

Aplicación de la calibración multivariada a la corrección del efecto matriz combinado en la espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado.

Margarita Villanueva Tagle*, Yoani Hernandez Duguet**, Miguel Catasús Portuondo**.

* Departamento de Química General, Facultad de Química, Universidad de La Habana.
Zapata y G s/n, Vedado, Ciudad de La Habana. CP:
Telf. 702351, FAX: 333502
e-mail: villa@fq.uh.cu

** Laboratorio de Investigaciones en Química Analítica, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.

Recibido: 9 de mayo de 2001

Aceptado: 21 de febrero de 2002

Palabras clave: efecto de matriz, calibración multivariada de mínimos cuadrados ordinarios, Espectrometría de Emisión con plasma inductivamente acoplado.

Key words: Matrix effect, Ordinary Least Squares multivariate calibration (OLS), Inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES).

RESUMEN: La Espectrometría de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-PIA) es una de las técnicas analíticas que reúne las características necesarias para el análisis de aguas naturales. La concentración de los elementos mayoritarios presentes en estas aguas varía en amplios intervalos, de acuerdo con su procedencia. Estas variaciones pueden producir interferencias espectrales y (o) efecto de matriz, que deterioran la calidad de las determinaciones de los elementos que se encuentran a nivel de trazas. Por otra parte, la modelación matemática ha sido utilizada como método de corrección de estos efectos interelementos a través de diseños experimentales factoriales y la calibración multivariada. Esta última ha estado dirigida fundamentalmente, hacia la corrección de interferencias espectrales. No obstante, en otros métodos ópticos de análisis se ha comprobado su eficiencia para la corrección del efecto de matriz. Teniendo en cuenta las posibilidades de dichas herramientas matemáticas y el problema del análisis de muestras con elevadas concentraciones relativas de Ca y Mg, se realizó un estudio de la aplicación de la calibración multivariada como método para corregir el efecto de matriz combinado producido por estos macrocomponentes en EEA-PIA en la determinación de 10 elementos traza. Se utilizó la técnica de calibración multivariada de Mínimos Cuadrados Ordinarios (MCO). Con esta técnica se probaron los enfoques clásico e inverso para dos series de datos de señales y concentraciones de cada analito, una con corrección de fondo espectral y la otra sin la corrección correspondiente. Se tomó como criterio de comparación el error cuadrático medio de predicción (ECMP). De acuerdo con los resultados se concluye que la calibración multivariada es capaz de ofrecer una solución satisfactoria como método para la corrección del efecto de matriz combinado en EEA-PIA. Esta además es capaz de corregir las alteraciones en la concentración predicha que resultan de la combinación de efectos de matriz e interferencias espectrales en determinado grado. La posibilidad de correcciones convenientes con

sólo cuatro disoluciones de referencia en el conjunto de calibración permite su uso como respuesta al análisis de rutina de aquellas muestras que requieran, dada su composición, eliminar la influencia de los cambios de composición de los componentes mayoritarios

ABSTRACT: Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) has proved to be an excellent tool for simultaneous multi-element determinations in natural waters. In these samples, the matrix elements have a variable and relatively high concentration depending on their origin. These variations could produce spectral interferences and (or) matrix effects that affect the accuracy of the determination of trace elements. On the other hand, mathematics modelation have used as correction methods for these

inter-element effects factorial designs and multivariate calibration. The latter was fundamentally directed to the correction of spectral interference. However, in other optical methods of analysis its efficiency for the correction of matrix effects has been proven. Due to the possibilities of these mathematical tools and the problem caused by the analysis of samples with high relative contents of Ca and Mg, a study of multivariate calibration application for the correction of combined matrix effects produced by these major components in the ICP-AES determination of 10 trace elements was undertaken. The multivariate calibration technique of Ordinary Least Squares (OLS) was used. With this technique, the classic and inverse process was applied for two series of signal and concentration data, one of them with background corrections and the other one without it. The standard error of prediction (RMSEP) was used to evaluate the method's performance. According to our results, the multivariate calibration is a satisfactory solution as a correction method of combined matrix effects in ICP-AES. It is also capable of correcting errors in the predicted concentration due to the combination of matrix effects and spectral interference in a certain degree. The application of these methods could lead to considerable improvements in accuracy with only four reference solutions for the calibration curve in routine analysis for samples which is necessary eliminated the influence of the change of the major elements contents.

INTRODUCCIÓN

Durante la década de los años sesenta se desarrolló la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-PIA). A esta fuente de excitación se le reconocieron ventajas importantes con respecto a las tradicionales que hasta ese momento eran utilizadas en la Espectroscopia Atómica, razón por la que se ha convertido en los últimos tiempos en el método analítico multielemental más difundido.

