

MÉTODO MULTIVARIABLES PARA LA EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE
EMISIÓN . DESARROLLO Y APLICACIÓN DE ALGORITMOS

DIANA JOHANNA PADILLA RUEDA

Bucaramanga
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Escuela de Física
2005

MÉTODO MULTIVARIABLES PARA LA EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE
EMISIÓN . DESARROLLO Y APLICACIÓN DE ALGORITMOS

DIANA JOHANNA PADILLA RUEDA

Trabajo presentado como requisito
parcial para obtener el título de:
Maestría en Física

Director:
ORLANDO AYA RAMÍREZ
Dr. Rer. Nat.

Bucaramanga
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Escuela de Física
2005

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme estar aquí y ahora.

A mi familia; mis padres: Rafael y Nohema, por su respaldo y apoyo durante toda mi formación académica

Al Dr. Ret. Nat. Orlando Aya-Ramírez, por su ejemplo, dedicación y apoyo a lo largo de mi carrera

Al Candidato a Dr. Rafael Cabanzo Hernández, no hay palabras para expresar mi gratitud por su apoyo, amistad y confianza.

A mis compañeros del LEAM: Dr en Química Enrique Mejía, por sus valiosos consejos y colaboración, en la realización de este proyecto, por su sentido de grupo y calidades humanas.

Al Ing David Miranda, por su valiosa colaboración en el desarrollo del algoritmo.

A la Escuela de Física, estudiantes, amigos, profesores, secretarias, auxiliares, por la colaboración prestada a lo largo de este proceso.

A Eduardo Amorocho, por su apoyo y colaboración durante la fase de programación

A todos aquellos que de una u otra forma, hayan formado parte de este proyecto.

A mi familia, por un apoyo incondicional y una paciencia infinita.

TABLA DE CONTENIDO

	Pg
INTRODUCCIÓN	13
1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	16
1.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES.....	16
1.1.1. Análisis Cualitativo.....	17
1.1.2. Análisis Cuantitativo.....	18
1.1.3. Límite de Detección	18
1.2. TÉCNICA ICP-AES	20
2. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS	22
2.1. REGRESIÓN LINEAL	22
2.1.1. Regresión Lineal de Mínimos Cuadrados (MLS).....	22
2.1.2. Regresión Lineal en Términos Matriciales.....	25
2.1.3. Método Multivariable	29
2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS	33
2.2.1. Análisis univariable (AU) aplicado a señales espectroscópicas ..	33
2.2.2. Análisis multivariables	34
3. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS	42
3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL	42
3.1.1. Muestras de Calibración.....	43
3.1.2. Muestras de Validación	44
3.1.3. Parámetros de trabajo para ICP-AES.....	45
3.2. ANÁLISIS CON EL MÉTODO UNIVARIABLE.	46
3.3. ANÁLISIS CON MÉTODOS MULTIVARIABLES	47
3.3.1. Modelamiento de Espectros Unitarios	47
3.3.2. Análisis con el Método Univentana (MUV).....	63
3.3.3. Método Multiventana(MMM)	63
3.4. ANÁLISIS COMPARATIVO	66
4. CONCLUSIONES	77
4.1. RECOMENDACIONES	78

5. BIBLIOGRAFÍA	79
6. ANEXOS	82

TABLA DE FIGURAS

	pg
Fig. 1. Montaje instrumental para ICP-AES .	44
Fig. 2. Curva de Calibración Si 288.1 nm para ICP-AES	50
Fig. 3. Curva de calibración Ca 422.6 nm para ICP-AES	50
Fig. 4. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 6.69	54
Fig. 5. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 10.06	54
Fig. 6. Espectro ICP-AES de Patrón de Fe y V. Ventana 7.40	55
Fig. 7. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 13.12	55
Fig. 8. Comparación del Espectro Unitario ICP-AES de Mg modelado sin el blanco y sin incluir el Argón, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44	58
Fig. 9. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Mg, Modelado sin incluir el Ar con el blanco, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44	58
Fig. 10. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Mg, Modelado sin el blanco incluyendo el Ar, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg Ventana 6.44	59
Fig. 11. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Ar y Mg, modelados utilizando Espectro de blanco, con el espectro ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44	59
Fig. 12. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Mg y Ar, Modelados sin el blanco, con el espectro ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44	60
Fig. 13. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Na, modelado sin incluir el Ar y el blanco, con los espectros ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06	60
Fig. 14. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Na, modelado sin incluir el Ar y utilizando el blanco, con los espectros ICP-AES DE Na y Ar. Ventana 10.06	61
Fig. 15. Comparación del Espectro unitario ICP-AES del Na, modelado incluyendo el Ar y sin utilizar el blanco, con el espectro ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06	61

Fig. 16. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar modelados sin utilizar el blanco, con el espectro ICP-AES de Na. Ventana 10.06	62
Fig. 17. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar, modelados utilizando el blanco, con el espectros ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06	62
Fig. 18. Espectros experimentales ICP-AES de Ar, Fe y V. Ventana 7.40	64
Fig. 19. Comparación de los Espectros Unitarios de los Espectros Unitarios ICP-AES de Fe y V modelados sin incluir el Ar , con el espectro ICP-AES de Ar.	64
Fig. 20. Comparación del Espectro Unitario ICP-AES de Fe, Modelado incluyendo el Ar, con el espectro ICP-AES de Fe y Ar. Ventana 7.40	65
Fig. 21. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de V, Modelado incluyendo Ar, con el espectro ICP-AES de V y Ar. Ventana 7.40	65
Fig. 22. Espectros unitarios ICP-AES de Mg, Si y Ar. Ventana 4.80	67
Fig. 23. Espectros Unitarios ICP-AES de Al y Ar. Ventana 6.69	67
Fig. 24. Espectros ICP-AES de Ar, Ca y Sr. Ventana 7.22	68
Fig. 25. Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06	68

LISTA DE TABLAS

	pg
Tabla 1. Elementos seleccionados para análisis ICP-AES con su respectiva línea analítica y ventana espectral.	42
Tabla 2. Valores certificados de los patrones NIST utilizados para ICP-AES	45
Tabla 3. Condiciones de Operación ICP-AES	46
Tabla 4. Fase de validación. Modelo Univariable Análisis (UA) por ICP-AES del Carbón Standard NIST 1635	51
Tabla 5. Fase de validación. Modelo Univariable Análisis (UA) ICP-AES de Estándar NIST 1632b.	52
Tabla 6. Límites de Detección (L.D.) para el Método Univariable (UA) en la técnica ICP-AES	53
Tabla 7. Fase de Validación. Modelo Multivariable Univentana(MMU). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1635.	69
Tabla 8. Fase de Validación. Modelo Multivariable Univentana(MMU). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1632b	69
Tabla 9. Límites de Detección (L.D.) para el Método Univentana (MMU) en la Técnica ICP-AES.	70
Tabla 10. Factores de peso de los elementos en el Método Multiventanas para la Técnica ICP-AES.	70
Tabla 11. Fase de validación. Modelo Multivariables Multiventana(MMM). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1635	71
Tabla 12. Fase de validación. Modelo Multivariables Multiventana(MMM). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1632b	71
Tabla 13. Límites de Detección(L.D.) para el Método Multiventana(MMM) en la técnica ICP-AES	72
Tabla 14. Análisis comparativo de los resultados obtenidos aplicando los Métodos Univariable(UA), Univentana(MMU) y Multiventana(MMM) en el Standard NIST 1635 utilizando ICP-AES	74

Tabla 15. Análisis comparativo de los resultados obtenidos aplicando los Métodos Univariable, Univentana y Multiventana en el Standard NIST 1632b utilizando ICP-AES	75
Tabla 16. Comparación de los Límites de Detección (L.D.)(ppm) de los Métodos Univariable y Multivariabales para la técnica ICP-AES	76

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Diagrama de flujo del Método Multivariables	82
Anexo 2 Diagrama de flujo del Menú de Calibración	82
Anexo 3. Diagrama de flujo del Menú de validación.	83
Anexo 4. Diagrama de flujo Subrutinas generales	84
Anexo 5. Curva de calibración Mg 279.5 nm y 280.2 nm para ICP-AES	85
Anexo 6. Curva de calibración Cu 324.7 nm y 327.3 nm para ICP-AES	85
Anexo 7. Curva de calibración Ti 344.3 nm para ICP-AES	86
Anexo 8. Curva de calibración Mg 383.2 nm y 383.8 nm para ICP-AES	86
Anexo 9. Curva de calibración Al 394.4 nm y 396.1 nm para ICP-AES	87
Anexo 10. Curva de calibración Sr 421.5 nm para ICP-AES	87
Anexo 11. Curva de calibración Fe430.7 nm y 432.5 nm para ICP-AES	88
Anexo 12. Curva de calibración V 437.9 nm para ICP-AES	88
Anexo 13. Curva de calibración Ti 444.3 nm y 446.8 nm para ICP-AES	89
Anexo 14. Curva de calibración Ba 455.4 nm para ICP-AES	89
Anexo 15. Curva de calibración Cd 479.9 nm para ICP-AES	90
Anexo 16. Curva de calibración Zn 481.0 nm para ICP-AES	90
Anexo 17. Curva de calibración de Na 589.5 nm para ICP-AES	91
Anexo 18. Curva de calibración Li 670.6 nm para ICP-AES	91
Anexo 19. Curva de calibración de K 766.4 y 769.8 nm para ICP-AES	92
Anexo 20. Espectro unitario ICP-AES de Cu y Ar. Ventana 5.49	92
Anexo 21. Espectros Unitarios ICP-AES de Ti y Ar. Ventana 5.71	93
Anexo 22. Espectros Unitarios ICP-AES de Mg y Ar. Ventana 6.44	93
Anexo 23. Espectros unitarios ICP-AES de Fe, V y Ar. Ventana 7.40.	94
Anexo 24. Espectros unitarios ICP-AES Ti y Ar. Ventana 7.62	94
Anexo 25. Espectro Unitario ICP-AES de Ba y Ar. Ventana 7.82	95
Anexo 26. Espectro unitario ICP-AES de Cd,Zn y Ar. Ventana 8.20	95
Anexo 27. Espectro unitario ICP-AES de Li y Ar. Ventana 11.45	96
Anexo 28. Espectro Unitario ICP-AES de K y Ar. Ventana 13.12	96

Título: MÉTODO MULTIVARIABLES PARA LA EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE EMISIÓN. DESARROLLO Y APLICACIÓN DE ALGORITMOS*

AUTOR: Padilla Rueda Diana Johanna**

PALABRAS CLAVES:

Espectroscopía

ICP-AES

Plasma

Multivariabes

Quemometría

Descripción:

El objetivo general de este trabajo fue diseñar e implementar un Método Multivariabes, con base en procedimientos estadísticos, en este caso Regresión Lineal de Mínimos Cuadrados Ponderados (MLSP) para optimizar la calidad de los análisis cualitativos y cuantitativos hechos por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular, LEAM, de la Universidad Industrial de Santander, UIS, utilizando la Técnica de Espectroscopía de Emisión con plasma Generado por acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), ICP-AES.

El detector CCD utilizado limita la región espectral observada a un rango de 125 Å, a estos intervalos se les denomina Ventanas Espectrales en el Método, por lo tanto para tomar el rango espectral completo es necesario tomar aproximadamente 16 ventanas. Debido a esta limitación se implementaron 2 métodos: Método Multivariabes Univentana y Método Multivariabes Multiventana, cada uno de acuerdo a necesidades específicas del tipo de análisis desarrollado.

Los Métodos implementados se usan tanto en análisis cualitativo como cuantitativo en el LEAM. En este trabajo se presenta un estudio comparativo del análisis y tratamiento de datos espectrales con los Métodos univariabes previamente utilizados en el LEAM y con los Métodos Multivariabes implementados, para determinar y evaluar las características analíticas de cada uno de ellos, aplicados al estudio de carbones utilizando la Técnica ICP-AES. En esta etapa el Método fue implementado para espectros obtenidos con la Técnica ICP-AES, no obstante se desarrollaron las bases para aplicarlo posteriormente a otras técnicas de espectroscopía de emisión implementadas en el LEAM.

