

Efecto de matriz durante la determinación de elementos traza en el sistema Ca-Mg-Na por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado

Erick Reyes Suárez, Mario Pomares Alfonso* y Margarita Villanueva Tagle.**

Dpto. de Bioquímica, Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, Vía Blanca No. 804 y Carretera Central, Apartado Postal 4026, Ciudad de La Habana. e-mail:erick@icidca.edu.cu. *Laboratorio de Investigaciones en Química Analítica, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calle Zapata entre Calles G y Mazón, El Vedado, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, ** Dpto. de Química General, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calle L y San Lázaro, El Vedado, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 7 de febrero del 2001. Aceptado: 12 de octubre del 2001.

Palabras clave: efecto de matriz, Espectrometría de Emisión Atómica, determinación de elementos.
Key words: matrix effect, Atomic Emission Spectrometry, elemental determination.

RESUMEN. La Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado ocupa un lugar destacado entre las técnicas que actualmente se emplean en laboratorios nacionales e internacionales para el análisis de diversas muestras del medio ambiente. En particular constituye una técnica establecida para el análisis de aguas naturales debido, entre otras ventajas, a: fácil introducción en el plasma, tratamiento previo mínimo que no exige para muchos analitos un proceso de preconcentración, determinación de elementos mayoritarios y traza debido a los amplios intervalos de linealidad de las curvas de calibración, así como bajos límites de detección y adecuada precisión. Sin embargo, para ciertos tipos de aguas, la variabilidad entre muestras y relativa elevada concentración de los elementos Ca, Mg y Na introduce errores sistemáticos en la determinación. En este trabajo se realizó un estudio de la influencia del Ca, Mg y Na (0 a 2 000 mg · L⁻¹), y sus posibles combinaciones, sobre la intensidad de la señal de 10 analitos (Li, Cu, Zn, Ba, Fe, Cr, Co, Ni, Cd y Pb), los cuales tienen potencial total de excitación (PTE) variable en el intervalo 1,85 a 14,79 eV. La magnitud del efecto aumentó con el PTE del analito en presencia de calcio y magnesio. Sin embargo, para el sodio ocurre el efecto contrario. La aplicación de diseños experimentales factoriales 2ⁿ permitió la adecuada descripción y diagnóstico del efecto; así como el desarrollo de un procedimiento de corrección que aumenta la exactitud de los resultados hasta en un orden de magnitud según el elemento que se determina.

ABSTRACT. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) occupies an outstanding place among the techniques that are used for the analysis of environmental samples. In particular, it constitutes an established technique for analysis of natural waters. In this case, some advantages should be considered, for example: easy introduction in the plasma, minimal treatment of samples not requiring a previous concentration process for many analytes and different analysis purposes, determination of major and trace elements due to the wide linear concentration intervals of the calibration curves, as well as low detection limits and appropriate precision. However, in some kind of waters, the variability between samples and relative high concentration of major elements Ca, Mg and Na introduce systematic errors in the ICP-AES analysis. In this work. A study of the influence of the Ca, Mg and Na (0 to 2 000 mg · L⁻¹) and their possible combinations on the analytical intensity signal of 10 analytes (Li, Cu, Zn, Ba, Fe, Cr, Co, Ni, Cd and Pb) with a variable total potential excitation in the 1,85 - 14,79 eV interval was carried out. The calcium and magnesium matrix effect increased with the total potential excitation of elements, while these effects decreased for sodium matrix. The application of 2ⁿ factorial designs allowed appropriate description and diagnosis of the effect; as well as the implementation of a correction procedure, which improved the accuracy of the results until one order of magnitude depending on the determined element.

INTRODUCCION

Durante muchos años ha sido una tarea ardua y constante para los químicos analíticos el desarrollo de nuevos métodos o herramientas de análisis capaces de detectar concentraciones cada vez menores de los elementos en las muestras que se analizan. La aparición de la técnica del Plasma Inductivamente Acoplado como variante de la Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA-PIA) significó un gran paso de avance en la obtención de esos objetivos.

Entre las ventajas que proporciona esta técnica se encuentran: tratamiento previo mínimo que no exige para muchos analitos un proceso de preconcentración, determinación de elementos mayoritarios y traza debido a los amplios intervalos de linealidad de las curvas de calibración, así como bajos límites de detección y adecuada precisión. Sin embargo, en la actualidad siguen ocupando la atención de diversos grupos de investigadores los efectos interelementos o aquellos relacionados con la macro composición de las muestras, que se conocen como *efecto de matriz* (EM) y que se encuentran presentes en la EEA-PIA, aunque en menor medida que en otras fuentes de excitación. Estudios referidos al control medioambiental, y fundamentalmente al tratamiento de aguas, han demostrado que contenidos relativamente elevados y variables de Ca, Mg y Na

afectan sensiblemente la intensidad de la señal de emisión de los elementos que se determinan, siendo necesario el desarrollo de procedimientos de corrección o eliminación del efecto.¹⁻⁵

El objetivo del trabajo consistió en estudiar el EM producido por Ca, Mg y Na y sus posibles combinaciones, en la determinación de Li, Cu, Zn, Ba, Fe, Cr, Co, Ni, Cd y Pb en muestras de aguas por EEA-PIA. Se empleó un diseño experimental factorial 2³ para describir el EM producido por pares de macrocomponentes y un diseño 2³ para el estudio del efecto en presencia de los tres elementos mayoritarios simultáneamente. El polinomio obtenido con el diseño 2³ se utilizó para el procedimiento de corrección elaborado.