Una de las aplicaciones más importantes de esta técnica es el análisis de aguas en los estudios del medio ambiente. La concentración de los elementos mayoritarios presentes en las aguas naturales varía en amplios intervalos, de acuerdo con su procedencia. Estas variaciones, unidas a las concentraciones a las cuales se encuentran presentes dichos elementos, pueden producir interferencias espectrales y (o) efecto de matriz (EM), que atentan contra la calidad de las determinaciones.

Desafortunadamente, el conocimiento de los mecanismos de excitación, y especialmente, las causas que producen el efecto de matriz, no se ha desarrollado tan rápidamente como el incremento de las aplicaciones del PIA, lo que implica que los estudios realizados para la caracterización del fenómeno y sus métodos de corrección se realicen sobre bases empíricas.

Se conocen estudios sobre el efecto de matriz producido por elementos individuales y con menos frecuencia, del efecto de matriz combinado de varios elementos presentes simul-

táneamente en el plasma.¹⁻⁵ La corrección de este efecto ha sido tratada a través de la simulación de la composición de muestras en disoluciones de referencia, la adición de estándar, el empleo de elementos de referencia internos, etcétera. Estas soluciones no son eficientes para un análisis multielemental por su grado de particularidad respecto a las condiciones específicas para cada analito.

Ha sido utilizada también la modelación matemática con ayuda de diseños de experimentos factoriales^{6,7} y la calibración multivariada. Esta última dirigida fundamentalmente hacia la corrección de interferencias espectrales. No obstante, en otros métodos ópticos de análisis se ha comprobado su eficiencia para la corrección del efecto de matriz.⁸⁻¹¹

Teniendo en cuenta las posibilidades de dichas herramientas matemáticas y el problema del análisis de muestras con elevadas concentraciones relativas de Ca y Mg, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la efectividad de la calibración multivariada para la corrección del efecto de matriz combinado inducido por Ca y Mg como elementos mayoritarios en muestras de aguas naturales, mediante la comparación dentro de esta de los enfoques clásico e inverso y diferentes modelos de regresión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para analizar la efectividad de la calibración multivariada en la corrección del efecto matriz se escogieron 10 elementos como analitos (Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de onda, potenciales de excitación de las líneas analíticas y potenciales de ionización de los elementos.

ELEMENTO	Potencial de excitación (eV).	Potencial de ionización (eV)	Potencial de excitación total (eV)
λ (nm)	(eV)	(eV)	(eV)
Fe II 259.9	4.77	7.87	12.64
Ni II 231.6	6.39	7.63	14.02
Cu I 324.7	3.82	-	3.82
Zn I 213.8	5.80	-	5.80
Al I 308.2	4.02	-	4.02
Mn II 257.6	4.81	7.42	12.23
Co II 228.6	5.84	7.86	13.70
Cd II 226.5	5.47	8.99	14.46
Pb II 220.3	7.37	7.41	14.78
Be II 313.0	3.95	9.32	13.27

I :Líneas atómicas. II :Líneas iónicas.

La matriz se preparó de Ca y Mg, en concentraciones desde 500 hasta 2 000 mg . L⁻¹. Se seleccionó este intervalo porque en trabajos anteriores fue verificado que en él existe efecto de matriz.^{12,13}

Fue preparada un total de 22 disoluciones de referencia, cada una de ellas con Ca, Mg y todos los analitos. Todas las disoluciones fueron preparadas gravimétricamente en

HNO₃ (Merck Suprapur) 1 % v/v, y enrasadas con agua bidestilada.

Las disoluciones de la 1 a la 16 pertenecen a la serie de calibración y las seis restantes a la serie de validación (Tabla 2). La serie de calibración fue preparada siguiendo un diseño de experimentos factorial 4². Todos los resultados pertenecen al promedio de dos series de cuatro réplicas. Las 22 disoluciones de refe-

rencia fueron medidas aleatoriamente. Para evaluar la capacidad del método seleccionado en la corrección del efecto de matriz, las 22 disoluciones fueron medidas con y sin corrección de fondo la cual se llevó a cabo por el método "off-peak".¹⁴ La localización espectral para la corrección de fondo fue seleccionada después de analizar la región de las líneas de los analitos mediante su barrido.

Tabla 2. Series de calibración y de validación para la corrección del efecto de matriz con la calibración multivariada.