1

¹ * Tesis de grado

** Escuela de Física, Maestría en Física.

Director: Rer. Nat. ORLANDO AYA RAMÍREZ

Título: MÉTODO MULTIVARIABLES PARA LA EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE EMISIÓN. DESARROLLO Y APLICACIÓN DE ALGORITMOS*

AUTOR: Padilla Rueda Diana Johanna**

PALABRAS CLAVES:

Spectroscopy

ICP-AES

Plasma

multivariate

Chemometrics

Description:

The main goal of this work was to develop a statistical multi-variable method based on weighting least squares lineal regression (MLSW). In order to improve the quality of the qualitative and quantitative spectroscopic analysis developed at the Atomic Molecular Spectroscopy Laboratory, LEAM (Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular), of the Universidad Industrial de Santander (UIS), different spectral data processing methods have been implemented using the Inductively Plasma Coupled Atomic Spectroscopy (ICP-AES) technique.

The CCD detector limits the observed spectral interval to a short range (125 Å), called spectral window in our method. Taking the total spectrum (2000 Å) demands taking about 16 spectral windows. These limitations suggest the development of two processing methods: single-window multi-variable method and multi-window multi-variable method.

The two methods have been used for qualitative and quantitative analysis at LEAM with good results. Additionally, we have developed a comparative study of former single-variable techniques previously utilized at LEAM and the proposed multi-variable techniques for the spectral data treatment and analysis. This work allow to determine and to evaluate the analytic characteristics of the different methods applied to coal analysis using the ICP-AES technique. The developed method can be applied to the different spectroscopic methods implemented in the laboratory: Laser Ablation Inductively Coupled Atomic Emission Spectroscopy (LA-ICP-AES) and Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).

2

² * Tesis de grado

** Escuela de Física, Maestría en Física.

Director: Rer. Nat. ORLANDO AYA RAMÍREZ

INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de los computadores y su implementación en los laboratorios, los investigadores están en capacidad de obtener y procesar grandes cantidades de datos de los problemas de interés.

No obstante, el hecho de recolectar gran cantidad de datos no siempre significa obtener más información del sistema, ya que muchas veces los datos se generan en tal cantidad y con tal velocidad, que no se alcanza a procesar la información contenida en ellos cuando ya se obtienen nuevos datos del sistema observado. Para sortear este inconveniente es necesario utilizar un método de análisis de datos, que permita procesarlos de manera ágil y completa, ya que solamente el procesamiento rápido y apropiado de los datos les da su verdadero valor.

Para el procesamiento de datos se han venido desarrollando diferentes métodos que, a través de tratamientos matemáticos, han permitido mejorar la calidad de los resultados obtenidos. Entre los Métodos se destacan los métodos multivariantes y en este grupo, se pueden resaltar por su uso en espectroscopía el Método de Multivariantes de Única Ventana (MMU) y Método Multivariantes Multiventanas(MMM).

Este trabajo tiene como objetivo principal el diseño y la implementación de un Método Multivariantes para el procesamiento de los datos espectrales en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

En el capítulo 1 se presenta una breve descripción de la Técnica de Espectroscopía de Emisión: ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) utilizada en este trabajo, junto con las condiciones instrumentales para la toma y adquisición de los espectros.

En el capítulo 2 se resumen las bases matemáticas de la Regresión lineal por mínimos cuadrados, fundamento teórico del Método Multivariantes desarrollado; se incluye una descripción de los Métodos de Procesamiento y Análisis de datos utilizados previamente en el LEAM, y se presenta el Método Multivariantes implementado en este trabajo.

En el capítulo 3 se presenta un estudio comparativo del análisis y tratamiento de datos espectrales con los Métodos Univariable y Multivariantes implementados, para determinar y evaluar las características analíticas de cada uno de ellos.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones del estudio comparativo realizado, junto con recomendaciones para posteriores aplicaciones de cada uno de los métodos; en el capítulo final se tiene la bibliografía utilizada.

1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

1.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

La espectroscopía es una rama de la ciencia que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia; comprende desde los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones, hasta su interpretación teórica más profunda, en relación con la estructura atómico-molecular de la materia^{20,21,23,24}.

Un espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida, por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación^{20,21,23,24}.

El espectro de emisión se obtiene excitando adecuadamente una muestra para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda (o frecuencia), mediante un espectrógrafo. El espectro de emisión es característico para cada elemento o molécula, aunque puede presentar diferencias de acuerdo al mecanismo de excitación usado y al medio en el cual se encuentra el elemento.

En un átomo o ión, la teoría cuántica define estados de energía discretos. En condiciones normales, los electrones se encuentran en el estado de energía más baja, el cual se conoce como estado fundamental. Si por cualquier medio se entrega energía al sistema puede suceder que algunos electrones pasen a estados de mayor energía (estados excitados). Estos electrones excitados tienden a regresar a su estado fundamental, al hacerlo el sistema puede emitir energía en la forma de un fotón. Como hay estados de energía definidos y las reglas de selección permiten solamente ciertas transiciones, existe un número limitado de longitudes de onda en el espectro de emisión para cada elemento. El espectro de emisión de átomos o iones, consiste en series de líneas con longitud de onda específicas^{20,21,23,24}.

Consideremos una determinada población de átomos, que se encuentran en el estado de energía E_p , y son excitados de tal manera que parte de esa población inicial pasa a un nivel "q", de energía E_q ($E_p < E_q$). Las líneas espectrales se originan a partir de las transiciones permitidas entre los niveles de energía de átomos o iones; cada transición genera una línea característica, de frecuencia y longitud de onda específicas. Para un átomo que realiza la transición $q \rightarrow p$, la energía de la radiación emitida se da por:

$$h\nu_{pq} = E_q - E_p \quad (1.1)$$

Donde

h Constante de Planck
 ν_{pq} Frecuencia característica para la transición $q \rightarrow p$

En el proceso de deexcitación, el número de transiciones $q \rightarrow p$ por segundo, es proporcional a la población del estado excitado n_q , de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{dn_q}{dt} = -A_{qp}n_q \quad (1.2)$$

donde A_{qp} representa la densidad de probabilidad de transición $q \rightarrow p$.

Cuando se utiliza la espectroscopía de emisión como técnica analítica, las líneas espectrales emitidas por átomos o iones se usan para detectar la presencia de elementos y determinar su concentración. De la misma manera, las bandas moleculares se utilizan para reportar la presencia de moléculas.

Como ya se mencionó antes, para la obtención del espectro de emisión se debe excitar previamente la muestra; el espectro observado estará determinado tanto por las propiedades y composición de la muestra, como por el mecanismo de excitación usado.

El análisis espectroscópico está dividido en dos etapas: el análisis cualitativo y el análisis cuantitativo.^{20,21,23,24}

1.1.1 Análisis Cualitativo

Para el establecimiento de un método analítico, se requiere el conocimiento y calibración de las líneas características de cada especie atómica o iónica. Para su correcta identificación se usa como criterio la longitud de onda. La identificación de algunas líneas de gran intensidad, denominadas analíticas, sirve para establecer la presencia de una especie dada en una muestra; a esto se le denomina Análisis cualitativo.

El problema más común es la interferencia espectral, que se ocasiona por la superposición de longitudes de onda correspondientes a diferentes elementos (o del mismo elemento); también pueden presentarse interferencias por la presencia de bandas moleculares, originadas ya sea del medio circundante (externo) o de compuestos moleculares dentro de la muestra a analizar. Este problema se puede corregir seleccionando líneas analíticas que no se encuentren interferidas, mejorando la resolución del sistema instrumental (capacidad de diferenciación de dos longitudes de onda) o a través de tratamientos matemáticos de los datos.^{20,21,23,24}

1.1.2. Análisis Cuantitativo

El análisis cuantitativo permite establecer la concentración del elemento presente en la muestra analizada. Algunas características de la Espectroscopía de emisión son:

- El requerimiento de muestra es mínimo
- Normalmente la muestra no requiere etapas previas de concentración o separaciones químicas
- Bajos límites de detección
- Es válido para casi todo tipo de muestras
- En la mayoría de los casos se presenta desintegración de la muestra
- Se recomienda para detección de elementos en bajas concentraciones.

El análisis cuantitativo se basa en la relación entre la intensidad de la línea emitida, I , y el número de átomos emisores N : $I \propto f(N)$, lo que permite utilizar la intensidad de la línea espectral como criterio cuantitativo a través de una ecuación que relaciona la concentración C de un elemento en una muestra y la intensidad I de la línea espectral característica de dicho elemento: Ecuación de Scheibe-Lomakin:

$$I = KC^\eta \quad (1.3)$$

η expresa las desviaciones existentes en la relación lineal entre la intensidad y la concentración. Estas desviaciones son debidas a fenómenos de auto-absorción. Generalmente se toma como 1.

K Constante de proporcionalidad, incluye diversos parámetros experimentales

I Intensidad de la señal analítica

C Concentración del elemento

En el proceso de generación del espectro se presentan problemas en la estabilidad del proceso de excitación; como un mecanismo de corrección de las fluctuaciones de la señal analítica de interés en las técnicas analíticas se utilizan "patrones internos". El patrón interno debe reunir características que garanticen condiciones de excitación similares a las del elemento de la señal analítica de interés^{20,21,23,24}.

1.1.3. Límite de Detección

El Límite de Detección mide la concentración más pequeña que puede ser detectada, es una figura estadística de gran importancia en los métodos analíticos.

Para que la intensidad de una línea de emisión sea usada como una medida de la concentración del analito, es necesario que pueda ser diferenciada de la radiación de fondo, es decir, si la señal del analito es baja, o de similar magnitud a las fluctuaciones del fondo, la presencia del analito no puede ser establecida de manera exacta^{1,2,23,24}. La radiación espectral que pasa a través de la hendidura del espectrógrafo consiste en fotones que se originan de los átomos del analito más los fotones de otras fuentes en el plasma. Para obtener la respuesta perteneciente únicamente a los átomos del analito, la señal de fondo debe estimarse y restarse al total, como se hace en todos los métodos analíticos.

Convencionalmente, el Límite de Detección es la concentración asociada con la señal más pequeña (I_L) que puede ser distinguida del valor promedio del fondo; usualmente se define así: La señal, I_L , es igual a Z veces la desviación standard, σ_B , de la señal de fondo:

$$I_L = Z\sigma_B \quad (1.4)$$

La función de evaluación analítica es:

$$C = \frac{I_A}{K} \quad (1.5)$$

donde:

C	:	Concentración
I_A	:	Intensidad de la Señal del analito
K	:	Sensibilidad

la sensibilidad se toma como la pendiente de la curva de calibración señal analítica vs concentración y es:

$$K = \frac{dI_A}{dC} \quad (1.6)$$

La IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry) establece que Z sea igual a 3 veces la desviación standard de la señal de background, σ_B . ($Z=3$). Por lo tanto, el límite de detección se escribe como:

$$C_L = \frac{Z\sigma_B}{K} = \frac{3\sigma_B}{K} \quad (1.7)$$

La desviación standard, σ_B , es estimada de un número definido de medidas consecutivas de la señal, evaluadas en la longitud de onda donde se encuentra la línea analítica de interés.

Estos límites se pueden denominar “Límite de Detección Instrumental” (IDL). Los factores instrumentales que incrementan la sensibilidad sin afectar el nivel de fondo mejoran el IDL, mientras que factores como las interferencias espectrales lo deterioran.

1.2. TÉCNICA ICP-AES

El plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP) es una de las fuentes más confiables en Espectroscopía de emisión atómica. La técnica que emplea ICP como fuente de excitación se denomina ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)

Las primeras referencias de ICP-AES aparecen hacia 1942, la técnica evoluciona hasta 1970, año en el que la publicación de artículos donde se establecen las condiciones de operación, rango dinámico, y estabilidad, describen las bases de lo que actualmente es la técnica ICP-AES ^{1,2,4,5,9,22,23,24}.

El plasma es un estado ionizado de la materia y se considera como un conductor gaseoso, siendo a nivel macroscópico eléctricamente neutro. El plasma interactúa fácilmente con campos de radiofrecuencia (RF); la energía para sostener un plasma de alta frecuencia, se obtiene por transferencia de un campo de RF, cuando una corriente oscilante en un conductor induce una fuerza electromagnética (FEM) en un medio conductor (gas) adyacente pero físicamente separado. Para efectos de excitación espectroscópica, para técnicas de emisión, este sistema presenta ventajas (algunas ya mencionadas):

- Eficiencia en la transferencia de energía al gas
- Mayor estabilidad, lo que implica confiabilidad en la repetibilidad de toma de datos
- Menores cantidades de muestra
- Detección multielemental
- Mayor sensibilidad

La confiabilidad de los resultados obtenidos con esta técnica son afectados por las interferencias no controladas. Las interferencias espectrales resultan de la incapacidad del espectrógrafo de resolver una línea espectral emitida por un analito específico, de la radiación emitida por otros átomos.