MATERIALES Y METODOS

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro secuencial, modelo Spectroflame (SPECTRO, Alemania), con antorcha semidesmontable, nebulizador neumático de flujo cruzado y cámara de nebulización tipo Scott (Tablas 1 y 2).

Para calcular el EM se define en este trabajo el concepto de Efecto de matriz Puro (EMP), el cual solo considera la variación en la intensidad de la señal de los analitos en presencia de la matriz, debida a cambios en los mecanismos de transporte, excitación, ionización, etc. y no a la presencia de interferencia espectral. El EMP se calcula según:

$$EMP = \left(\frac{I_{m+a} - I_m}{I_a - I_b} - 1 \right) \cdot 100 \quad (1)$$

donde:

I_{m+a} Intensidad de la señal del analito en presencia de la matriz.

I_m Intensidad de la señal que produce la matriz en ausencia del analito.

I_a Intensidad de la señal del analito sin matriz.

I_b Intensidad de la señal medida por el canal del analito en la disolución blanco 1 % (v/v) de HNO₃.

El estudio del EMP se realizó mediante un diseño experimental factorial completo 2ⁿ con dos niveles de variación considerando la interacción entre variables. En los sistemas binarios CaMg, MgNa y CaNa el polinomio toma la forma representada en la ecuación 2 mientras que para el sistema ternario CaMgNa se representa por la ecuación 3. Para cada analito se calculó como función respuesta el EMP usando el modelo del polinomio correspondiente a cada sistema:

Tabla 1. Condiciones de medición en el espectrómetro.

Parámetro	Magnitud
Potencia del plasma (kW)	1,25
Frecuencia (MHz)	27,1
Flujo de gas portador (L · min ⁻¹)	1,2
Flujo de gas del plasma (L · min ⁻¹)	16,8
Flujo de gas auxiliar (L · min ⁻¹)	1,2
Velocidad de introducción de la muestra (mL · min ⁻¹)	1
Tiempo de Integración (s)	5
Altura de observación (mm)	15

Tabla 2. Líneas espectrales usadas.

Elemento	λ (nm)	Pe	Pi (eV)	PTE
Li I	670,8	1,85	-	1,85
Cu I	324,7	3,82	-	3,82
Zn I	213,9	5,80	-	5,80
Ba II	455,4	2,72	5,21	7,93
Fe II	259,9	4,77	7,87	12,64
Cr II	267,7	6,18	6,76	12,94
Co II	228,6	5,84	7,86	13,70
Ni II	231,6	6,39	7,63	14,02
Cd II	226,5	5,47	8,99	14,46
Pb II	220,3	7,37	7,42	14,79

PTE Potencial total de excitación (Pe + Pi). I línea atómica. II línea iónica.
Pe Potencial de excitación. Pi Potencial de ionización.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_{12}X_1X_2 \quad (2)$$

donde:

Y representa el EMP.

X₁ y X₂ concentraciones de Ca, Mg o Na, en dependencia del sistema binario en cuestión.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (3)$$

Aquí la variable dependiente Y continúa siendo el EMP y las variables independientes X₁, X₂ y X₃ son las concentraciones de Ca, Mg y Na, respectivamente. En ambos casos los coeficientes A₁, A₂, A₃, A₁₂, A₁₃, A₂₃ y A₁₂₃ representan la contribución de cada uno de los factores, simples y de interacción, al EMP. El promedio de tres mediciones del EMP para cada punto de los diseños factoriales (muestras 1 a 4 en los diseños 2² y 1 a 8 en el 2³ de la Tabla 3), fueron usados para estimar los coeficientes de los respectivos polinomios. Todo el desarrollo del estudio se realizó para una concentración fija de los analitos igual a 5 mg L⁻¹.

Los coeficientes de todos los polinomios ajustados se determinaron con el programa Statgraphics

V. 2.1. Para verificar la significación de los coeficientes se aplicó un análisis de varianza de simple entrada (ANOVA) y para evaluar la adecuación del modelo matemático empleado al estudio del EMP se realizó una prueba de residuos.