Disoluciones	Ca	Mg (mg . L ⁻¹)	Analito
1	500	500	1
2	1 000	500	2.5
3	1 500	500	5
4	2 000	500	10
5	500	1 000	2.5
6	1 000	1 000	5
7	1 500	1 000	10
8	2 000	1 000	1
9	500	1 500	5
10	1 000	1 500	10
11	1 500	1 500	1
12	2 000	1 500	2.5
13	500	2 000	10
14	1 000	2 000	1
15	1 500	2 000	2.5
16	2 000	2 000	5
17	700	1 100	2
18	1 200	900	4
19	1 700	600	6
20	1 800	1 800	7
21	1 100	1 700	8
22	1 700	1 200	9

Se calculó el efecto de matriz (EM) mediante la siguiente expresión:

$$EM = \left\{ \left[\frac{C_m}{C_r} \right] - 1 \right\} \cdot 100 \quad (1)$$

donde:

C_m concentración del analito determinada en presencia de los interferentes.

C_r concentración real del analito.

El equipo utilizado para realizar las mediciones fue un espectrómetro con fuente de Plasma de Argón Acoplado Inductivamente modelo ICAP 9000 (Jarrell Ash), provisto de un sistema de introducción de la muestra del tipo Léger¹⁵ (Tabla 3).

Para realizar los cálculos se utilizó el programa CALIBRA,¹⁶ desarrollado en el Departamento de Matemática Aplicada de la Facultad de Matemáticas y Ciencias de la Computación de la Universidad de la Habana. Dicho programa incluye los métodos para determinar el modelo de regresión adecuado además de dar la posibilidad para realizar su validación y predicciones.

Para evaluar el ajuste del modelo se utilizó el criterio del error estándar de predicción (EEP), expresado como el porcentaje del EEP respecto a la concentración media en la serie de validación (ECMP).¹⁷

$$EEP = \left[\frac{\sum (C_{est} - C_{obs})^2}{I} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$ECMP = EEP \cdot 100 / \bar{c} \quad (3)$$

donde:

I número de disoluciones en la serie de validación.

C_{est} concentración predicha según el modelo.

C_{obs} concentración real en las disoluciones de validación.

\bar{c} media de los valores de la concentración en la serie de validación.

La función respuesta, según el modelo, adopta las expresiones siguientes:

$$C = \beta_0 + \beta_1 I_{Ca} + \beta_2 I_{Mg} + \beta_3 I_{anal}, \text{ para el enfoque inverso (4).}$$

$I = \beta_0 + \beta_1 c(Ca) + \beta_2 c(Mg) + \beta_3 c(anal)$, para el enfoque clásico (5).
 Los coeficientes de regresión β son obtenidos empíricamente.
 Con las disoluciones de calibración

se realizó un diseño de experimentos factorial 2^2 . Los niveles de variación de las variables Ca y Mg utilizados fueron los siguientes:

Variable	Nivel inferior	Nivel superior
$c(Ca)/mg \cdot L^{-1}$	500	2 000
$c(Mg)/mg \cdot L^{-1}$	500	2 000

El diseño se realizó con el sistema STATGRAPHICS V. 2.1. Para cada experimento de la matriz del diseño se determinó el EM experimental

mediante la expresión (1). La función que relaciona el efecto matriz con las concentraciones de los interferentes fue:

$$EM = \beta_0 + \beta_1 c(Ca) + \beta_2 c(Mg) + \beta_{12} c(Ca) c(Mg) \quad (6).$$

Tabla 3. Condiciones instrumentales para EEA-PIA.

Condición	Magnitud
Frecuencia (MHz)	27.12
Potencia (kW)	1.20
Flujo de gas portador (L/min)	0.80
Flujo de gas del plasma (L/min)	15
Flujo de gas auxiliar (L/min)	-
Velocidad de introducción de la muestra (mL/min)	1
Altura de observación (mm)	15
Antorcha	Tipo Fassel
Nebulizador	Légere*
Cámara de nebulización	Légere
Tiempo de integración (s)	2

Para realizar los cálculos se utilizó el programa CALIBRA,¹⁶ desarrollado en el Departamento de Matemática Aplicada de la Facultad de Matemáticas y Ciencias de la Computación de la Universidad de la Habana. Dicho programa incluye los métodos para determinar el modelo de regresión adecuado además de dar la posibilidad para realizar su validación y predicciones.

Para evaluar el ajuste del modelo se utilizó el criterio del error estándar de predicción (EEP), expresado como el

porcentaje del EEP respecto a la concentración media en la serie de validación (ECMP).¹⁷

$$EEP = \left[\frac{\sum (C_{est} - C_{obs})^2}{I} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$ECMP = EEP \cdot 100 / \bar{c} \quad (3)$$

donde:
 I número de disoluciones en la serie de validación.

c_{est} concentración predicha según el modelo.

c_{obs} concentración real en las disoluciones de validación.

\bar{c} media de los valores de la concentración en la serie de validación.