Un efecto que puede causar interferencias es el efecto de matriz (el término matriz se aplica aquí a la estructura de la muestra), debido a que estos efectos causan cambios espaciales y temporales en la intensidad de emisión del analito.

Los efectos de interferencia en ICP-AES son menores que en cualquier otro campo de la espectroscopía atómica; la alta temperatura del ICP favorece la vaporización y atomización completa de la muestra. Las interferencias son más significativas en la zona donde se presentan recombinaciones e interacciones con el medio (pluma de la antorcha) ^{11,2,4,5,9,22,23,24}.

Entre las opciones para corregir las interferencias se encuentra en primera instancia el cambio en la elección de la línea analítica (análisis univariable), modificaciones de la resolución espectral; en otros casos, tratamientos matemáticos, tales como procesos de deconvolución, Métodos Multivariados y finalmente por procedimientos químicos (preconcentraciones, separación de elementos, etc) ^{6,13,19-25}.

Los espectros ICP-AES fueron utilizados para la implementación de los Métodos Multivariados propuestos en este trabajo. El modelo multivariados implementado en el LEAM será detallado en la siguiente sección.

2. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS

En el caso de las señales espectroscópicas obtenidas con la técnica ICP-AES, se puede establecer una relación directa entre la intensidad de la señal analítica y la concentración del elemento en la muestra; cuando se tiene una relación de este tipo entre las variables se puede usar Regresión Lineal de mínimos cuadrados para encontrar una expresión matemática de ajuste entre ellos ^{7,10,11,14-17}. Aprovechando la relación de tipo lineal que hay entre las variables y el carácter aditivo de las señales espectroscópicas el Método Multivariantes se basa en análisis por regresión lineal aplicado a “muchas” variables.

2.1. REGRESIÓN LINEAL

2.1.1. Regresión Lineal de Mínimos Cuadrados (MLS)

Se tiene un conjunto de parejas de datos (X;Y), donde X se denomina Variable Independiente y Y Variable dependiente, en el caso espectroscópico para una longitud de onda fija, en la fase de calibración, la pareja de datos está formada por la concentración del elemento en la muestra (X) y la intensidad de señal analítica (Y); para obtener una ecuación que permita ajustar estas parejas de datos a una recta, se asume un modelo de primer orden, lineal, que corresponde a una ecuación:

$$Y = b_0 + b_1X + \varepsilon \quad (2.1)$$

donde:

X	:	Variable independiente
b_0 y b_1	:	parámetros de primer orden
Y	:	Señal Observable. Variable dependiente
ε	:	Desviación (error) del observable medido con respecto al observable calculado por el modelo.

Para elaborar un buen modelo de ajuste se hace necesario encontrar los valores de ajuste $b_0 = \bar{b}_0$ y $b_1 = \bar{b}_1$, que permitan ajustar las parejas de datos a una recta con la menor desviación posible. Así, se puede escribir una ecuación predictiva:

$$\hat{Y} = \bar{b}_0 + \bar{b}_1X \quad (2.2)$$

donde: \hat{Y} = Valor estimado de Y

Los parámetros de ajuste b_0 y b_1 se calculan usando el Método de Mínimos Cuadrados (MLS), que se describe brevemente a continuación. Se tienen n parejas de observables $(x_1, y_1); (x_2, y_2) \dots (x_i, y_i) \dots (x_n, y_n)$, con las cuales se elabora un modelo de primer orden:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_i + \varepsilon_i \quad (2.3)$$

La desviación ε se define como:

$$\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (2.4)$$

Se define un valor S , que representa la suma de los cuadrados de las desviaciones del valor experimental con respecto al valor teórico, es decir:

$$S = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \quad (2.5)$$

sustituyendo las expresiones (2.2) y (2.3) en (2.4), se puede describir la ecuación (2.5), como:

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2 \quad (2.6)$$

La mejor aproximación (ajuste) corresponde al valor mínimo de S ⁷⁻¹¹. La función S se minimiza con respecto a cada uno de los parámetros b_0 y b_1 , los valores \bar{b}_0 y \bar{b}_1 corresponden a los valores óptimos de ajuste, como se expresa a continuación.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial b_0} \right)_{\bar{b}_0} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{b}_0 - \bar{b}_1 X_i) = 0 \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial b_1} \right)_{\bar{b}_1} = -2 \sum_{i=1}^n X_i (Y_i - \bar{b}_0 - \bar{b}_1 X_i) = 0$$

Al reorganizar los términos en las ecuaciones (2.7) se obtiene un sistema de ecuaciones, denominado "Ecuaciones Normales"⁷⁻¹¹:

$$b_0 n + b_1 \sum_{i=1}^n X_i = \sum_{i=1}^n Y_i \quad (2.8)$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n X_i + b_1 \sum_{i=1}^n X_i^2 = \sum_{i=1}^n X_i Y_i$$

Introduciendo la definición de los valores promedio \bar{X} y \bar{Y} como:

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + \dots + X_n) * \frac{1}{n} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (2.9)$$

$$\bar{Y} = (Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n) * \frac{1}{n} = \frac{\sum Y_i}{n}$$

se puede describir la expresión como:

$$\begin{aligned} \sum_i (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) &= \sum X_i Y_i - \left(\sum X_i \right) \left(\sum Y_i \right) \frac{1}{n} \\ &= \sum_i X_i Y_i - n \left(\frac{\sum X_i}{n} \right) \left(\frac{\sum Y_i}{n} \right) \\ &= \sum_i X_i Y_i - n \bar{X} \bar{Y} \\ &= \sum_i (X_i Y_i - \bar{X} \bar{Y}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Reemplazando en (2.8), se calculan los parámetros de ajuste b_0 y b_1 :

$$b_1 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum (X_i - \bar{X})^2} = \frac{\sum (X_i Y_i - \bar{X} \bar{Y})}{\sum (X_i^2 - (\bar{X})^2)} \quad (2.11)$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

Reemplazando los valores obtenidos (2.11) en (2.2), se tiene entonces:

$$\hat{Y}_i = \bar{Y} + b_1(X_i - \bar{X}) \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) se denomina la *Ecuación de Regresión*⁷⁻¹¹. Este procedimiento es válido para una variable independiente.

En el caso en que se tengan n variables independientes (X), se hace necesario pasar a la notación matricial; este modelo matemático se denomina "*Análisis Multivariable*" y es la base matemática del Método propuesto en este trabajo; el desarrollo presentado a continuación corresponde a la etapa denominada de calibración, porque se establecen los parámetros "constantes" del modelo, para realizar análisis predictivo.

2.1.2. Regresión Lineal en Términos Matriciales

Cuando se tienen m variables independientes en la fase de calibración, (concentraciones de los elementos en la muestra) y p variables dependientes (valores de intensidad de señal analítica para cada una de las p longitudes de onda), es necesario utilizar términos matriciales^{7,10,11,14-17} para plantear el modelo de regresión; en este caso se escribe el observable (espectro) como:

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_p) \quad (2.13)$$

Donde cada término y_i corresponde a una medida del observable (intensidad de señal analítica en una longitud de onda específica), bajo valores específicos de cada uno de los parámetros de interés (Ecuación 2.13). En este caso, el vector Y corresponderá a un espectro, con valores de intensidad de señal analítica a lo largo de p longitudes de onda. Cada uno de los elementos del vector Y (espectro) se puede descomponer como:

$$\begin{aligned} y_1 &= x_{11}X_{11} + x_{21}X_{21} + \dots + x_{m1}X_{m1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= x_{12}X_{12} + x_{22}X_{22} + \dots + x_{m2}X_{m2} + \varepsilon_2 \\ &\vdots \\ y_i &= x_{1i}X_{1i} + x_{2i}X_{2i} + \dots + x_{mi}X_{mi} + \varepsilon_i \\ &\vdots \\ y_p &= x_{1p}X_{1p} + x_{2p}X_{2p} + \dots + x_{mp}X_{mp} + \varepsilon_p \end{aligned} \quad (2.14)$$

Donde:

y_i = Valor del parámetro dependiente i . Intensidad de señal analítica en la posición(longitud de onda) i del vector. Espectro.
 X_{ki} = Parámetro de ajuste de la variable independiente k en el parámetro i . Intensidad de señal analítica del elemento k en la

- longitud de onda i , por concentración unitaria.
- k = Valor de la variable independiente k . Concentración del elemento k .
- ε_i = Desviación del valor experimental y_i con respecto al valor teórico \hat{y}_i determinado por el modelo.

En este caso la variable a determinar es una matriz X , de m filas y p columnas, donde cada uno de los valores X_{11} hasta X_{mp} representa el parámetro de ajuste de cada una de las m variables en los p parámetros de interés, los valores de aporte de intensidad del elemento k en la longitud de onda i , por concentración unitaria del elemento.

De acuerdo con el modelo lineal escogido, podemos escribir los observables como la combinación lineal de los componentes de los elementos del modelo, donde cada uno de los componentes representa una matriz, así:

$$Y = X + \varepsilon \quad (2.15)$$

Escribiendo el sistema de ecuaciones (2.15) en forma matricial explícita:

$$Y = * X + \varepsilon \quad (2.16)$$

$$(y_1 \ y_2 \ \dots \ y_p) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mp} \end{pmatrix} + (\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \dots \ \varepsilon_p) \quad (2.17)$$

recordando que X es la matriz de los valores a determinar, espectros unitarios de los m elementos en el rango de p longitudes de onda, es decir, los parámetros de ajuste para esta región espectral, en la fase de calibración.

Teniendo presente las ecuaciones (2.14) y de acuerdo con el modelo lineal propuesto, para cada uno de los componentes del vector Y se puede escribir una ecuación de la forma:

$$y_i = \sum_{k=1}^m X_{ki} + \varepsilon_i \quad (2.18)$$

Para encontrar la función S , de acuerdo con la ecuación (2.5) es necesario definir ε^2 , usando las matrices y y sus propiedades. Si se define ε^T como la matriz traspuesta de la matriz de desviación, se obtiene la expresión para S :

$$S = \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon}^T = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \dots & \varepsilon_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_p \end{pmatrix} = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \dots + \varepsilon_p^2 = \sum_{i=1}^p \varepsilon_i^2 \quad (2.19.a)$$

utilizando la ecuación (2.16) se tiene que:

$$\begin{aligned} S &= \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon}^T \\ &= (Y - X) \boldsymbol{\varepsilon}^T = (Y - X) (Y - X)^T \\ &= YY^T - Y(X)^T - (X)Y^T + X(X)^T \end{aligned} \quad (2.19b)$$

analizando término a término:

$$YY^T = \sum_{i=1}^p y_i^2$$

$$Y(X)^T = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^m y_i X_{ki} = (X)Y^T \quad (2.20)$$

$$(X)(X)^T = \sum_{i=1}^p \left[\sum_{k=1}^m X_{ki} \right]^2$$

utilizando (2.18), para cada uno de los componentes, las expresiones (2.20), reemplazadas en la ecuación (2.19.b), se convierte en :

$$S = \sum_{i=1}^p y_i^2 - 2 \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^m y_i X_{ki} + \sum_{i=1}^p \left[\sum_{k=1}^m X_{ki} \right]^2 \quad (2.21)$$

se somete la función S (ecuación 2.21) a un proceso de minimización, con respecto a las variables X_{ki} .

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^m 2 X_{ki} = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^m y_i \quad (2.22)$$

Representando el conjunto de ecuaciones (2.22) en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix} \hat{X} = \tau Y \quad (2.23)$$

donde la solución de la ecuación matricial (2.23) está dada por:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix}^{-1} \tau Y \quad (2.24)$$

teniendo en cuenta la definición:

$$\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix}^{-1} = \frac{\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix}^T_{adjunta}}{Det(\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix})} \quad (2.25)$$

se puede escribir

$$\hat{X} = \left[\frac{\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix}^T_{adjunta}}{Det(\begin{pmatrix} \tau \end{pmatrix})} \right] \tau Y \quad (2.26)$$

Con la expresión (2.24), se obtiene la matriz esperada \hat{X} ; se calcula el observable teórico:

$$\hat{Y} = \hat{X} \quad (2.27)$$

Con el observable teórico calculado se encuentra el residuo espectral (error):

$$\varepsilon = Y - \hat{Y} \quad (2.28)$$

por lo tanto, utilizando las ecuaciones (2.24), (2.27) y (2.28) el modelo predictivo se expresa como:

$$Y = \hat{X} + \varepsilon \quad (2.29)$$

donde

Y	:	Parámetros "problema"
	:	Variables independientes
\hat{X}	:	coeficientes de regresión.