El método de corrección propuesto está basado en el modelo matemático obtenido según la teoría de los diseños experimentales para el caso del diseño 2³. Para efectuar la corrección, primeramente, se determinaron las concentraciones de los macrocomponentes Ca, Mg y Na en cada muestra y se sustituyeron sus valores en el polinomio ajustado. De esta manera, se obtuvo el EM puro pronosticado por el modelo (EMP_{pol}). Posteriormente, se calculó por interpolación en la curva de calibra-

ción individual, la concentración de los elementos de interés en la muestra con influencia de la matriz (C_{m+a}) y la aparente producida por la matriz (C_m). Finalmente, se calculó la concentración corregida (C_c) del analito mediante:

$$C_c = \frac{C_{m+a} - C_m}{\frac{EMP_{pol}}{100} + 1} \quad (4)$$

La eficiencia del método de corrección se evaluó como el cambio en la exactitud del análisis para cada analito antes (E_a) y después (E_d) de la aplicación del método. Si $E_d < E_a$, hay un incremento en la exactitud del análisis y entonces, el método de corrección funciona apropiadamente.

La exactitud antes de la corrección se calcula por:

$$E_a = \left(\frac{C_s}{C_r} - 1 \right) \cdot 100 \quad (5)$$

donde:

C_s concentración sin corregir del analito en la muestra en presencia de la matriz.

C_r concentración real del analito introducida en esa muestra.

La exactitud después de la corrección es calculada según:

$$E_d = \left(\frac{C_c}{C_r} - 1 \right) \cdot 100 \quad (6)$$

donde:

C_c concentración corregida del analito en la muestra en presencia de la matriz.

El método se probó en cinco disoluciones sintéticas, tres de ellas con Ca, Mg y Na simultáneamente a concentraciones de 250, 500 y 1 500 mg · L⁻¹ respectivamente. Las otras dos disoluciones, una con 1 000 mg · L⁻¹ de calcio y la otra con 1 000 mg · L⁻¹ de calcio junto a 1 000 mg · L⁻¹ de magnesio.

Las disoluciones que contenían matriz (de la 2 a la 13 en Tabla 3) se prepararon dobles: una con 5 mg · L⁻¹ y la otra sin analitos. Se prepararon también cinco patrones multielementales a concentraciones de 0,5; 1; 5; 10 y 20 mg · L⁻¹. En todos los casos, se utilizaron reactivos de elevada pureza y se enrasó con la disolu-

ción blanco de 1 % (v/v) de HNO₃ calidad Suprapur (Merck).

RESULTADOS Y DISCUSION

Efecto de matriz puro en sistemas simples

La intensidad de la señal de los analitos disminuye en presencia de los tres macrocomponentes estudiados (Fig. 1), excepto en el caso del Li, para el cual aumenta, tomando valores de 20 ± 2 , 16 ± 5 y 37 ± 5 % en presencia de Ca, Mg y Na respectivamente.

Para un analito determinado la magnitud del efecto depende de la matriz y disminuye en el orden $Ca > Mg > Na$. Este comportamiento, también observado por otros autores,⁵ se aprecia en este trabajo, especialmente, para las líneas con mayor potencial total de excitación (Fig. 1). La línea de Li, de menor PTE, se comporta de diferente manera: el mayor efecto se obtiene en presencia del sodio.

En una matriz determinada la magnitud del efecto depende del analito. Para los elementos Cu, Zn, Ba, Fe Cr, Co y Ni, el EM producido por Ca y Mg aumenta con el PTE. Se observa una estrecha correlación entre el EM y el PTE de cada elemento, dado por el coeficiente de correlación $R^2 = 0,76$ para el caso del calcio. No ocurre lo mismo en presencia del magnesio, para el cual $R^2 = 0,14$. Resulta significativo que para los elementos Cd y Pb, con PTE superiores a 14,02 eV, la magnitud del efecto disminuye en presencia de ambas matrices.

El EMP del sodio muestra un comportamiento diferente al del calcio y el magnesio. En este caso, la relación entre EMP y PTE muestra una tendencia inversamente proporcional, es decir, la magnitud del efecto disminuye con el aumento del PTE. Por otra parte, el efecto sobre los elementos Cd y Pb es prácticamente no significativo (Fig. 1).

El comportamiento similar entre la magnitud del EMP y el PTE del analito para las matrices Ca y Mg, y la singular diferencia con el Na, pudiera explicarse por la existencia de dos mecanismos de interacción matriz-analito diferentes: uno que describe el comportamiento del sistema Na-analito y otro para los sistemas Ca-analito y Mg-analito. La disminución de la señal de los analitos en presencia de Ca y Mg ha sido explicada⁶ mediante la transferencia de energía por colisiones inelásticas entre los iones excitados de los analitos y en estado básico de la matriz, a través de la reacción:

Tabla 3. Concentración de los elementos mayoritarios en las disoluciones de ensayo.