La función respuesta, según el modelo, adopta las expresiones siguientes:

$C = \beta_0 + \beta_1 I_{Ca} + \beta_2 I_{Mg} + \beta_3 I_{anal}$, para el enfoque inverso (4).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento del efecto de matriz en las dos series de datos iniciales

Como consecuencia de los efectos de los interferentes se obtuvieron desviaciones del valor de la concentración real para los datos sin y

con corrección de fondo, antes de haberse llevado a cabo la calibración multivariada (Tablas 4 y 5).

Tabla 4. Desviación del valor de la concentración real producido por los interferentes (para los datos sin corrección de fondo).

c(Analito) (mg/L)	c(Ca) (mg/L)	c(Mg) (mg/L)	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
			%									
6	1 700	600	-16	-8	26	-7	-11	6	-3	-10	-15	-3
8	1 100	1 700	-17	-8	50	-7	-12	3	-4	-8	-16	-5
4	1 200	900	-14	-5	87	-7	-9	11	6	-4	-6	12
7	1 800	1 800	-18	-12	59	-10	-14	3	-4	-15	-17	-4
2	700	1 100	-9	20	224	-3	-2	32	33	-10	-12	34
9	1 700	1 200	-19	-11	11	-10	-11	2	-3	-11	-15	-5
ECMP			19	10	61	9	12	6	6	14	16	7

Se puede observar que los errores de los datos sin corrección de fondo en general son mayores y disminuyen al efectuarse la operación. Como consecuencia de las tendencias de los efectos estudiados (interferencias espectrales y EM), se aprecian en

dichas tablas combinaciones de estos, que dan lugar a errores sistemáticos positivos o negativos, dependiendo de las concentraciones del analito y de los interferentes. Ejemplos de estos comportamientos son Fe, Pb y Cd. En los casos restantes, la ausencia de

interferencias espectrales de importancia provoca que sólo se observen desviaciones negativas con respecto al valor esperado determinadas por los efectos de la matriz (Be, Cu, Zn, Mn y Co).

Tabla 5. Desviación del valor de la concentración real producido por los interferentes (para los datos con corrección de fondo).

c(Analito) (mg/L)	c(Ca) (mg/L)	c(Mg) (mg/L)	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
			%									
6	1 700	600	-12	-5	29	-4	-7	2	-0.2	-8	-11	4
8	1 100	1 700	-13	-6	51	-4	-9	3	0	-8	-12	-4
4	1 200	900	-9	-3	86	-4	-6	11	9	-0.3	-3	5
7	1 800	1 800	-14	-9	57	-7	-11	2	-0.1	-11	-14	-6
2	700	1 100	-7	8	220	-2	-0.6	28	36	-1	-10	7
9	1 700	1 200	-14	-7	15	-6	-7	4	0.5	-9	-11	-4
ECMP			14	8	61	6	9	12	5	9	12	5

La excepción a las regularidades anteriores las presentan el Ni y el Al. En estos casos, el signo positivo de los errores indica que ambos se encuentran alterados por Interferencias espectrales, las cuales tienen carácter aditivo. El caso más complejo es el del Ni, en el que se verificó la presencia del EM inducido por ambos interferentes y el de una interferencia espectral por superposición

de la línea de Ca ($\lambda = 231,627 \text{ nm}$).¹⁸ Una situación similar se presenta con el Al. Esta regularidad, aunque no tan marcada como en el Ni, parece estar asociada a una línea de Ca ubicada en $\lambda = 308,155 \text{ nm}$, perteneciente a un triplete.¹⁸

La corrección de fondo en esos dos casos es poco efectiva porque la interferencia espectral que presentan es por solapamiento de líneas, y por lo

tanto, al restar la intensidad del fondo a la de la línea espectral a ambos lados del máximo, no se logra corregir esta. Esto demuestra que el método de corrección de interferencias espectrales es poco efectivo ante líneas superpuestas. Por lo tanto, después de efectuada la corrección de fondo para el Al y el Ni, el error observado es la combinación de las interferencias espectrales y el EM.

Selección del método estadístico adecuado

Como elemento de partida para la selección del tipo de regresión multivariada a emplear se calcularon las matrices de correlación para los datos de las señales. Para todos los analitos, estas demostraron que las variables no están correlacionadas, lo que lleva a la conclusión de que el

método de calibración multivariada adecuado es el de mínimos cuadrados ordinarios (MCO).¹⁹ Se presenta un ejemplo de este comportamiento para el Be (Tabla 6). Pruebas preliminares con el método de mínimos cuadrados parciales (MCP)²⁰ y regresión con componentes principales (RCP)²¹ comprobaron que estos métodos se reducen al MCO, obteniéndose los

mismos resultados. Esto es consecuencia de la matriz de datos utilizada para el estudio. En ella, la variación de forma independiente de las concentraciones de los analitos y de los elementos interferentes trae como consecuencia la ausencia de colinealidad entre las variables.