En la fase de calibración, el parámetro de ajuste a calcular corresponde a la matriz de espectros unitarios; en la fase de predicción, lo que se desea determinar es la concentración de los elementos en la muestra, haciendo el desarrollo matemático correspondiente se llega a la expresión:

$$\hat{} = Y \hat{X}^T (\hat{X} \hat{X}^T)^{-1} \quad (2.30)$$

donde:

- \hat{C} : Matriz (1*m). Concentraciones estimadas de los m elementos en la muestra
- \hat{X} : Matriz(m*p). Espectros unitarios de los m elementos en p longitudes de onda
- Y : Matriz (1*p). Espectro experimental de la muestra en p longitudes de Onda

Esta matriz \hat{C} , es el resultado final del proceso de aplicación de la regresión lineal a m variables, en este caso la concentración de los elementos en una muestra, en una ventana espectral; el objetivo principal del proceso implementado: es determinar la concentración de los elementos en un conjunto de muestras, utilizando todos los datos obtenidos; se presenta el desarrollo matemático para el método multivariable.

2.1.3. Método Multivariable

Se tiene una matriz $Y_{n \times p}$, donde cada fila corresponde a un espectro patrón, todos evaluados en la misma región espectral con "p" longitudes de onda; partiendo del modelo lineal planteado en la ecuación (2.14) y teniendo en cuenta la ecuación (2.16) se puede escribir:

$$Y_{n \times p} = X_{m \times p} C + \varepsilon_{n \times p} \quad (2.31)$$

donde:

- Y =Matriz n*p de n espectros patrón en p longitudes de onda. (variable dependiente). Cada fila corresponde a un espectro, y cada columna corresponde a una longitud de onda específica.
- X =Matriz (m*p) Valores de intensidad (señal analítica) por concentración unitaria de cada uno de los m elementos en cada una de las p longitudes de onda. Parámetros de ajuste. (fase de calibración). Cada línea corresponde al espectro unitario de un elemento, y cada columna a una longitud de onda específica.
- C =Matriz (n*m). Concentraciones de cada uno de los m elementos en cada una de las n muestras Variable independiente (fase de calibración). Cada fila corresponde a la concentración de los elementos en una muestra, la columna corresponde a las concentraciones de un elemento en cada una de las muestras
- ε =Matriz (n*p) residuo espectral (error)
- p =Número de longitudes de onda (píxeles)sobre las cuales se mide la señal
- m =Número de elementos modelados en las muestras patrón

n =Número de espectros patrón

donde cada fila de la matriz Y se escribe como:

$$\begin{array}{l}
 Y_1 = y_{11}, L, y_{1i}, L, y_{1p} \\
 M \\
 Y_j = y_{j1}, L, y_{ji}, L, y_{jp} \\
 M \\
 Y_n = y_{n1}, L, y_{ni}, L, y_{np}
 \end{array} \tag{2.32}$$

donde

Y_j =Espectro de la muestra j

y_{ji} =Intensidad (señal analítica) correspondiente a la longitud de onda i en la muestra j. Suma de aportes a la señal en la longitud de onda i de los m elementos en la muestra j.

A cada uno de los términos y_{ji} contribuyen la totalidad de los m elementos con sus respectivas señales analíticas en la longitud de onda i; se puede escribir como:

$$\begin{array}{l}
 y_{11} = x_{11}X_{11} + x_{12}X_{21} + L + x_{1m}X_{m1}L + \varepsilon_{11} \\
 M \\
 y_{ji} = x_{j1}X_{1i} + x_{j2}X_{2i} + L + x_{jm}X_{mi}L + \varepsilon_{ji} \\
 M \\
 y_{np} = x_{n1}X_{1p} + x_{n2}X_{2p} + L + x_{nm}X_{mp}L + \varepsilon_{np}
 \end{array} \tag{2.33}$$

donde:

x_{jk} =Concentración del elemento k en la muestra j

X_{ki} =Constante de proporcionalidad, que representa el aporte de intensidad a la señal analítica, por concentración unitaria, del elemento "k" en la longitud de onda i

ε_{ji} =Diferencia entre el valor calculado por el modelo y el valor experimental, en la muestra patrón j en la longitud de onda i.

Escribiéndolo en forma matricial, con la ecuación (2.31):

$$\begin{pmatrix} Y_{11} & Y_{12} & K & Y_{1,p} \\ Y_{21} & Y_{22} & L & Y_{2,p} \\ M & M & & M \\ Y_{n1} & Y_{n2} & L & Y_{n,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 11 & 12 & K & 1m \\ 21 & 22 & L & 2m \\ M & M & & M \\ n1 & n2 & K & nm \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & L & X_{1,p} \\ X_{21} & X_{22} & L & X_{2,p} \\ M & M & L & M \\ X_{m1} & X_{m2} & L & X_{mp} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

$$+ \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & L & \epsilon_{1,p} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & L & \epsilon_{2,p} \\ M & M & & M \\ \epsilon_{n1} & \epsilon_{n2} & L & \epsilon_{n,p} \end{pmatrix}$$

Esta etapa del modelo, corresponde a la fase de calibración, se calcularán los valores^{11,14-16} de X . Con estas matrices, se halla la solución de la ecuación (2.14), que está dada por la ecuación (2.24).

$$\hat{X}_{(m^* p)} = \begin{pmatrix} (m^* n)^T & (n^* m) \end{pmatrix}^{-1} Y_{(n^* p)} \quad (2.35)$$

donde:

- \hat{X} :Matriz de m filas por p columnas, parámetros de ajuste, espectros unitarios de los m elementos en las p longitudes de onda.
- :Matriz de m filas por n columnas, concentración de los m elementos en las n muestras.
- Y :Matriz de n filas por p columnas, espectros de las n muestras en las p longitudes de onda

Con la ecuación (2.35) se obtienen los valores de los aportes del elemento k en la longitud de onda i, por concentración unitaria, que se denominan “*Espectros Unitarios*”, es decir, los parámetros de ajuste.

Para evaluar la matriz \hat{X} , en la fase de calibración, se usan muestras con concentraciones conocidas y se mide el espectro experimental. En el caso de los Métodos Multivariables las muestras en la fase de calibración no pueden ser generadas por diluciones sucesivas de una muestra original o tener algún tipo de proporcionalidad en las concentraciones, ya sea en las filas o en las columnas de dicha matriz. Si las diluciones se preparan bajo la condición de que las concentraciones de las muestras sean proporcionales de alguna forma, en la ecuación (2.35) se encuentra que $\det(\begin{matrix} * & T \end{matrix}) = 0$, es decir, el sistema no tiene solución. Por esta razón los patrones para la fase de calibración deben ser preparados de tal manera que no exista ningún tipo de relación entre las concentraciones de los elementos en la muestra.

Realizado este proceso se evalúa el valor teórico de Y , esto es \hat{Y} , utilizando las ecuaciones (2.27) y (2.28)

$$\hat{Y} = \hat{X} \quad (2.36)$$

Determinado \hat{Y} , se evalúa el residuo espectral por la expresión (1.23):

$$\varepsilon = Y - \hat{Y} \quad (2.37)$$

En la fase de validación, se toman los espectros de muestras con concentraciones conocidas, se aplica el modelo establecido y se comparan los resultados obtenidos en el análisis, con los datos conocidos, esto permite verificar la validez, exactitud y precisión del modelo propuesto.

$$Y_{(n^* p)} = {}_{(n^* m)} \hat{X}_{(m^* p)} + \varepsilon_{(n^* p)} \quad (2.38)$$

donde:

$Y_{n^* p}$: Matriz de n filas por p columnas, Matriz de espectros de las n muestras en las p longitudes de onda.

$\hat{X}_{m^* p}$: Matriz de m filas por p columnas, parámetros de ajuste, espectros unitarios de los m elementos en las p longitudes de onda.

${}_{n^* m}$: Matriz de m filas por n columnas, concentración de los m elementos en las n muestras.

Si el ajuste es bueno, al sustituir los valores de X por los estimados, ε debe tender a un valor mínimo, el cual debería corresponder a la señal de ruido. Para corregir esta situación, el ruido puede incluirse como un componente más del modelo; esto hace que no sea necesario un algoritmo de corrección de background¹⁴⁻¹⁶.

Para la fase denominada de calibración, estimación de las concentraciones de los elementos en muestras desconocidas, y también para la fase de validación, se hace el análisis para estimar la matriz ${}_{n^* m}$, con lo que se llega a la expresión:

$$\hat{{}_{n^* m}} = Y_{n^* p} \hat{X}_{p^* m}^T (\hat{X}_{m^* p} \hat{X}_{p^* m}^T)^{-1} \quad (2.39)$$

donde:

$\hat{{}_{n^* m}}$: Matriz de n filas por m columnas. Concentraciones estimadas de los m elementos en las n muestras

$\hat{X}_{m^* p}$: Matriz de m filas por p columnas. Espectros unitarios de los m elementos en p longitudes de onda

$Y_{n^* p}$: Matriz de n filas por p columnas. Espectros experimentales de n

muestras en p longitudes de Onda

El método multivariable, me permite determinar la concentración de los m elementos en las n muestras, utilizando la totalidad de los datos obtenidos, es decir, evaluando las p variables para cada uno de los m elementos.

2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS

En el numeral anterior, se discutió brevemente el modelo de regresión lineal para el caso de dos variables y el caso de n variables independientes; en esta sección se explicará como se aplican estos métodos matemáticos en los dos tipos de análisis implementados: Análisis univariable y multivariable.

2.2.1. Análisis univariable (AU) aplicado a señales espectroscópicas

En un análisis univariable todos los parámetros se mantienen fijos, excepto uno que se hace variar mientras se mide la respuesta. En este método de análisis de datos espectroscópicos, la señal es la intensidad de una línea de interés, la cual, en lo posible, debe tener altos valores de Intensidad de la señal analítica, y estar libre de interferencias espectrales o solapamientos

En este caso, se realiza una calibración para cada una de las señales espectroscópicas (línea analítica) de los elementos de interés. Para cada elemento se calibran las señales que presenten, esto hace que para cada elemento se puedan tener diversas curvas de calibración.

En la fase de calibración, la concentración corresponde a la variable independiente, y la intensidad de señal analítica corresponde a la variable dependiente. Se varía la concentración de los elementos en las diferentes muestras y a través de la relación expresada por la ecuación de Scheibe-Lomakin (1.3), que da la relación de la intensidad de la señal analítica con la concentración del analito en la muestra ^{1,2,3,21,23,24}, se determina la ecuación de ajuste. Para obtener la ecuación que establezca la relación entre las variables se usa el Método de los Mínimos Cuadrados, el cual se explicó en la sección anterior.

En el método univariable, se desaprovecha la mayor parte de la información obtenida, ya que normalmente, solo se evalúa una longitud de onda para cada elemento, “despreciando” el resto del espectro; además, se puede presentar el caso que la línea escogida no esté libre de interferencias, ya sea con elementos de interés o con contaminantes de la muestra, todo esto hace necesario buscar métodos de análisis ^{1,14-17,25-29} alternos que permitan aprovechar la mayor cantidad posible de información y obtener resultados confiables.

En el caso del LEAM, debido a la alta resolución del espectrógrafo Jarrell- Ash para el caso de señales ICP-AES, el método univariable ha sido el método más utilizado para el análisis de datos; no obstante, el deseo de aprovechar al máximo la información obtenida, la implementación de nuevas técnicas y la adquisición de un espectrógrafo de menor resolución, un espectrógrafo tipo Czerny-turner, Digikröm 740 (Spectral Products, SPA), hacen deseable desarrollar otros métodos de análisis espectral, para aprovechar al máximo la información obtenida. Los métodos multivariados son una opción y serán brevemente explicados en la siguiente sección.