Muestra	Concentración (mg · L ⁻¹)		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	0	0	0
2	2 000	0	0
3	0	2 000	0
4	2 000	2 000	0
5	0	0	2 000
6	2 000	0	2 000
7	0	2 000	2 000
8	2 000	2 000	2 000
9	1 000	0	0
10	1 000	0	1 000
11	250	250	250
12	500	500	500
13	1 500	1 500	1 500

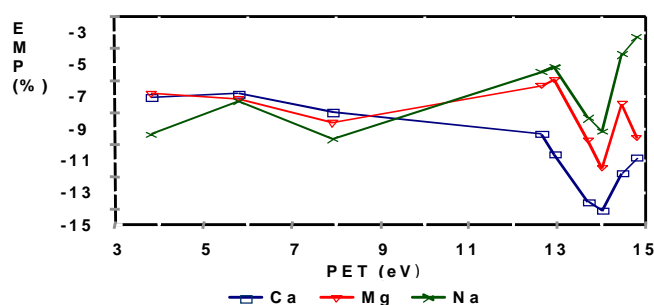
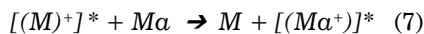


Fig. 1. Efecto de matriz en sistemas simples Ca, Mg y Na.



donde:

M átomo del analito en estado base.

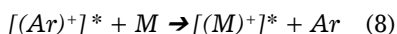
$[(M^+)]^*$ ión del analito excitado.

Ma átomo de Ca o Mg en estado base.

$[(Ma^+)]^*$ ión de Ca o Mg excitado.

La probabilidad de la transferencia aumenta cuando la diferencia entre los niveles de energía de las partículas que colisionan disminuye.⁷ Esto explica porqué el EMP es mayor para los analitos con PTE entre 12,5 y 13,5 eV, intervalo de energía correspondiente a conocidas líneas espectrales del Ca y Mg.⁸ Por otra parte, la atenuación del EMP sobre los elementos Cd y Pb, que se produce de forma aproximadamente similar para las tres matrices en estudio, puede interpretarse como una alteración en el mecanismo de interacción de la matriz con los analitos mencionado anteriormente, que tiene lugar cuando el PTE es mayor (> 14,02 eV).

El debilitamiento del efecto para PTE mayores a 14,02 eV, indica que la concentración de iones excitados de Cd y Pb es superior a la esperada. Este aumento relativo puede ser explicado por la coexistencia, junto al mecanismo de interacción matriz-analito, de otro que permite el aumento de la concentración de iones excitados de estos elementos: la conocida interacción argón-analito,⁹ representada por:



donde:

M átomo del analito en estado base.

$[(M^+)]^*$ ión del analito excitado.

Ar átomo de argón en estado base.

$[(Ar^+)]^*$ ión de argón excitado.

Los iones de argón transfieren energía a los átomos en estado base del analito mediante colisiones inelásticas. Como resultado de la colisión el ión de argón retorna a su estado base no ionizado, mientras que el átomo es ionizado y excitado. De esta manera, aumenta la población de iones excitados de Cd y Pb y,

consecuentemente, se atenúa la acción de la matriz. La transferencia de energía hacia los elementos Cd y Pb es más probable porque sus valores de PTE son más cercanos a los niveles de energía de los iones excitados del Ar (15,76 eV).

Efecto de matriz puro en sistemas complejos

Al igual que en el caso de las matrices simples, la intensidad de la señal de los analitos excepto el Li, disminuye en presencia de los cuatro sistemas complejos estudiados: CaMg, CaNa, MgNa y CaMgNa. La intensidad del Li, por el contrario, aumenta en todos los casos (Tabla 4).

Para un analito determinado la magnitud del efecto cambia según la mezcla de macrocomponentes y, con excepción del Li, Cu y Ba (líneas de menor PTE) se comporta como promedio en el orden: CaMgNa ~ CaMg > CaNa > MgNa (Tabla 4). Nótese que el comportamiento del Zn (línea atómica de mayor PTE) es similar al comportamiento de las líneas iónicas. Esto concuerda con el comportamiento descrito¹⁰ para las llamadas "líneas duras", en el que se agrupa la mayor parte de las líneas iónicas y las atómicas de mayor PTE. Para el Cu el efecto de las matrices complejas estudiadas es aproximadamente similar (~11 %).

Para las matrices complejas, el mayor efecto sobre el Li se produce también cuando el Na está presente en la mezcla, particularmente, con la mezcla CaMgNa cuyo efecto es casi el doble del correspondiente al sistema binario CaMg. Los resultados muestran cierta relación entre el Li y el Na. Es decir, tanto en el caso de las matrices simples, como en las matrices complejas, el mayor EMP sobre el analito Li se observa cuando está presente el Na solo o mezclado con Ca y(o) Mg. Para las líneas de mayor PTE, correspondientes a los analitos Fe, Cr, Co, Ni, Cd y Pb, el mayor EMP se observa en aquellos sistemas complejos donde está presente el Ca, resultado que confirma

lo observado para las matrices simples. De esta manera, se puede afirmar que la magnitud del EMP para los sistemas complejos queda definida por el Ca para los analitos de mayor PTE.