Tabla 6. Matriz de correlación de las señales para el Be.

Coeficientes de correlación.			
	Ca	Mg	Analito
Ca	1		
Mg	-0.076	1	
Analito	-0.019	0.013	1

datos con corrección de fondo

Comparación de los enfoques clásico e inverso

Como primera aproximación al problema estudiado, a partir del método seleccionado se estudió el comportamiento de los enfoques clásico e inverso en la capacidad

predictiva del MCO (sin considerar los términos correspondientes a las interacciones y los cuadráticos). Para ello, se realizó la comparación del ECMP en el conjunto de datos de validación, utilizando el conjunto de calibración completo. Se muestran los

resultados obtenidos para los datos sin corrección de fondo en la variante inversa (Tabla 7). Los errores de predicción para el enfoque clásico son algo mayores que los mostrados.

Tabla 7. Valores de los ECMP para la corrección del EM con el método de calibración multivariada MCO, para la serie de validación (calibración inversa, con 16 disoluciones de referencia).

c(Analito) (mg/L).	c(Ca) (mg/L).	c(Mg) (mg/L).	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
6	1 700	600	27	28	20	28	27	30	27	27	32	27
8	1 100	1 700	9	10	5	11	10	11	9	9	6	9
4	1 200	900	2.5	0	-5	0	0	0	0	7.5	12.5	7.5
7	1 800	1 800	-14	-14	-11	-14	-13	-14	-13	-16	-19	-14
2	700	1 100	5	0	-5	0	0	0	0	5	40	5
9	1 700	1 200	-22	-23	-22	-23	-22	-22	-22	-23	-24	-23
ECMP			19	20	17	21	19	21	19	20	23	20

datos sin corrección de fondo

Esto demuestra que para ambos enfoques los ECMP son elevados, incluso mayores al 20 %. Estos valores experimentan un ligero descenso al emplearse el enfoque inverso para el Ni.

En el caso de la calibración clásica, los valores de los ECMP para los datos sin corrección de fondo (Tabla 7) disminuyen notablemente al aplicarse esta (Tabla 8), llegando a ser menores al 5 %. Ello corrobora el

hecho de que al restarle la intensidad del fondo a la de la línea espectral, el error por causa del EM es menor y se corrige con el MCO. El Ni constituye la excepción por las causas ya señaladas.

Tabla 8. Valores de los ECMP para la corrección del EM con el método de calibración multivariada MCO, para la serie de validación (calibración clásica, con 16 disoluciones de referencia).

c(Analito) (mg/L)	c(Ca) (mg/L)	c(Mg) (mg/L)	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
6	1 700	600	2	-1	-25	1.3	-0.3	0.2	-4.3	-1.3	-2	-2
8	1 100	1 700	-1	0.2	10	2	-0.6	2	-0.1	-0.7	-1.5	-1.7
4	1 200	900	4	-0.2	-13	1	1	-0.5	-1.5	7	7	7
7	1 800	1 800	-2	-2	10	-0.6	-2.4	1.4	-0.9	-3	-3.3	-2.3
2	700	1 100	6	2	16	1	4.5	0	6.5	5.5	7.5	6.5
9	1 700	1 200	-2	-0.1	-0.6	-0.3	1	1.7	1.8	-1.3	-0.8	-0.8
ECMP			2	1	13	1	1.5	1.6	2.3	3	3	3

datos con corrección de fondo

Tabla 9. Valores de los ECMP para la corrección del EM con el método de calibración multivariada MCO, para la serie de validación (calibración inversa, con 16 disoluciones de referencia).

c(Analito) (mg/L)	c(Ca) (mg/L)	c(Mg) (mg/L)	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
6	1700	600	2	0.7	-2.3	1	0.7	0.5	0	-0.2	-0.2	-0.7
8	1100	1700	-0.7	-0.4	-1.4	2	-1	1	-2.4	-1.4	-2.4	-2.4
4	1200	900	4	0.2	-4.5	0.8	1	0.2	0	7	8	7
7	1800	1800	-0.7	-2.4	-1.6	-0.9	-2.1	-1.3	-3	-3	-3	-2.7
2	700	1100	3.5	0.5	5	2	3	4.5	4	4	5	5.5
9	1700	1200	-1.1	-0.1	-4	-0.6	1.2	0.1	1.2	-1.2	-0.6	-0.6
ECMP			1.7	1.2	3	1.3	1.5	1	2.1	3	3	3

datos con corrección de fondo

En la calibración inversa, los resultados son similares al caso anterior, esto es, los valores del ECMP para los datos con corrección de fondo (Tabla 9) son, en general, menores que los obtenidos para los datos sin ella.