2.2.2. Análisis multivariados

Los métodos multivariados¹⁴⁻¹⁷ para la espectroscopía cuantitativa han sido desarrollados aproximadamente desde 1980^{6,7,10,13-18,25,29} para algunas líneas específicas de investigación. La técnica ICP-AES, en su etapa inicial no pudo beneficiarse de estos métodos, debido a los tipos de detectores inicialmente usados; con el desarrollo de los detectores optoelectrónicos se hizo posible la incorporación de los métodos multivariados al análisis de datos ICP-AES^{1,6,13-17,19,21,23-29}. En el caso específico de señales espectroscópicas, se usan modelos lineales debido a la aditividad de las intensidades de las señales obtenidas^{3,14-17,25}, como ya se mencionó antes.

El método multivariable se basa en la utilización de todas las señales espectroscópicas de todos los elementos a analizar; se desarrolla un proceso de calibración para cada elemento, en el rango espectral que capta el detector.

Estos métodos permiten la determinación de las concentraciones de los elementos en casos severos de solapamiento de líneas en los espectros de las muestras de interés; además, permiten agilizar la obtención de resultados cualitativos y cuantitativos. Una de las ventajas que presentan estos métodos, es el hecho de que el background puede ser corregido, añadiéndolo como parte del modelo, sin necesidad de trabajo adicional para eliminar el inconveniente que representaría en los análisis. Una posible limitante del uso de estos métodos es la extensión del software utilizado para el análisis de la información recolectada que normalmente requiere un gran número de datos.

En nuestro caso, debido a que con los detectores optoelectrónicos disponibles se registra una región espectral de tamaño limitado es necesario "fragmentar" el espectro total en secciones del tamaño de la región observada con los detectores. Estas secciones se "centran" en las líneas analíticas de los elementos de interés; para la identificación de cada una de estas regiones, se les asigna un número, que se encuentra relacionado con la posición angular de la rejilla del espectrógrafo. A estas "secciones" se les denomina "Ventanas Espectrales"^{1-3,11,21,23,24}. Es necesario tener en cuenta la susceptibilidad de los métodos multivariados, en

nuestro caso particular, a cambios espectrales: variaciones en la forma del espectro y corrimientos con respecto al registro de las longitudes de onda tanto del espectro como de los elementos componentes del modelo.

En este caso se utilizó un detector optoelectrónico, CCD Princeton Instruments 128-H, el cual recolecta la radiación correspondiente a una región espectral de aproximadamente 125 Å para el caso del espectrógrafo Jarrell-Ash y de 350 nm para el caso del SPA; esta información se registra en un arreglo matricial de 1024 *128 pixeles, el espectro obtenido corresponde la suma de las intensidades sobre los 128 pixeles de cada columna, a lo largo de la fila de 1024 pixeles (p). El espectro es digitalizado, lo que genera un conjunto de p valores de intensidades espectrales (y_i) que corresponden a un intervalo de p longitudes de onda. El espectro, en una ventana, es representado por un vector de datos Y_i ; una componente y_i corresponde a la medida de intensidad espectral en la longitud de onda i del espectro Y (Ec. 2.13).

En este punto se pueden definir dos métodos multivariantes, de acuerdo al tipo de procesamiento de los datos espectrales: El Método Multivariable Univentana (MMU) y el Método Multivariable Multiventana (MMM)¹⁴⁻¹⁷.

2.2.2.1. Método Multivariable Univentana (MMU)

En éste método se desarrolla un modelo para una región del espectro específica¹⁴⁻¹⁶, según lo desarrollado en la sección (2.1.3). En nuestro caso, el intervalo espectral corresponde a una "Ventana Espectral"^{1-3,12,21,23,24,27}.

Para elaborar el modelo (fase de calibración) se prepara un set de " n " muestras patrón con " m " elementos de concentraciones conocidas, con la condición de no tener ningún tipo de proporcionalidad en los valores. Para cada ventana se toman los espectros de las muestras, generando una matriz de espectros Y , un vector para cada una de las n muestras, y se aplica la ecuación (2.35) para encontrar la matriz de espectros unitarios para cada uno de los m elementos en el rango de p longitudes de onda de la ventana espectral. Se elabora el modelo de la ventana según la ecuación (2.38), para pasar a la fase de validación.

Cuando para un mismo elemento se tienen múltiples líneas espectrales de medición, la selección de la ventana óptima para observación depende de la linealidad e intensidad de las señales, el solapamiento de las líneas espectrales de interés con líneas interferentes y las variaciones de la línea base durante los análisis. Considerando que para un mismo elemento se pueden tener diferentes ventanas, la ventana óptima para observación de un elemento, podría variar de una muestra a otra¹⁴⁻¹⁶; como un mecanismo para eliminar la necesidad de escoger la línea o ventana óptima y aprovechar al máximo la información espectral obtenida se desarrolló el Método de Multivariantes de Multiventana.

2.2.2.2. Método Multivariantes de Multiventana(MMM)

Es una opción entre los métodos multivariantes, en el cual se toma un gran número de ventanas a lo largo del espectro muestra, seleccionadas de tal manera que en cada una de ellas se observe señal de algunos de los elementos de la muestra, se elabora el modelo para cada ventana, bajo el supuesto de que cada de ellas aporta información de todos los elementos y se calcula la concentración de cada elemento en cada una de las ventanas (sin dar preferencia a ninguna de ellas). Para calcular la concentración de cada uno de los elementos en la muestra, se realiza un promedio estadístico de los resultados de cada uno de los elementos, para la totalidad de las ventanas, introduciendo un factor de "peso" estadístico por elemento a cada una de ellas ¹¹⁻¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁸.

Como en el modelo anterior, se plantea una ecuación matricial para cada una de las ventanas de observación. Se halla el valor óptimo del parámetro de ajuste, en este caso la matriz \hat{X}_{mp} , para cada una de las ventanas modeladas ¹⁴⁻¹⁶ con la ecuación (2.38), y se determinan los Espectros unitarios para cada uno de los elementos en cada una de las ventanas consideradas.

Inicialmente, se asumió que todos las ventanas son igualmente válidas para cada elemento, es decir, los valores de concentración calculados para cada elemento, en cada una de las ventanas, cuentan con el mismo "peso estadístico"; sin embargo, es evidente que no todas las ventanas tienen la misma validez para la determinación de cada elemento. En efecto, ocurre que para un elemento, algunas de las ventanas son menos "realistas" o "confiables" que otras, es decir, que no deben tener el mismo "peso" en la estadística total que otras más "válidas.

La varianza del residuo espectral (ε) permite asignar un peso estadístico a cada ventana por elemento. Si los datos presentan el mismo peso estadístico y no están correlacionados, se puede escribir la varianza con la ayuda de una matriz "V", no singular y cuadrada:

$$V(\varepsilon) = I\sigma^2 \quad (2.40)$$

Si las variables no están correlacionadas(dependientes entre ellas) y los datos no presentan el mismo peso estadístico, "V" es diagonal, pero con sus elementos diferentes y constantes ^{11,14-16}:

$$V\sigma^2 = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & & 0 \\ & 0 & \\ 0 & & \sigma_n^2 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Cuando a cada dato se le asigna un peso estadístico utilizando la matriz de varianza como un factor de peso en el modelo, se aplica el Método de los "Mínimos Cuadrados Pesados (ponderados)"^{11,14-16}.

Una vez hecha la calibración para cada ventana, se asume que los elementos de la matriz de error de una ventana dada, tienen un comportamiento aleatorio con una distribución normal con valor promedio de cero y una varianza de $\sigma^2 V$, donde "V" es una matriz que se puede determinar con los datos experimentales; se establece que los errores son independientes, pero con diferentes varianzas para cada elemento en cada longitud de onda y en cada espectro, en este caso "V" será una matriz diagonal que puede fácilmente ser invertida y válida para todos los elementos en la misma ventana, es decir, la matriz V se determina para cada una de las ventanas.

El error o Residuo Espectral determinado a través de la ecuación (2.39) es el punto de partida para calcular la matriz V. Se tiene en cuenta que la matriz ε , es una matriz de orden $n \times p$, donde cada fila representa el error del modelo en la reconstrucción del espectro de cada una de las muestras y cada columna el error del modelo en cada longitud de onda. La matriz de error se escribe:

$$\varepsilon_{n \times p} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{1j} & \varepsilon_{1p} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{i1} & \varepsilon_{ij} & \varepsilon_{ip} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{nj} & \varepsilon_{np} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

La matriz V se determina a partir de la matriz de error en cada ventana^{11,14-16}, como ya se mencionó antes; cada uno de los elementos de la diagonal de la matriz V corresponde a las desviaciones estándar de cada una de las p longitudes de onda, por lo tanto V será una matriz diagonal de orden $p \times p$.

Es necesario definir la media muestral^{26,26} para la j -ésima variable de la matriz de error como:

$$\bar{\varepsilon}(j) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ij} \quad (2.43)$$

y el vector promedio²⁶

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \bar{\varepsilon}_1 \\ M \\ \bar{\varepsilon}_j \\ M \\ \bar{\varepsilon}_p \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Utilizando las ecuaciones (2.42) a (2.44) se define la varianza muestral²⁶ de la j-ésima variable

$$V_{jj} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{ij} - \bar{\varepsilon}_j)^2 = \frac{(\Delta \varepsilon_j)^2}{n} \quad (2.45)$$

y la covarianza²⁶ entre la j-ésima y la k-ésima variable:

$$V_{jk} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{ij} - \bar{\varepsilon}_j) * (\varepsilon_{ik} - \bar{\varepsilon}_k) = \frac{(\Delta \varepsilon_j)(\Delta \varepsilon_k)}{n} \quad (2.46)$$

La matriz formada por el arreglo de los V_{jj} y los V_{jk} conforma la matriz de varianza-covarianza muestral o simplemente matriz de covarianza²⁶

$$V(\varepsilon)_{p \times p} = \begin{bmatrix} V(\varepsilon_{j1}) & L & V(\varepsilon_{1j}) & V(\varepsilon_{1p}) \\ M & M & M & M \\ V(\varepsilon_{j1}) & L & V(\varepsilon_{jj}) & V(\varepsilon_{jp}) \\ M & M & M & M \\ V(\varepsilon_{p1}) & L & V(\varepsilon_{pj}) & V(\varepsilon_{pp}) \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

Esta matriz V debe ser utilizada en los cálculos, para asignar el factor de peso correspondiente.

Teniendo en cuenta el modelo expresado en la ecuación (2.16), se hará el análisis considerando a la matriz X como la matriz de parámetros de ajuste.

$$Y = X + \varepsilon$$

Como se define el residuo espectral (ε), se parte de que tiene un valor promedio $E(\varepsilon)$ de cero, y una distribución normal, N , con una varianza $V(\varepsilon)=V\sigma^2$. En notación estadística se escribe:

$$E(\varepsilon) = 0 \quad ; \quad V(\varepsilon) = E(\varepsilon\varepsilon^T) = V\sigma^2 \Rightarrow \varepsilon \approx N(0, V\sigma^2) \quad (2.48)$$

Para que la matriz de varianza V pueda escribirse como una matriz diagonal y sea incluida en el modelamiento, se debe realizar una transformación sobre el observable. Se define una matriz P simétrica y no singular, de tal forma que V se pueda escribir:

$$\begin{aligned} P^T P &= P P = P^2 = V \\ (P^{-1})^T &= P^{-1} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Se define una nueva variable de error f , que debe tener el mismo carácter de variable aleatoria de ε :

$$f = (P^{-1})\varepsilon \Rightarrow E(f) = 0 \quad (2.50)$$

Evaluando la varianza de f , $V(f)$:

$$\begin{aligned} V(f) &= E(ff^T) = E[(P^{-1}\varepsilon)(P^{-1}\varepsilon)^T] = \\ &= E[P^{-1}\varepsilon\varepsilon^T P^{-1}] = P^{-1}E(\varepsilon\varepsilon^T)P^{-1} \end{aligned} \quad (2.51)$$

teniendo en cuenta la ecuación (2.40)

$$E(\varepsilon\varepsilon^T) = V\sigma^2 = P P \sigma^2 \quad (2.52)$$

se reemplaza la expresión (2.52) en (2.51)

$$\begin{aligned} V(f) &= P^{-1} P P P^{-1} \sigma^2 = I \sigma^2 \\ V(f) &= I \sigma^2 \end{aligned} \quad (2.53)$$

Observando (2.53) se puede afirmar que f tiene una distribución normal, con un promedio de cero, y una varianza que cumple con (2.40), en notación estadística se puede escribir:

$$f \approx N(0, I\sigma^2) \quad (2.54)$$

Retomando la expresión (2.31), se premultiplica por P^{-1} , se obtiene:

$$\begin{aligned} P^{-1}Y &= P^{-1}X + P^{-1}\varepsilon \\ Z &= QX + f \end{aligned} \quad (2.55)$$

Hallando $S(f)$ con la ecuación (2.5), y teniendo en cuenta (2.31) y (2.40), se tiene:

$$\begin{aligned} (f^T f) &= (P^{-1}\varepsilon)^T P^{-1}\varepsilon = \varepsilon^T P^{-1}P^{-1}\varepsilon = \varepsilon^T V^{-1}\varepsilon \\ &= (Y - X)^T V^{-1}(Y - X) \end{aligned} \quad (2.56)$$

Teniendo en cuenta (2.55) y (2.56), las ecuaciones normales (2.8) se escriben:

$$\begin{aligned} Q^T Q\hat{X} &= Q^T Z \\ {}^T V^{-1} \hat{X} &= {}^T V^{-1} Y \end{aligned} \quad (2.57)$$

La matriz de varianza-covarianza "V" para X se define como:

$$V(X) = (Q^T Q)^{-1} \sigma^2 = ({}^T V^{-1})^{-1} \sigma^2 \quad (2.58)$$

Con el cambio de notación adecuado, en el caso de que la matriz de parámetros de ajuste sea la matriz \hat{X} , la matriz V es incluida en los cálculos asignando a cada elemento de ajuste su "peso estadístico" ^{11,14-16} para determinar la concentración del elemento en la muestra con la mayor exactitud posible.