La tendencia observada anteriormente entre la magnitud del EMP simple de Ca y el PTE del analito (exceptuando la línea del Li), se mantiene para las mezclas CaMg ($R^2 = 0,66$) y CaMgNa ($R^2 = 0,60$) y en menor medida para la mezcla CaNa ($R^2 = 0,25$), en las cuales el Ca está presente (Tabla 4). En estos tres casos la magnitud del efecto aumenta con el aumento del PTE. Por otra parte, para la mezcla MgNa donde no está presente el Ca, la correlación entre ambas magnitudes desaparece. De esta manera, se concluye que la magnitud del EMP en los sistemas complejos estudiados y su dependencia con el PTE del analito la define en gran medida el calcio para las líneas de mayor PTE. Estos resultados confirman observaciones anteriores.⁶

Para los sistemas complejos (binarios y ternario) se continuó observando el mismo comportamiento de la relación entre el EMP y el PTE del analito alrededor del Ni y Co, atenuándose el efecto depresivo para los elementos Cd y Pb. Esto confirma la hipótesis planteada respecto a la coexistencia del mecanismo de interacción matriz-analito (ecuación 7) junto a la excitación Ar-analito (ecuación 8), pues se observó aproximadamente la misma regularidad para las cuatro diferentes combinaciones: CaMg, CaNa, MgNa y CaMgNa. No obstante, una confirmación definitiva de esta hipótesis debe ser soportada por los datos experimentales correspondientes, lo cual supera los objetivos de este trabajo.

Carácter aditivo del efecto de matriz puro

La aditividad (Ad) en matrices complejas se evalúa como el tanto por ciento que representa el efecto producido por la matriz binaria

Tabla 4. Efecto de matriz en sistemas complejos.

Matriz	Analitos										Valor medio*	R ² *
	Li	Cu	Zn	Ba	Fe	Cr	Co	Ni	Cd	Pb		
CaMg	26 ± 2	-10 ± 3	-14 ± 1	-14 ± 1	-15 ± 4	-16 ± 3	-21 ± 1	-23 ± 1	-19 ± 1	-17 ± 2	-17	0,66
CaNa	44 ± 4	-11 ± 3	-9 ± 1	-12 ± 3	-13 ± 3	-13 ± 2	-16 ± 2	-17 ± 1	-13 ± 1	-10 ± 3	-13	0,26
MgNa	45 ± 4	-11 ± 3	-10 ± 1	-12 ± 2	-8 ± 3	-8 ± 3	-13 ± 2	-15 ± 2	-10 ± 1	-8 ± 2	-11	0,000 6
CaMgNa	51 ± 2	-12 ± 2	-13 ± 4	-15 ± 3	-16 ± 2	-16 ± 2	-20 ± 1	-22 ± 1	-19 ± 2	-15 ± 2	-16	0,60

* Se calculó sin incluir al Li.

(CaMg, CaNa y MgNa) o ternaria (CaMgNa) en la disolución en estudio, respecto a la suma de los efectos producidos por estos macrocomponentes de forma individual en disoluciones diferentes.

En general, el efecto combinado en las matrices complejas es menor que la suma de los efectos individuales de las correspondientes matrices simples (Tabla 5), es decir, en la mezcla se observa un efecto sinérgico entre sus componentes que conduce a una atenuación del efecto respecto a las matrices simples.

La aditividad del efecto muestra una tendencia a disminuir como promedio para todos los analitos en el orden: CaMg > CaNa > MgNa > CaMgNa y resulta particularmente elevada en la matriz CaMg, donde alcanza valores superiores al 85 % para los analitos con PTE $\geq 5,80$ eV y un valor promedio para todos los analitos del 88 %. Es, por tanto, en esta matriz donde la atenuación del efecto de la mezcla respecto a los componentes individuales es menor, es decir, el efecto sinérgico entre el Ca y el Mg es menor que para las otras combinaciones. Además, para algunos analitos la aditividad del efecto en esta mezcla es prácticamente 100 %. En la matriz CaMg se observa también significativa correlación ($R^2 = 0,70$) entre la aditividad y el PTE del analito (exceptuando el Zn). Al agregar Na a dicha mezcla (formación del sistema ternario) o reemplazar el Ca o Mg por el Na (formación de un nuevo sistema binario) la correlación disminuye significativamente y desaparece totalmente para la mezcla MgNa. A partir de estos resultados puede afirmarse que el Ca no solo define la magnitud del efecto y su dependencia con el valor del PTE del analito, sino también, la magnitud de la aditividad y su dependencia con el PTE.

Utilidad de los diseños experimentales factoriales para la descripción del EMP en sistemas complejos

Se determinaron los coeficientes de los polinomios y su significación para todos los analitos en los cuatro sistemas estudiados. Los gráficos de residuos demostraron la adecuación del modelo matemático seleccionado que relaciona el EMP del analito con la concentración de los componentes de la matriz. Para todos los analitos y matrices estudiadas se observó un comportamiento aleatorio de los residuos similar al mostrado, a manera de ejemplo, para el Pb en el sistema CaMgNa (Fig. 2).