Comparando las Tablas 8 y 9, se evidencia que a los datos con corrección de fondo le corresponden los mejores resultados, los que se revelan en ECMP inferiores, en sentido general. Para la inversa la disminución del error es marcada en el caso del Ni. De aquí puede entonces concluirse que cuando se emplea de la calibración multivariada

debe utilizarse la variante inversa y trabajarse con datos donde se haya efectuado la corrección del fondo espectral. La situación descrita da una medida de la incapacidad del MCO para modelar el efecto de matriz total, el cual sería la combinación de dos fenómenos (el EM y las interferencias espectrales) que pueden dar lugar a un efecto más complejo que el modelo empleado, ya que en este se han despreciado términos de interacción y cuadráticos. Ello pudiera ser la causa por la cual no es posible obtener buenos resultados en la predicción de las concentraciones en el conjunto de validación. De este análisis se

desprende que una vía posible para lograr mejores resultados en la corrección del efecto matriz total es la inclusión en el modelo de regresión de otros términos.

Términos de interacción y cuadráticos

De acuerdo con las conclusiones anteriores, se procedió a considerar, en la ecuación que describe el modelo, los términos de interacción y cuadráticos relacionados con los elementos interferentes, para la calibración inversa aplicada a los datos con corrección de fondo. Esto equivaldría a transformar la ecuación (4) en:

$$C = \beta_0 + \beta_1 I_{Ca} + \beta_2 I_{Mg} + \beta_3 I_{anal} + \beta_4 I_{Ca} I_{Mg} \quad (7).$$

$$C = \beta_0 + \beta_1 I_{Ca} + \beta_2 I_{Mg} + \beta_3 I_{anal} + \beta_4 I_{Ca}^2 \quad (8).$$

$$C = \beta_0 + \beta_1 I_{Ca} + \beta_2 I_{Mg} + \beta_3 I_{anal} + \beta_4 I_{Mg}^2 \quad (9).$$

Se presentan los resultados considerando el término de interacción correspondiente al Ca y al Mg simultáneamente (Tabla 10).

Tabla 10. Valores de los ECMP para la corrección del EM en la serie de validación (MCO, calibración inversa, con 16 disoluciones de referencia).

c(Analito) (mg/L)	c(Ca) (mg/L)	c(Mg) (mg/L)	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
6	1 700	600	0	-2	-7	-1	-2	-1	-3	-2	-2	-2
8	1 100	1 700	-1	-1	-2	2	-1	1	-3	-2	-3	-3
4	1 200	900	4	1	-3	1	2	1	1	8	9	9
7	1 800	1 800	-5	-11	-15	-8	-10	-7	-12	-10	-11	-8
2	700	1 100	12	18	32	15	20	16	22	17	20	17
9	1 700	1 200	-4	-5	-12	-4	-3	-3	-4	-5	-5	-4
ECMP			4	7	11	5	6	5	7	7	7	6

datos con corrección de fondo, modelo con término de interacción Ca-Mg

Los valores de los ECMP, en los tres modelos ensayados en lugar de disminuir aumentan, en algunos casos de manera considerable. De ellos tres, el término cuadrático del Mg es el que provoca los mayores desajustes y el que, en consecuencia, aumenta en mayor grado el error de predicción.

Los términos de interacción Ca-Mg y el cuadrático del Ca no deterioran

significativamente la calidad del modelo. (Comparar resultados correspondientes a las Tablas 9 y 10).

La situación antes descrita ocurre porque los términos adicionales incluidos en el modelo no describen correctamente el comportamiento del efecto observado, lo que puede ser una evidencia de que es necesario emplear aproximaciones no lineales.

Comparación de los resultados con 4, 8 y 16 disoluciones de referencia

Con el objetivo de investigar si con un menor número de disoluciones de referencia y por consiguiente, un consumo menor de reactivos y de tiempo requerido para el análisis, se puede llevar a cabo la CM de forma eficaz, fueron utilizadas series de calibración de 4 y 8 disoluciones de referencia.

Tabla 11. Valores del ECMP para las disoluciones de validación en la calibración multivariada, (MCO), realizada con 16, 8 y 4 disoluciones de referencia.