Retomando el modelo de estimación (Ecuación 2.31)

$$Y = \hat{X} + \varepsilon$$

Una vez determinada las matrices de espectros unitarios \hat{X} de todos los elementos para cada ventana, se define el modelo para cada región espectral, se pasa a la fase de validación y se toman espectros de muestras problema para determinar las concentraciones de los elementos. La concentración final de cada elemento en la muestra, se da como el promedio estadístico pesado de las concentraciones halladas, para cada elemento, en las diferentes ventanas observadas, como se explica a continuación.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.55) y (2.57) ^{11,14-16} se encuentra el valor de concentración para cada elemento en cada ventana, con la expresión:

$${}_{(m^*n)} = \left(\hat{X}_{(m^*p)} V_{(p^*p)}^{-1} \hat{X}_{(p^*m)}^T \right)^{-1} \hat{X}_{(m^*p)} V_{(p^*p)}^{-1} Y_{(p^*n)}^T \quad (2.59)$$

Para cada muestra en cada ventana se debe calcular el valor de la varianza, que permitirá asignar el peso estadístico de cada uno de los datos, la varianza se evalúa por la expresión:

$$\hat{\sigma}_g^2 = \frac{(Y_g V_g^{-1} Y_g^T) - \hat{\tau}^T (X_g V_g^{-1} Y_g^T)}{p - m} \quad (2.60)$$

El peso estadístico del valor de concentración del elemento k en la ventana g , $\frac{1}{S_g^{kk} * \hat{\sigma}_g^2}$, es inversamente proporcional al producto de la varianza en la ventana g , $\hat{\sigma}_g^2$, por el cuadrado de la señal neta del analito k en la ventana g . El elemento S_g^{kk} , se define como el término k de la diagonal de la matriz $(X_g V_g^{-1} X_g^T)_g$ en la ventana g , y $\hat{\sigma}_g^2$ se halla usando la expresión (2.60).

La concentración del elemento k en la ventana g se designará como \hat{c}_{kg} . La predicción de la concentración de cada uno de los elementos en la muestra se hace en cada una de las w ventanas modeladas; así, se tiene un conjunto de w valores de concentraciones para cada elemento. La concentración final de cada analito se obtiene como promedio estadístico pesado de los valores de las concentraciones \hat{c}_{kg} sobre las w ventanas.

El valor "global" de la concentración del elemento k en la muestra, es el valor promedio pesado de los w valores \hat{c}_{kg} , como se da en la expresión (2.61)^{11,14-16}:

$$\hat{c}_k = \frac{\sum_{g=1}^w \frac{\hat{c}_{kg}}{S_g^{kk} * \hat{\sigma}_g^2}}{\sum_{g=1}^w \frac{1}{S_g^{kk} * \hat{\sigma}_g^2}} \quad (2.61)$$

En los anexos se muestran los diagramas de flujo para los Métodos Multivariantes Univentana y Multiventana implementados. El esquema general está dividido en rutinas principales: Menú inicial (Anexo 1), Menú de calibración (Anexo 2), Menú de validación (Anexo 3) y las respectivas subrutinas utilizadas en cada una de las opciones (Anexo 4). En la fase de calibración se determinan los espectros unitarios de cada uno de los elementos en cada una de las ventanas de interés, esta fase es común tanto al Método Univariantes (MU) como al Método Multivariantes (MM); en la fase de validación se determina la concentración de los elementos en las muestras "problema".

3. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS

La Tabla 1 muestra las líneas espectrales de cada uno de los elementos de interés espectroscópico y la ubicación de las “Ventanas Espectrales” seleccionadas. Estas ventanas se utilizan tanto en la análisis univariable como en los análisis multivariables, y fueron seleccionadas teniendo en cuenta los elementos presentes en las muestras standard.

Tabla 1. Elementos seleccionados para análisis ICP-AES con su respectiva línea analítica y ventana espectral.

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA ANALÍTICA(A)	VENTANA ESPECTRAL JARRELL-ASH
Si	2881	4.80
Mg	2852-2795-2802	
Cu*	3247-3273	5.49
Mg	3832-3838	6.44
Al	3961-3944	6.69
Sr	4215	7.22
Ca	4226	
Fe	4307	7.40
V	4379	
Ti	3349-3361	5.71
	4443-4468	7.62
Ba	4554	7.82
Cd	4799	8.20
Zn*	4810	
Na	5895	10.06
Li	6706	11.45
K	7664-7669	13.12

3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra el esquema general del montaje implementado para la aplicación de la técnica ICP-AES. Se describirán brevemente la instrumentación utilizada y los parámetros de trabajo establecidos.

El instrumental básico para el desarrollo de la espectroscopia de emisión, es el espectrógrafo, el cual es el sistema a través del cual se obtiene y registra la información espectral. Consta de un sistema óptico, cuya función es recolectar,

dirigir y enfocar la radiación hacia la hendidura de entrada; un sistema de dispersión que se encarga de “separar” la radiación en sus diferentes componentes espectrales (longitudes de onda, o frecuencias) y un detector encargado de registrar la información espectral.

En el LEAM se cuenta con un espectrógrafo Jarrell-Ash, tipo Ebert, de distancia focal 3.4 m.; con hendidura de entrada variable, de 1-999 μm de ancho y 0-20 mm de altura para la adquisición de los espectros ICP-AES. El sistema óptico interno está compuesto básicamente de un espejo de 16 cm de diámetro, que actúa simultáneamente como colimador, redireccionando paralelamente los haces de radiación incidentes y como espejo de cámara, que enfoca la radiación dispersada hacia el detector ubicado en el plano focal. La rejilla de dispersión (590 surcos/mm con dispersión lineal recíproca de aproximadamente 5 $\text{\AA}/\text{mm}$ en el primer orden) se encarga de “separar” la radiación incidente en sus diversas longitudes de onda (frecuencia) ^{1-3,12,21,23,24,27}.

Como sistema de detección y registro se puede alternar la película fotográfica (2500 \AA de intervalo espectral en una exposición, en primer orden de dispersión) como exploración cualitativa; con detectores optoelectrónicos para análisis cuantitativos.

Para detección se utilizó un detector tipo CCD (arreglo matricial de fotodiodos) de Princeton Instruments RTE/CCD 128-H, que junto con el espectrógrafo Jarrell Ash permite observar, en primer orden, una región del espectro ^{1-3, 23,24}, de ~ 128 \AA ; además, proporciona condiciones favorables de sensibilidad, precisión, eficiencia, relación Señal-ruido (S/N), límites de detección y versatilidad en toma, almacenamiento, visualización y procesamiento de datos ^{1-3, 23,24}. El detector optoelectrónico permite captar y almacenar en tiempo real los espectros; los procesos de adquisición y procesamiento de los datos espectrales se realizan por medio del software WINSPEC 32.

3.1.1. Muestras de Calibración

Se elaboraron soluciones patrón, a partir de óxidos de los diferentes elementos; estos óxidos espectroscópicamente puros (Johnson Matthey Chemicals Limited, Specpure Spectrographically Standardised Substances) se preparan en concentraciones crecientes desde 0.1 hasta aproximadamente 1000 ppm.

Este trabajo está enmarcado en un proyecto general de investigación, por esta razón las muestras de calibración fueron preparadas y tomadas de manera individual, solo 2 parejas de elementos se prepararon y tomaron de manera simultánea.

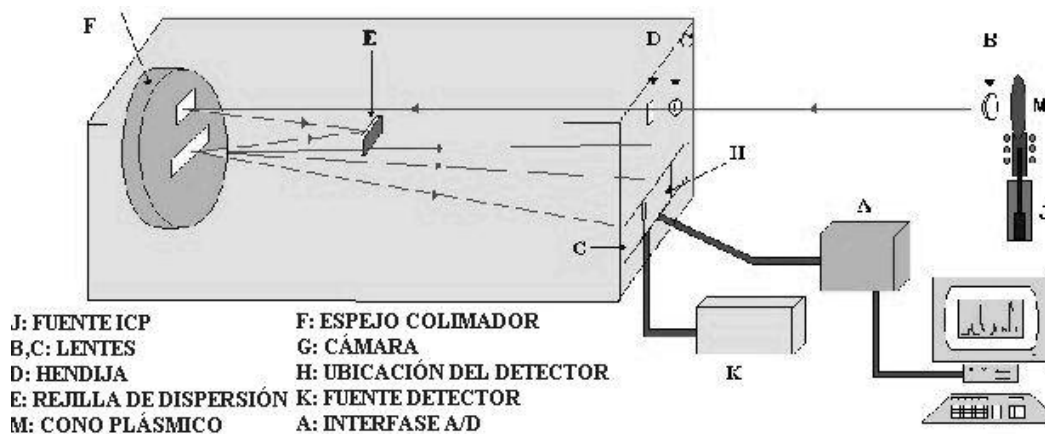


Fig. 1 Montaje instrumental para ICP-AES .

3.1.2 Muestras de Validación

Para la verificación de la validez y precisión de los Métodos Univariable (MU), y Multivariables MMU y MMV se deben evaluar patrones certificados; en este caso, se utilizaron patrones de carbón certificados por el NIST (National Institute of Standards and Technology) de E.E.U.U. Los valores certificados de las concentraciones de elementos en los carbones standard, se muestran en la Tabla 3.

SRM 1632B: Bituminous Coal
 SRM 1635 : Subbituminous Coal

Dado que las muestras se encuentran en fase sólida, es necesario un proceso para llevarlas a fase líquida. El tratamiento de las muestras inicia con la pulverización de las mismas hasta un tamaño de partícula de 150 micras (malla 100) y secado a 110°C durante 4 horas. En esta parte del proceso se evalúa el porcentaje de humedad. Para la generación de cenizas, las muestras son calcinadas en una muflla a temperatura de 800°C. Las cenizas así obtenidas se denominan HTA (High Temperature Ashing). Una vez obtenidas las cenizas son sometidas a un proceso de digestión ácida para obtener soluciones analíticas para la inserción en fase líquida en el sistema ICP-AES^{1-3, 23,24}.

El proceso de digestión se realiza en una bomba de digestión Parr con recipiente de teflón a temperatura de 110-120 °C y presión elevada de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Peso de ceniza: 0.2 g
- Mezcla ácida para digestión: 2 ml. de agua regia y 2 ml. de HF (Ácido fluorhídrico).
- Calentamiento por 4 horas en la bomba Parr a una temperatura de 120 °C.
- Enfriamiento, apertura de la bomba. Adición de 1 gr de ácido bórico, para atenuar el efecto del ácido fluorhídrico sobre el sistema de la antorcha, en solución y calentamiento en un baño de agua por 20 minutos. El ácido bórico se agrega para que reaccione con los fluoruros insolubles formados por el exceso de HF
- Aforado de la solución resultante a 50 ml

Las soluciones analíticas así obtenidas, son las muestras de trabajo para el análisis ICP-AES

Tabla 2. Valores certificados de los patrones NIST utilizados para ICP-AES

Porcentaje en peso							
Muestra	Mg	Ti	Al	Ca	Fe	Na	K
SRM 1635		0.02®	0.32®		0.239	0.24®	
SRM 1632B	0.0383	0.0454	0.855	0.204	0.759	0.0515	0.0748

Partes por millón								
Muestra	Si	Sr	Ba	Li	V	Cu	Zn	Cd
SRM 1635					5.2	3.6	4.7	0.03
SRM 1632B	14000®	102®	67.5	10®		6.28	11.89	0.0573

® Valores no certificados

3.1.3. Parámetros de trabajo para ICP-AES

En nuestro caso, se utiliza el Argón (Ar) como gas generador del plasma. El sistema ICP-AES está conformado por tres partes: Generador de radiofrecuencias, red de acople y antorcha(Fig. 1) ^{1-3, 23,24}.