Tabla 5. Aditividad del efecto de matriz puro.

Analito	PTE (eV)	Aditividad (%)			
		CaMg	CaNa	MgNa	CaMgNa
Li	1,85	78	78	86	71
Cu	3,82	76	66	66	53
Zn	5,80	102	67	68	61
Ba	7,93	86	71	66	56
Fe	12,64	95	86	68	77
Cr	12,94	99	81	75	73
Co	13,70	89	72	71	64
Ni	14,02	89	71	71	63
Cd	14,46	98	80	89	80
Pb	14,79	87	73	64	66
Valor medio		88*	74	72	66
R^2		0,70*	0,14	0,006	0,20

* Se excluyó el Zn.

En el diseño 2^3 todos los coeficientes relacionados con la contribución de las variables simples al valor del EMP resultaron significativos con la excepción del coeficiente A_3 para el Pb, el cual fue excluido del polinomio correspondiente. El signo negativo de estos coeficientes para todos los analitos, excepto el Li, indica que el modelo se ajusta a la rea-

lidad experimental, es decir, disminuye de la señal analítica en presencia de las tres matrices simples. Para el Li se observó congruencia entre los resultados del modelo y los experimentales dado por la similitud de signo de los efectos y los coeficientes, siendo en ambos casos positivo (Tabla 6). Para los analitos de mayor PTE (del Fe al Pb) el coeficiente A_1 , relacionado con la contribución del efecto individual producido por el Ca, es el de mayor valor modular. Para los de menor PTE no se presenta esta regularidad y particularmente en el Li, el coeficiente A_3 , relacionado con la contribución del efecto individual producido por el Na es considerablemente mayor.

El coeficiente A_0 representa el valor del EMP en el centro del diseño (concentración de cada macrocomponente igual a $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y

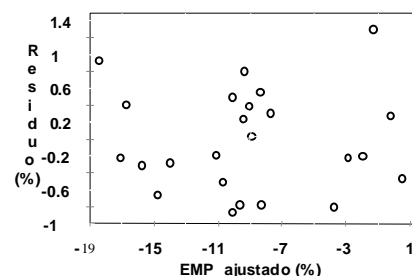


Fig. 2. Adecuación del modelo para Pb en el sistema complejo CaMgNa.

Tabla 6. Coeficientes del polinomio que relaciona el efecto de matriz con la concentración de los interferentes en el sistema CaMgNa.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_{12}	A_{13}	A_{23}	A_{123}
Li	29,87	5,45	4,87	14,38	-1,29	-2,08	ns	1,05
Cu	-8,43	-1,71	-1,63	-2,35	0,41	0,97	0,93	ns
Zn		-2,39	-2,56	-1,42	-0,14		1,07	ns
Ba		-2,37	-2,44	-2,26		1,01	1,27	-0,27
Fe	-9,12	-4,17	-2,26	-1,48	ns	ns	0,71	ns
Cr		-4,53	-2,26	-1,13	ns	0,74	0,68	ns
Co	-12,63	-4,93	-3,22	-1,65	ns	1,19	0,97	-0,35
Ni	-13,80	-4,99	-3,85	-1,70	ns		1,19	-0,31
Cd	-10,56	-5,00	-3,33	-1,04	ns		0,32	ns
Pb	-9,18	-3,94	-3,37	ns	ns	0,51	0,78	ns

ns Coeficiente estadísticamente no significativo.

es el único coeficiente cuyo valor coincide con la magnitud real del efecto. Por simple inspección de la figura 3 se observa la semejanza existente entre el comportamiento experimental de los efectos para las cuatro matrices combinadas y el pronosticado por el modelo para estos mismos sistemas. Para los analitos de mayor PTE la magnitud de A_o y su dependencia con el PTE queda definida por la presencia de Ca y para el caso del Li (línea de menor PTE) por la presencia de Na. También queda claramente definida la atenuación del efecto para los analitos Cd y Pb en todos los casos estudiados.

En el sistema ternario CaMgNa, la contribución de los efectos de interacción de las variables al valor del EMP se expresa mediante los coeficientes A_{12} , A_{13} , A_{23} , relacionados con la interacción por pares de elementos mayoritarios y A_{123} con la interacción triple. En general, se obtuvo buena concordancia en lo que a significación se refiere, entre los resultados para los coeficientes de interacción dobles en los sistemas binarios y su similar en el sistema ternario. Para la mayoría de los analitos, la adición de un nuevo macrocomponente al sistema binario (formación de un sistema ternario) no modifica la significación del efecto de interacción doble. Esto trae como consecuencia que en la expresión del polinomio ajustado (ecuaciones 2 y 3) sea necesario considerar los coeficientes de interacción dobles, alterando así la aditividad del efecto. Por esto, deben esperarse las mayores aditividades para los analitos cuyos coeficientes de interacción en un sistema determinado sean no significativos.