	Be			Fe			Ni			Cu		
	DISOLUCIONES DE REFERENCIA											
	16	8	4	16	8	4	16	8	4	16	8	4
CSCF	20	19	20	21	20	20	24	25	26	21	20	20
CCCF	2.2	6.2	11	1.1	6.2	10	13	17	18	1.2	6.9	10.5
ICCF	1.7	2.1	2.5	1.2	1.6	2.3	3.1	3	5.8	1.3	1.6	1.5
ISCF	19	19	19	20	20	20	17	17	18	21	21	20
	Zn			Al			Pb			Mn		
	DISOLUCIONES DE REFERENCIA											
	16	8	4	16	8	4	16	8	4	16	8	4
CSCF	20	31	20	20	20	21	20	20	21	21	20	20
CCCF	1.5	6.4	10	1.6	8.2	12	2.3	7.6	11	2.7	5.6	10
ICCF	1.5	2	2.4	1	1.4	1.7	2.1	2.4	3.5	2.7	2.8	3.3
ISCF	19	22	22	21	20	20	19	19	19	20	20	20

	Co			Cd		
	DISOLUCIONES DE REFERENCIA					
	16	8	4	16	8	4
CSCF	21	20	20	20	21	20
CCCF	3	5.7	10	2.7	6	10
ICCF	3	3.2	3.6	2.9	2.9	3.2
ISCF	23	20	20	20	19	20

Calibración MCO, enfoque clásico, datos sin corrección de fondo CSCF. Calibración MCO, enfoque clásico, datos con corrección de fondo CCCF. Calibración MCO, enfoque inverso, datos con corrección de fondo ICCF. Calibración MCO, enfoque inverso, datos sin corrección de fondo ISCF.

A modo de comparación, se muestran los valores del porcentaje de error de predicción relativo para todos los analitos y todas las variantes de CM utilizadas, empleando 16, 8 y 4 disoluciones de referencia en el conjunto de calibración (Tabla 11). De ella, se desprenden dos regularidades interesantes. En primer lugar, para los datos con corrección de fondo, se observa que la cali-

bración con el enfoque clásico es mucho menos robusta a la disminución del número disoluciones de referencia en el conjunto de calibración que la inversa. Con esta última, el intervalo de variación del ECMP es de 1 a 3 %. Sin embargo, para la clásica puede empeorarse hasta 10 veces. Los resultados de ambos enfoques en los datos sin corrección de fondo mantienen

prácticamente el mismo nivel de error independientemente del número de disoluciones de referencia utilizadas.

Se pueden apreciar los valores del cociente (R) entre el ECMP obtenido con la calibración univariada y el ECMP para la multivariada, con el método MCO, enfoque inverso, con 4 disoluciones de referencia (Tabla 12).

TABLA 12. Relación entre el ECMP correspondiente al error en la estimación de la concentración sin corregir el EM y el obtenido después de corregido el EM con la calibración multivariada (MCO), enfoque inverso, para las disoluciones de validación.

	Be	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Pb	Mn	Co	Cd
CSCF	0.97	0.49	2.35	0.44	0.60	0.29	0.29	0.69	0.82	0.35
CCCF	1.36	0.75	3.29	0.57	0.90	1.05	0.49	0.94	1.24	0.47
ICCF	5.72	3.3	10.45	4.00	3.79	7.23	1.54	2.82	3.44	1.53
ISCF	1.02	0.50	3.31	0.44	0.55	0.29	0.31	0.7	0.82	0.36

Los valores de R corroboran que para los datos sin corrección de fondo, las técnicas para modelos lineales de CM ensayadas no son eficientes. En el caso en que se utilizan los datos con corrección de fondo se obtienen mayores valores de R, especialmente para la calibración con enfoque inverso, lo que equivale a decir que al hacer uso de la CM, los errores disminuyen sensiblemente, inclusive cuando se utiliza un pequeño número de disoluciones de referencia en la serie de calibración. Esta posibilidad tiene una gran importancia práctica por cuanto permite hacer una corrección efectiva con menos disoluciones de referencia, facilitándose de esta forma las mediciones repetidas asociadas a los fenó-

menos de deriva en los instrumentos de ICP-AES.

Comparación de la CM con el diseño experimental como métodos de corrección del efecto matriz combinado

Una vez comprobada la efectividad de la técnica MCO para la corrección del EM, y de esta forma minimizar el error de exactitud en las determinaciones, se pasó a comparar este con la corrección realizada mediante la aplicación a los mismos datos de un diseño experimental factorial $2^{2,13}$ a través de los valores predichos y los intervalos de confianza de las concentraciones obtenidas por ambos métodos.

En el caso de la regresión múltiple

MCO se determinó el intervalo de confianza de la concentración predicha asociado al error de regresión directamente. Con el diseño experimental se calculó primero el intervalo de confianza del EM estimado con el error de la regresión, y a partir de los límites inferior y superior de este intervalo, se determinó la concentración correspondiente del analito en la muestra a través de la expresión (1).