- Fuente de RF: (Plasma Therm S/N 2500D). 27,12 MHz. 2,5 Kw. 208/240 V. 3phase. 50/60 Hz, 17/15 A
- Unidad de acoplamiento automático S/N 353
- Antorcha RF: Plasma Therm 2500
- Nebulizador para inyección de las muestras, concéntrico tipo Meinhard de tubo de vidrio y Cámara de condensación
- Bomba peristáltica (Masterflex)

Los parámetros con los cuales se operó el sistema ICP en éste trabajo, se aprecian en la tabla 3. Fueron escogidos de acuerdo a los procedimientos de calibración del sistema implementados experimentalmente en el LEAM^{1-3, 23,24}.

Tabla 3. Condiciones de Operación ICP-AES

Presión Nebulizador	24 psi
Flujo Auxiliar Antorcha	2 L/min
Flujo Externo plasma	12 L/min
Flujo Central (nebulizador)	0.45 l/min
Vel. Bombeo Muestra	Media (1 mL/min)
Hendidija espectrógrafo	40 micras
Temperatura Detector	-15°C
Número Barridos	1024*1*6 barridos, promedian 5 últimos
Tiempo exposición	3 s/barrido

3.2. ANÁLISIS CON EL MÉTODO UNIVARIABLE.

Utilizando la ecuación (1.3) se elabora la curva de calibración (Señal analítica vs. concentración) de cada elemento de interés, tomando como referencia una longitud de onda característica (línea analítica). Se toma como medida de la intensidad de la línea analítica el área bajo el pico en la gráfica Intensidad vs. Longitud de onda. Para la evaluación del área se toman 6 pixeles alrededor del pixel correspondiente al valor máximo del pico. A este valor se le denomina "Señal Analítica". Para este cálculo se cuenta con un software diseñado e implementado en el LEAM^{1-3,12,21,23,24,27}.

Para este caso se realizaron las correspondientes curvas de calibración de cada uno de los elementos de interés en las "Ventanas Espectrales" seleccionadas.

El espectro de emisión de Argón en ausencia de muestras analíticas presenta fundamentalmente líneas de Ar y algunas bandas de origen molecular (OH, NO, N₂⁺). La identificación y clasificación de estas líneas nos permite utilizar el espectro de Ar como espectro de referencia para la búsqueda y asignación de líneas analíticas. Se presentan las curvas de calibración obtenidas para las líneas analíticas correspondientes a Si (288.1 nm) y Ca (422.6 nm) (Fig 2-3). Las curvas de calibración correspondientes a los demás elementos se presentan en los anexos 5-19.

En cada figura se presenta la ecuación de ajuste y el coeficiente de correlación de los datos. En ambos casos, se observa el cumplimiento de la relación entre la señal analítica y la concentración descrita por la ecuación (1.3). El coeficiente de

correlación en todos los casos confirma el buen ajuste del modelo teórico con los datos experimentales.

Con estas ecuaciones se puede determinar la concentración de los elementos en las muestras standard. En las tablas 4 y 5 se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las muestras patrón utilizando el Método Univariable, y se reporta la concentración promedio de cada elemento, evaluada con cada una de las líneas utilizadas, junto con los valores certificados. Este proceso corresponde a la fase denominada de validación de modelo. Los límites de detección, evaluados de acuerdo a la sección (1.2.3), se reportan en la tabla 6.

Para el método univariable se seleccionaron las ventanas apropiadas para la observación; para algunos elementos, por ejemplo, el Ca, no se elaboraron las curvas para las líneas 393.3 y 396.8 nm (Ventana 6.69) ya que saturan el detector, incluso en bajas concentraciones (Fig. 4), por esta razón se seleccionó la línea 422.6 nm; el Na presenta interferencia en la línea 589.0 nm con la línea de Ar 588.8 nm (Fig. 5), por lo que se trabaja con la línea 589.5 nm; el Sr 460.1 nm está dentro de una banda molecular, se utiliza la línea 421.5 nm; la línea 438.4 nm de V interfiere con la línea 438.3 nm de Fe (Fig. 6), se utiliza la 437.9 nm de V y 432.5 y 430.7 nm para el Fe. En el caso del K, las líneas 766.4 y 769.8 nm se encuentran dentro de una banda (Fig. 7), junto a líneas de Ar que saturan el detector, aunque esta cercanía no afecta el análisis univariable. Esto permite ver el desaprovechamiento de gran parte de la información espectral disponible, lo que conduce al desarrollo de métodos de análisis que permitan aprovechar al máximo los datos obtenidos, para esto se desarrolló el Método multivariables univentana y multiventana, los cuales se explican a continuación.

3.3. ANÁLISIS CON MÉTODOS MULTIVARIABLES

En la fase de calibración para el Método Univentana así como para el Método Multiventana se requiere el modelamiento del espectro unitario de cada uno de los elementos de interés en cada una de las Ventanas Espectrales, en esta sección se definen los criterios para el modelamiento de los espectros unitarios para cada una de las técnicas y se presentan los resultados obtenidos.

3.3.1. Modelamiento de Espectros Unitarios

En nuestro caso, el detector no permanece fijo en una posición (ventana espectral) dada, como ya se mencionó antes, por limitantes de tipo instrumental (tamaño del detector) para barrer el espectro es necesario girar la rejilla de difracción, esto implica que cada vez que se quiera tomar la misma región espectral, se pueden presentar microdesplazamientos sobre el detector, haciendo que se desplace la posición del espectro completo sobre los píxeles, teniendo en cuenta la

sensibilidad del modelamiento propuesto frente a estas variaciones, hace necesario evaluar y corregir el corrimiento cada vez que se toma una región espectral.

Esta corrección debe hacerse cada vez que se toma una región espectral. El proceso de corrección del desplazamiento se inicia con la identificación de líneas de referencia para cada ventana, determinación del píxel (posición del valor del y_i) donde se encuentra ubicado el pico (valor de máxima intensidad) del vector Y ; y evaluación de los desplazamientos espectrales (corrimiento en píxeles) de las líneas respectivas en cada uno de los espectros. La corrección de este desplazamiento consiste en ubicar la línea en el píxel correspondiente, lo que implica eliminar un número de datos para mantener el tamaño del vector Y constante, los datos eliminados se reemplazan por el valor promedio de los 7 píxeles anteriores al punto de corte, y serán ubicados al comienzo (final) del vector original, dependiendo de la dirección del desplazamiento. Este procedimiento se aplicó a todos los espectros para corregir los corrimientos espectrales en cada una de las ventanas de interés. El diagrama de flujo del procedimiento utilizado se presenta en el anexo 4.

En el caso de los Espectros ICP-AES el gas que permite la generación del plasma es Argón (Ar), por lo tanto, en el espectro de emisión que se obtiene, el espectro del Ar forma parte del background observado. Esto hace que se presenten interferencias espectrales tanto entre líneas de elementos de interés como con líneas de Ar o bandas moleculares de gases provenientes del entorno; también se utiliza el espectro de Ar, como una "regla" para identificar y asignar las longitudes de onda, además, se usa también como mecanismo de corrección de dichos corrimientos espectrales.

Teniendo esto presente es conveniente al aplicar el método Multivariable Univentana (MMU) y Multiventana (MMV) incluir el Ar dentro del modelamiento, teniendo en cuenta que es el elemento mayoritario y usar espectros blanco en el modelo, considerando un espectro de blanco el obtenido de una muestra los mismos procesos químicos y físicos del analito, pero sin incluir el analito.

Dado que los elementos de interés están en concentraciones de partes por millón (ppm); al incluir el Ar como elemento del modelo, se considera que su concentración es del 100%, correspondiendo a una concentración de 10^6 ppm, como una aproximación apropiada a la proporción a la composición del plasma.

La utilización de una muestra de blanco en el proceso analítico es de uso común en las técnicas analíticas, en este caso se incluye como un parámetro a evaluar en el proceso de modelamiento. La inclusión de espectro blanco en el modelamiento estaría justificada por la necesidad de determinar la forma del espectro, para lograr determinar la varianza espectral del residuo de la manera más exacta posible.

Para efectos de comparación, se van a desarrollar 4 situaciones al elaborar los modelos:

- a. Modelar el espectro unitario de los elementos sin incluir el Ar como elemento del modelo ni el espectro de blanco correspondiente.
- b. Modelar el espectro unitario de los elementos sin incluir el Ar como elemento del modelo incluyendo el blanco correspondiente.
- c. Modelar el espectro unitario de los elementos y del Ar sin incluir espectro de blanco
- d. Modelar el espectro unitario de los elementos y del Ar incluyendo el blanco correspondiente.

En cada una de las situaciones posibles: Interferencia con bandas moleculares o cercanía con elementos interferentes del background, solapamiento entre la línea analítica de interés y líneas de Ar o solapamientos severos o múltiples, se realizaron los 4 modelamientos propuestos para un caso representativo de cada situación y se hace la comparación entre los espectros experimentales y los espectros unitarios obtenidos en cada caso.

Para seleccionar el modelamiento correcto se debe calcular el espectro unitario del elemento de Interés, comparar este espectro unitario modelado con los espectros experimentales observados y determinar el residuo espectral, es decir la diferencia entre el espectro experimental observado y el calculado por el Método. Esto da una evaluación de tipo cualitativo del modelo adecuado.

En el caso de señales provenientes de bandas moleculares, caso de la ventana 6.44, las líneas de Mg (383.2, 383.8 nm coinciden con la "cola" de la banda de CN 388.3 nm, y se encuentran muy cerca una línea de Ar (383.4 nm). Se debe verificar la capacidad del método MMU y MMM para eliminar o atenuar el efecto de la señal de Ar y de la banda sobre el espectro unitario del Mg. Se hacen los cálculos para cada uno de los casos.(Fig.8 -12).

En las figuras (8 a 12) se presentan los resultados de modelamiento para el Ar y el Mg; en las figs. 8-9 se aprecia el espectro unitario de Mg calculado sin utilizar el Ar, en la fig. 8 se presenta el espectro modelado sin utilizar el blanco y en la fig. 9 utilizando el blanco; al observarlas se aprecia que incluir el espectro blanco, aunque permite corregir parcialmente los errores en los cálculos del espectro unitario, no elimina la asignación errónea de líneas de Ar dentro del espectro de Mg, esto permite concluir la necesidad de incluir el Ar entre los elementos a modelar, para lograr que el Método resuelva y asigne de manera correcta las líneas (espectro) del elemento de interés.