Para el sistema ternario el coeficiente A_{12} , relacionado con la interacción del par CaMg, resultó no significativo para los analitos Fe, Cr, Co,

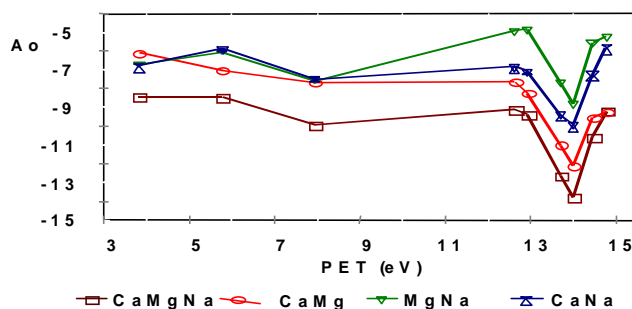


Fig. 3. Dependencia del coeficiente A_o con el PTE en sistemas complejos.

Ni, Cd y Pb (Tabla 6) y, coincidentemente en el sistema binario CaMg la mayor aditividad se alcanza para estos mismos analitos. Una excepción de este comportamiento lo constituye el Zn, para el cual la aditividad es también elevada (Tabla 5).

El coeficiente A_{13} (interacción del par CaNa en el sistema ternario) es no significativo solo para el Fe y, es de destacar cómo en el sistema binario CaNa la aditividad del efecto experimental para este elemento es superior (~ 86 %) a la del resto de los analitos estudiados. Además, en este sistema, para los analitos Pb, Cr y Cd se observan los menores valores del coeficiente A_{13} y correspondientemente los mayores de aditividad.

Para el coeficiente A_{23} , que representa la magnitud de la interacción MgNa, también existe una relación entre su significación o magnitud, y la aditividad del efecto para la matriz binaria correspondiente. Esto se manifiesta para los analitos: Li, con A_{23} no significativo y para el Cd, que tiene el coeficiente A_{23} de menor valor modular, en los cuales se observa mayor carácter aditivo del efecto de matriz en el sistema MgNa.

El análisis de la relación entre la significación o la magnitud de los coeficientes de interacción y la adi-

tividad del efecto en el caso del sistema ternario es más complicado. En este caso es necesario considerar todos los coeficientes de interacción presentes (ecuación 3) y su influencia sobre la aditividad. Según tabla 6, se debe esperar mayor aditividad del efecto para Fe, Pb, Cd y Cr por presentar, entre todos los analitos, el mayor número de coeficientes de interacción no significativos (2 ó 3 según el elemento). Experimentalmente se verifica esta predicción, pues para estos mismos analitos se alcanzan los mayores valores de aditividad en este sistema (Tabla 5), con la excepción del Li, que presenta una aditividad mayor a la del Pb, a pesar de tener un solo coeficiente de interacción no significativo. Estos resultados unidos a los anteriormente obtenidos confirman la utilidad del modelo empleado para la descripción del efecto en las matrices estudiadas.

Corrección del efecto de matriz

La exactitud en las determinaciones se incrementó como resultado de la aplicación del método de corrección (Tabla 7), lo que resultó particularmente notable para la matriz de mayor concentración (ver composición de las muestras 11, 12 y 13 en Tabla 3), donde los errores se reducen hasta aproximadamente 10 veces para algunos analitos.

Tabla 7. Resultados de la aplicación del método de corrección.

Muestra	Error de exactitud (%)																			
	Li		Cu		Zn		Ba		Fe		Cr		Co		Ni		Cd		Pb	
	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed	Ea	Ed
9	11,8	1,1	-5,8	-2,3	-6,4	-3,1	-5,7	-1,8	-5,0	-0,3	-6,8	-1,6	-9,1	-2,4	-8,6	-1,6	-9,6	-3,9	-3,3	-1,6
10	23,4	-8,4	-6,0	0,9	-5,8	0,1	-6,4	1,2	-7,0	-0,2	-7,8	-0,7	-10,3	-0,9	-11,4	-1,6	-9,9	-2,9	-4,6	-1,3
11	33,4	5,6	-9,4	-2,8	-6,4	0,5	-8,1	-0,7	-2,8	4,6	-1,8	6,0	-8,4	1,7	-9,2	2,0	-7,8	0,3	-2,0	4,7
12	33,2	11,8	-13,0	-8,4	-9,8	-5,4	-12,7	-8,1	-9,2	-4,5	-8,4	-3,5	-12,2	-5,5	-13,4	-6,2	-10,6	-5,4	-6,0	-2,5
13	37,5	-4,7	-16,6	-6,6	-14,2	-3,5	-19,1	-8,9	-17,0	-4,7	-16,4	-4,0	-18,8	-2,3	-20,0	-6,3	-16,8	-2,1	-10,6	4,1

El signo (-) del error antes (Ea) o después (Ed) de aplicado el método de corrección significa que la concentración calculada experimentalmente (sin o con corrección), es menor a la real.