Como comportamiento general se encontró que los valores medios predichos por la CM son más cercanos a los valores reales, estando estos en todos los casos dentro del intervalo de confianza. En los valores predichos mediante el diseño experimental se observa un error sistemático hacia valores superiores a

los esperados e intervalos de confianza menores que los calculados para la CM, no incluyendo estos como regla, el valor real. Esta tendencia se agudiza para el Ni en el

que aparecen desviaciones sensibles con respecto al valor real, lo que puede estar relacionado con limitaciones del modelo obtenido mediante el diseño experimental debido a la

complejidad que presenta este elemento como consecuencia de la superposición de la línea del Ca ya antes señalada.

TABLA 13. Resultados de la regresión con cuatro disoluciones de referencia para la calibración multivariada MCO, enfoque inverso, (datos con corrección de fondo) y el diseño experimental factorial 2^2 , para una de las disoluciones de la serie de validación ($c_r = 6 \text{ mg/L}$).

Elemento	Calibración multivariada			Diseño experimental factorial		
	Valor	Límite	Límite	Valor	Límite	Límite
	Medio	Superior	Inferior	Medio	Superior	Inferior
Fe	5.59	8.63	2.55	6.72	6.96	6.49
Ni	5.86	6.15	5.56	9.77	9.85	9.70
Cu	6.06	6.18	5.94	6.09	6.15	6.04
Zn	6.04	6.18	5.89	6.12	6.16	6.07
Al	6.03	6.16	5.9	7.3	7.41	7.19
Pb	6.00	6.18	5.82	6.71	6.78	6.64
Mn	5.99	6.12	5.85	6.21	6.28	6.15
Co	5.99	6.14	5.84	6.15	6.20	6.11
Cd	5.96	6.07	5.85	6.69	6.73	6.65
Be	6.11	6.26	5.97	6.26	6.34	6.18

Se ilustran ejemplos de las tendencias antes discutidas (Tabla 13). Los aspectos relacionados con esta comparación serán objeto de estudio en ulteriores investigaciones.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados se concluye que la calibración multivariada es capaz de ofrecer una solución satisfactoria como método para la corrección del efecto de matriz combinado en EEA-PIA. Además, es capaz de corregir las alteraciones en la concentración predicha que resultan de la combinación de efectos de matriz e interferencias espectrales en determinado grado. La posibilidad de correcciones convenientes con solo cuatro disoluciones de referencia en el conjunto de calibración permite su uso como respuesta al análisis de rutina en aquellas muestras que requieran, dada su composición, eliminar la influencia de los cambios de composición de los componentes mayoritarios.

BIBLIOGRAFIA

- Maessen FJM., Balke J., de Boer JLM. *Spectrochim Acta Part B*, **37**, 517, 1982.
- Pomares M., Kariakin A.V., Starchinova N.P., Beliaev Zh. *Anal Chim*, **44**, 251, 1989.
- Budic B. *J Anal At Spectrom*, **13**, 869, 1998.
- De Boer J.L.M., Velterop M. *Fresenius J Anal Chem*, **356**, 362, 1996.
- De Boer J.L.M., *et al.* *Fresenius J Anal. Chem*, **360**, 213, 1998.
- Geladi P., Kowalski B. *Anal Chim Acta*, **185**, 19, 1986.
- Andrew K.N., Worsfold P.J. *Analyst*, **119**, 1541, 1994.
- Ivaldi J.C., Tracy D., Barnard T. W., Slavin W. *Spectrochim Acta*, **7B**, 1361, 1992.
- Sadler D., Littlejohn D. *J Anal At Spectrom*, **11**, 1105, 1996.
- Torralba R., *et al.* *Spectrochim Acta*, **49B**, 893, 1994.
- Kellner R., Lendl B., Wells I., Worsfold P. *J Applied Spectrosc*, **51**, 83, 1997.
- Thompson S., Ramsey M. H. *Analyst*, **110**, 1413, 1985.
- Villanueva M. Análisis de aguas naturales por Espectroscopía Atómica Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad de la Habana, 2000.
- Montaser A., Golightly D.W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2da Ed., VCH Publishers, Inc., 1992.
- Légere G., Burgener P. *ICP Inf. Newsl*, **11**, 447, 1985.
- Linares G., Mederos M.V. "Sistema Calibra". *Rev Invest Oper*, **21**, 46, 2000.
- Ivaldi J.C., Barnard T.W. *Spectrochim Acta*, **48B**, 1273, 1993.
- Brenner I.B., Eldad H. *ICP Inf Newsl*, **12**, 243, 1986.
- Smith D. *Applied Regression Analysis*. La Habana: Ed. Pueblo y Educación, 1981: 243.
- Wold S., Martens H., Wold H. The Multivariate Calibration problem in Chemistry solved by the PLS method, Matrix Pencil, Ed. B. Kigstrom y A. Ruhe, Lecture notes, No. 973, 1983.
- Martens H., Naes T. *Multivariate Calibration*, p.97. J. Wiley, New York, 1989.