que una de las etapas en el procedimiento de análisis de muestra consistía en determinar, a partir del espectro de emisión, los elementos presentes en la muestra objeto de análisis. Para ello, se utiliza la base de datos realizada específicamente para este análisis. Esta base de datos contiene, para cierto número de elementos puros, las longitudes de onda e intensidades de todas estas líneas. Ahora bien, con objeto de que la determinación sea lo más exacta posible, es útil tener una lista exhaustiva o prácticamente exhaustiva de los elementos presentes en la muestra. De este modo, partiendo de esta base, la determinación de los elementos se efectúa, en una realización de la invención, utilizando criterios de detección del tipo:

25

- la presencia, en el espectro de la muestra objeto de análisis, de más del X % de sus líneas de emisión en el espectro de la muestra objeto de análisis, valiendo X preferentemente 50, y/o
- la presencia, en el espectro de la muestra objeto de análisis, de al menos M líneas de entre las N líneas más intensas del elemento puro, valiendo M preferentemente 3, y valiendo N preferentemente entre 5 y 10.

30 El criterio elegido puede ser el mismo para todos los elementos de una muestra, o ser diferente según los elementos, o bien, aún, se puede considerar que hay presencia de un elemento en una muestra cuando se verifican los dos criterios citados en este punto.

Otras características y ventajas de la invención se irán poniendo de manifiesto con la descripción no limitativa de una de sus formas de realización, descripción esta que se efectúa con ayuda de la figura 1, que representa un dispositivo utilizado para efectuar un análisis cualitativo y cuantitativo según un procedimiento conforme a la invención.

35

Este dispositivo sirve para efectuar un análisis sobre una muestra que se encuentra en fase líquida. Esta muestra se encuentra dentro de un depósito 10. Es llevada, por bombeo peristáltico (12) al interior de un tubo 16. La parte superior del tubo está rodeada con una cubierta 14 que contiene gas nitrógeno que sirve para confinar el chorro como se describe en la solicitud internacional WO 2004/029598. La muestra desciende por el tubo 16 hasta alcanzar una zona de excitación 17. Esta zona corresponde al lugar del tubo donde incide un haz láser 18. Este haz láser 18 es reflejado por un espejo dicróico de sílice fundida 20 y pasa a través de una lente 22 de distancia focal f igual a 30 cm, en orden a llegar al tubo 16 con una incidencia inclinada de aproximadamente 15° con respecto a la horizontal. El haz láser 18 permite excitar la muestra que se encuentra en la zona 17, la cual, entonces, va a transformarse en plasma y emitir un espectro luminoso compuesto por líneas que tienen diferentes longitudes de onda. Este espectro va a pasar a través de dos lentes 22 y 24 de distancias focales respectivamente iguales a 30 cm y 10 cm. Este espectro se transmite a continuación, por intermedio de una fibra óptica 26, hacia un aparato de detección para proceder a la adquisición de las medidas.

40

45

Dependiendo de los elementos (cantidad, sensibilidad de las líneas) objeto de análisis, las disoluciones son recicladas por el sistema de chorro durante tiempos variables.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de análisis cualitativo y cuantitativo de todo tipo de muestra mono o multielemental por espectroscopia de emisión óptica con excitación por láser, utilizando una base de datos realizada sobre disoluciones acuosas monoelemento teniendo todas ellas la misma concentración de elemento puro, conteniendo esta base de datos, para cada elemento, las longitudes de onda de las líneas de emisión y sus respectivas intensidades, incluyendo el procedimiento las siguientes etapas:
 - se calculan, a partir de la base de datos, unos coeficientes inter-elementos entre todos los elementos de interés, es decir, susceptibles de encontrarse juntos en una muestra, correspondiendo un coeficiente inter-elementos a la relación entre las intensidades de dos líneas de dos elementos diferentes, estando tal coeficiente representado por la fórmula: $\text{coeficiente}_{(i,j)}(\alpha/\beta) = \frac{I_i(\alpha)}{I_j(\beta)}$, donde $I_i(\alpha)$ e $I_j(\beta)$ son las intensidades respectivas de la línea α en el elemento i y de la línea β en el elemento j , procediendo estas intensidades de la base de datos,
 - se efectúa un análisis de la muestra por espectroscopia de emisión óptica para determinar al menos una parte de las diferentes líneas de emisión presentes, así como sus intensidades,
 - se determinan, a partir del espectro de emisión, los elementos presentes en la muestra, y
 - se utilizan los coeficientes inter-elementos y las intensidades de las líneas detectadas para calcular de manera cuantitativa las respectivas concentraciones de los diferentes elementos identificados con anterioridad en el análisis cualitativo, consistiendo este cálculo en aplicar la siguiente fórmula:

$$c_1 + \sum_i \text{coeficiente}_{(1,i)}(\alpha_i/\beta_i) * \frac{I_i(\beta_i)}{I_1(\alpha_i)} * c_1 = 100$$
, en la que c_1 representa la concentración en porcentaje másico de un elemento de la muestra elegido como elemento de referencia, y los términos de la suma representan las concentraciones de los demás elementos de la muestra, expresadas en función de la concentración c_1 , de los coeficientes inter-elementos y de las intensidades J_i medidas en el transcurso del análisis de la muestra.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la muestra objeto de análisis está en fase líquida, sólida o gaseosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que las concentraciones de elemento puro de las disoluciones utilizadas para realizar la base de datos son inferiores a un valor predeterminado, preferentemente el 0,5 % en porcentaje másico, en orden a evitar una autoabsorción de las líneas que alteraría la precisión del análisis cuantitativo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, cuando la intensidad de al menos una línea del espectro de emisión de la muestra ha alcanzado el umbral de saturación del aparato de detección, se restablece la intensidad real de esta línea en función de las intensidades de las demás líneas pertenecientes al mismo elemento y en función de coeficientes intra-elemento previamente calculados a partir de la base de datos, correspondiendo un coeficiente intra-elemento a la relación de intensidades de dos líneas de un mismo elemento, representada mediante la fórmula: $\text{coeficiente}_i(\alpha/\beta) = \frac{I_i(\alpha)}{I_i(\beta)}$, donde $I_i(\alpha)$ e $I_i(\beta)$ son las respectivas intensidades de las líneas α y β en el elemento i .
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las líneas de emisión de la muestra que se tienen en cuenta son las líneas de emisión atómicas.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los análisis por espectroscopia de emisión óptica se efectúan con el concurso de espectrómetros que permiten explorar simultáneamente una gama espectral que oscila al menos entre 200 y 1000 nm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se determina, con el concurso de aparatos tales como lámparas de calibración, una función de aparato K que representa la influencia del aparato de detección sobre la medida de las intensidades de las líneas en función de la longitud de onda de estas líneas, y en el que se multiplica las intensidades de las diferentes líneas de emisión por un factor de compensación dependiente de esta función de aparato K .
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que, siendo la función de aparato K una constante, el factor de compensación es igual a 1 para todas las líneas.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el análisis se efectúa mediante un aparato de detección que tiene tiempos de adquisición variables y regulables, en orden a poder escoger tiempos tales que se detecte al menos una gran parte de las líneas de emisión, cualquiera que sea su sensibilidad.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que los ajustes de los tiempos de adquisición se efectúan de manera que ciertas intensidades de las líneas de emisión no alcancen el umbral de saturación del aparato de detección.
- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que, para efectuar el análisis cuantitativo, se normalizan las intensidades de las líneas de emisión dividiéndolas por factores dependientes de los tiempos de adquisición utilizados.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, para determinar los elementos presentes en la muestra objeto de análisis a partir del espectro de emisión, se utilizan criterios de detección del tipo:
- 10 - la presencia, en el espectro de la muestra objeto de análisis, de más del X % de sus líneas de emisión en el espectro de la muestra objeto de análisis, valiendo X preferentemente 50, y/o
- la presencia, en el espectro de la muestra objeto de análisis, de al menos M líneas de entre las N líneas más intensas del elemento puro, valiendo M preferentemente 3, y valiendo N preferentemente entre 5 y 10.

Figura 1