CONCLUSIONES

Durante el estudio del EM en los sistemas simples se observa que la magnitud del efecto aumenta con el PTE del analito para los elementos mayoritarios calcio y magnesio. Sin embargo, para el sodio ocurre el efecto contrario. Este comportamiento sugiere la existencia de dos mecanismos de interacción matriz analito diferentes: uno para los elementos mayoritarios calcio y magnesio y otro para el sodio. La magnitud del efecto en las matrices complejas y su dependencia con el PTE es definida por el Ca para los analitos de mayor PTE; y por el Na para el elemento Li de menor PTE.

La aditividad del efecto en matrices complejas (binarias y ternaria) y su relación con el PTE del analito es definida por el calcio.

Se obtuvo estrecha correlación entre los resultados experimentales

y los calculados por los polinomios, lo cual indica la utilidad del diseño factorial 2^n para la descripción del EMP en sistemas simples y complejos.

El método de corrección, desarrollado a partir del polinomio obtenido experimentalmente para una matriz de tres elementos mayoritarios, aumenta la exactitud del análisis a valores menores al 10 % en todos los casos, incluyendo las matrices simples, dobles y triples.

BIBLIOGRAFIA

1. 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.
2. Villanueva Tagle M., Pomares Alfonso M., Catasús Portuondo M., Díaz J., **Química Analítica de España**, **19**, 283, 2000.

3. Villanueva Tagle M., Catasús Portuondo M., Salin E. and Pomares Alfonso M. **J. Anal. At. Spectrom.**, **15**, 877, 2000.
4. De Boer, J.L.M. and Velterop, M., **Fresenius 'Z. Anal. Chem.**, **356**, 362, 1996
5. Maessen F.J.M. J., Balke J., de Boer J.L.M. **Spectrochim. Acta, Part. B**, **37**, 517, 1982.
6. Pomares M., Kariakin A.V., Starchinova N.P., Beliaev I. **Zh. Anal. Chim.**, **44**, 251, 1989.
7. Massey H.S.W, Burhop E.H.S. *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Clarendon Press, Oxford.Meus, 1952.
8. Boumans P.W.J.M. Tabla de coincidencia de líneas en Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo, Pergamon Press, Inglaterra, 1981.
9. Boumans P.W.J.M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2*, John Wiley & Sons, Amsterdam, 1987.
10. Blades M.W., Horlick G., **Spectrochim. Acta**, **36B**, 881, 1987.



RESULTADOS NOVEDOSOS DEL TRABAJO CIENTIFICO
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

INFLUENCIA DEL MEDIO AMBIENTE EN LA PATOLOGIA DE LOS MONUMENTOS DE ELEVADO VALOR HISTÓRICO CONSTRUIDOS CON MATERIALES PETREOS

Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría"

El medio ambiente no solo afecta al hombre y al resto de las especies vivas, sino también, al patrimonio mueble e inmueble que se encuentra sometido bajo su acción. La degradación de los materiales en la atmósfera es un problema muy complejo y amplio y la gran mayoría de ellos resulta vulnerable a su ataque. Metales, materiales orgánicos e inorgánicos, naturales y creados por el hombre, están sujetos a la acción destructora de la contaminación atmosférica y demás factores medioambientales. La corrosión, meteorización y otros procesos de degradación han sido observados durante siglos en las edificaciones y monumentos.

El análisis de la incidencia del medio ambiente en el patrimonio de piedra del país resultaba insuficiente y limitado. Pocos estudios se llevan a cabo en esta importante temática. Las actividades de conservación se basan en experiencias foráneas, las que no tienen en cuenta las características de los materiales empleados y las del entorno donde se encuentra aplicado. No se le presta la atención debida a los mecanismos de alteración y los factores medioambientales que lo condicionan y aceleran. Se dirige la actuación fundamentalmente, hacia el inmueble.

Para abordar la situación planteada se estudió una muestra de los monumentos de piedra con grado de protección I y II, con la finalidad de determinar la incidencia que tiene el medio ambiente en la patología de tan importante acervo cultural. Para el estudio se estableció una zonificación medioambiental del Centro Histórico de La Habana y se caracterizaron las patologías inventariadas en los monumentos a partir de un análisis de los microambientes que rodeaban cada una de las fachadas estudiadas. La secuencia seguida en la investigación constituye un aspecto muy novedoso y de gran interés para los investigadores relacionados con este campo y ofrece además una metodología para el diagnóstico, que ha sido aplicada en los estudios a monumentos del patrimonio mundial tales como la Fortaleza de San Carlos de la Cabaña y el Castillo de los Tres Santos Reyes del Morro en la Ciudad de La Habana.