Fig. 2. Curva de Calibración Si 288.1 nm para ICP-AES

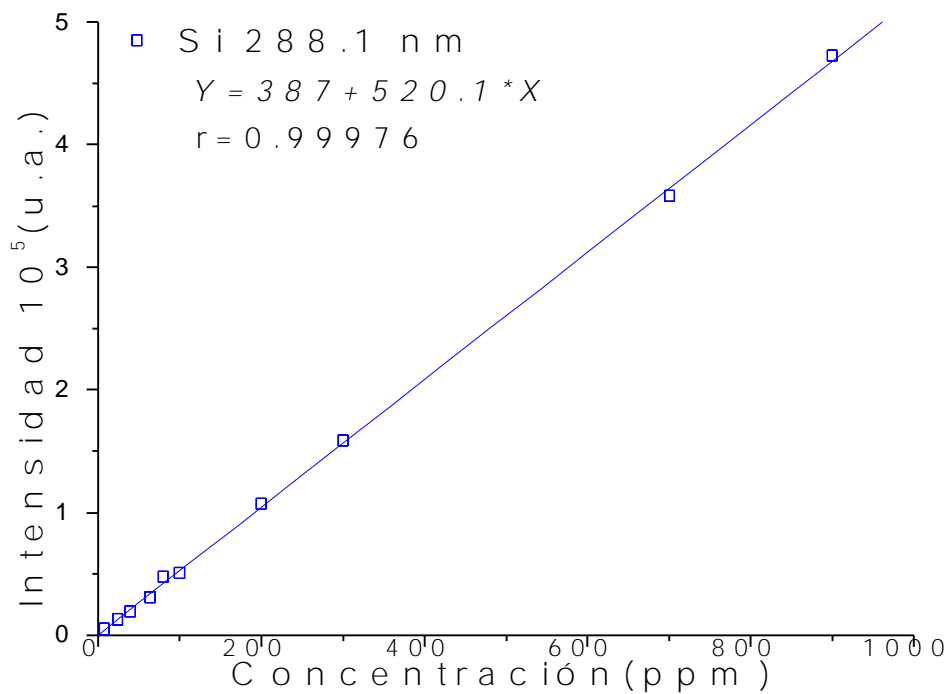


Fig. 3. Curva de calibración Ca 422.6 nm para ICP-AES

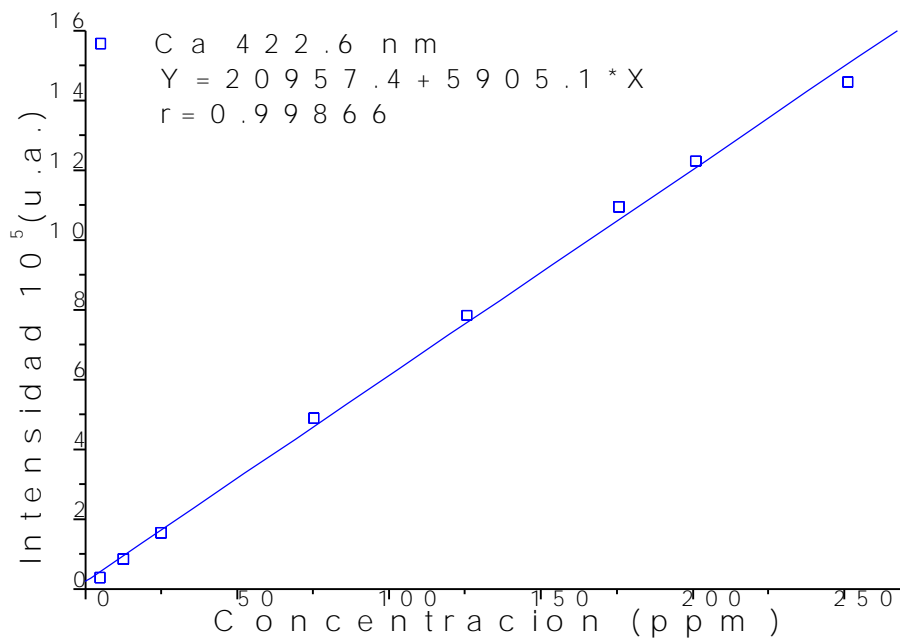


Tabla 4. Fase de validación. Modelo Univariable Análisis (UA) por ICP-AES del Carbón Standard NIST 1635

Elemento	Conc NIST (% en peso)	Línea analítica (nm)	Concentración LEAM UA (% en peso)
Al	0.320*	394.4	0.256
		396.1	0.406
Ti	0.020*	344.3	0.016
		444.3	0.011
		446.8	0.012
Fe	0.239*	430.7	0.388
		432.5	0.045
Mg	--	279.5	0.079
		280.2	0.088
Si	--	288.1	0.676
Sr	--	421.5	0.007
Ca	--	422.6	0.43
Ba	--	455.4	0.003
Na	0.24	589.5	0.11
Li	--	670.7	0.004
K	--	766.4	0.030
		769.8	0.026

*Valores certificados por el NIST. Concentración en porcentaje en peso

Tabla 5. Fase de validación. Modelo Univariable Análisis (UA) ICP-AES de Estándar NIST 1632b.

Elemento	Conc NIST	Línea analítica (nm)	Concentración LEAM (UA)
Al	0.855*♣	394.4	0.379
		396.1	0.569
Ti	0.0454*♣	344.3	0.040
		444.3	0.024
		446.8	0.028
Fe	0.759*♣	430.7	0.623
		432.5	0.406
Mg	0.0383*♣	279.5	0.035
		280.2	0.038
		383.2	0.007
		383.8	0.019
Si	14000*♠	288.1	12618.98
Sr	102*♠	421.5	62.58
Ca	0.204*♣	422.6	0.151
Ba	67.5*♠	455.4	38.53
Na	0.0515*♣	589.5	0.048
Li	10*♠	670.7	35.218
K	0.0748*♣	766.4	0.063
		769.8	0.027

* Valores certificados NIST
♠ concentración en ppm

♣ Concentración en porcentaje en peso

Tabla 6. Límites de Detección (L.D.) para el Método Univariable (UA) en la técnica ICP-AES

ELEMENTO	LINEA(nm)	L.D.(ppm)
Mg	279.5	0.013
	280.2	0.009
	285.2	0.03
Si	288.1	0.84
Cu	324.7	0.035
	3273	0.08
Ti	334.9	0.05
Mg	383.2	2.04
	383.8	0.516
Al	394.4	--
	396.1	--
Ca	422.6	0.04
Sr	421.5	0.23
Fe	430.7	0.57
	432.5	0.30
V	437.9	0.44
Ti	444.3	0.369
	446.8	0.222
Ba	455.4	0.60
Cd		1.06
Zn		626
Na	589.5	0.75
Li	670.6	0.036
K	766.4	0.29
	769.8	--

En las figs 10 a 12 se muestran los resultados del modelamiento hecho incluyendo el Ar, con y sin incluir el espectro blanco y se comparan con los espectros experimentales. En el espectro de Mg, modelado incluyendo el Ar, se observa un fondo prácticamente nulo, el Método incluye en el espectro unitario de Ar las fluctuaciones de la señal y asigna de manera correcta las líneas a cada uno de los elementos modelados. En la figura 12 se comparan los espectros unitarios del Ar y de Mg con el espectro experimental de Mg. Se observa la concordancia del espectro unitario de Ar con el espectro experimental de Ar y el espectro de blanco. La utilización del blanco en este caso no parece afectar los cálculos.

Fig. 4. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 6.69

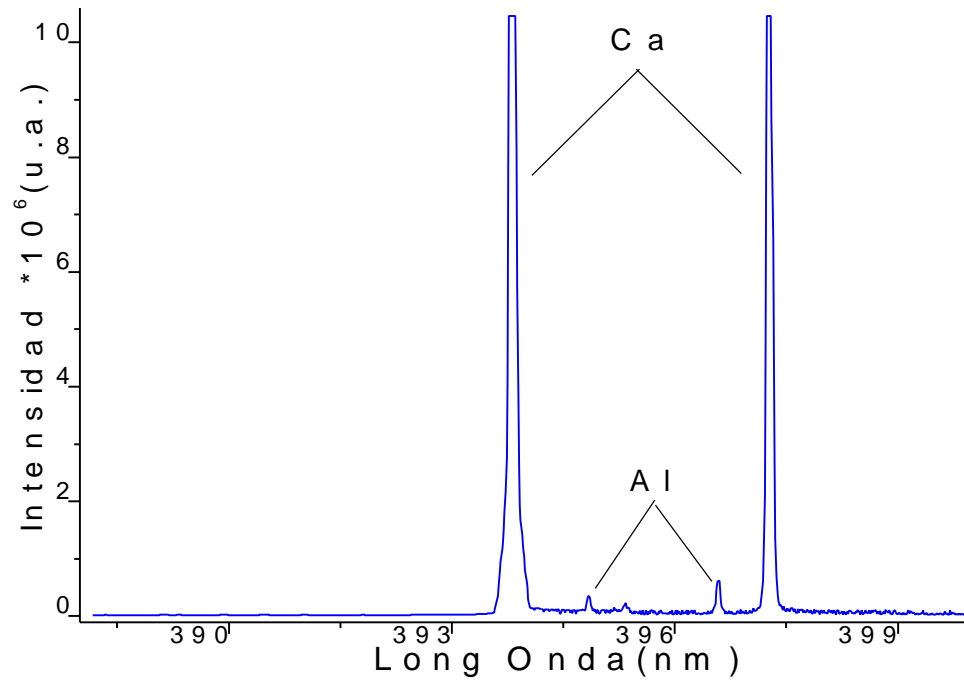


Fig. 5. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 10.06

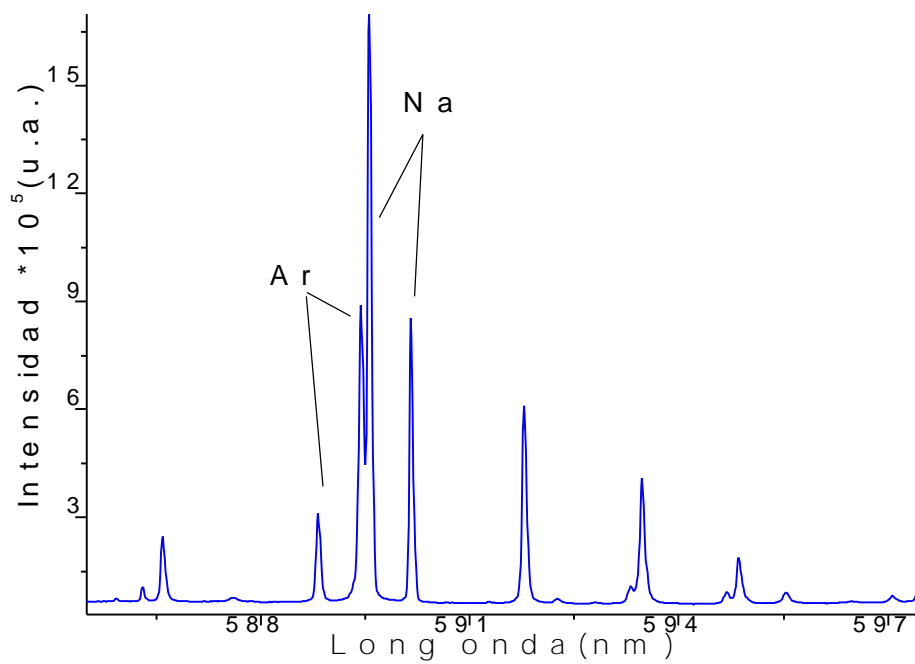


Fig. 6. Espectro ICP-AES de Patrón de Fe y V. Ventana 7.40

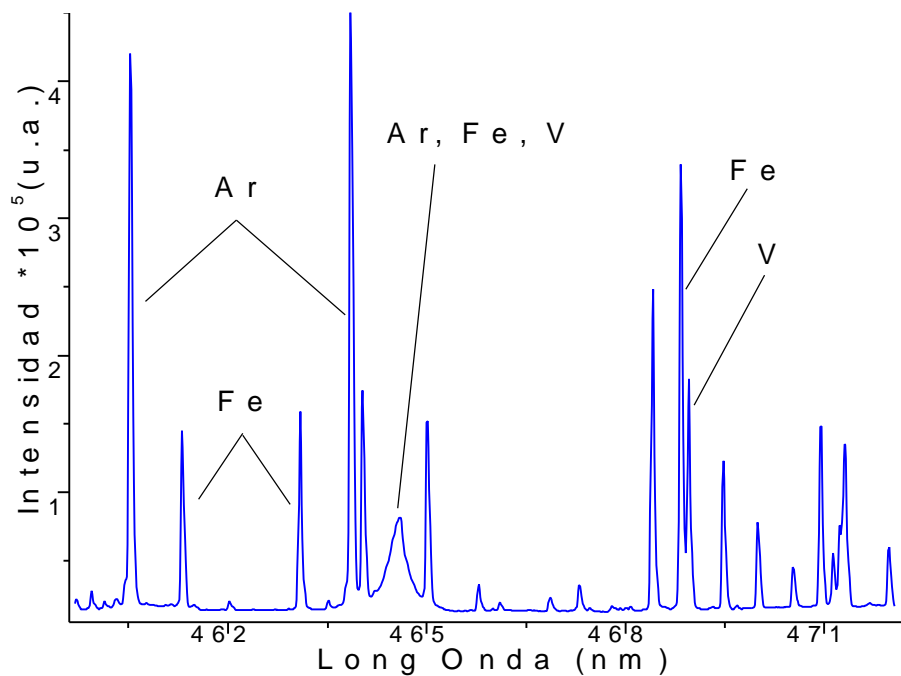
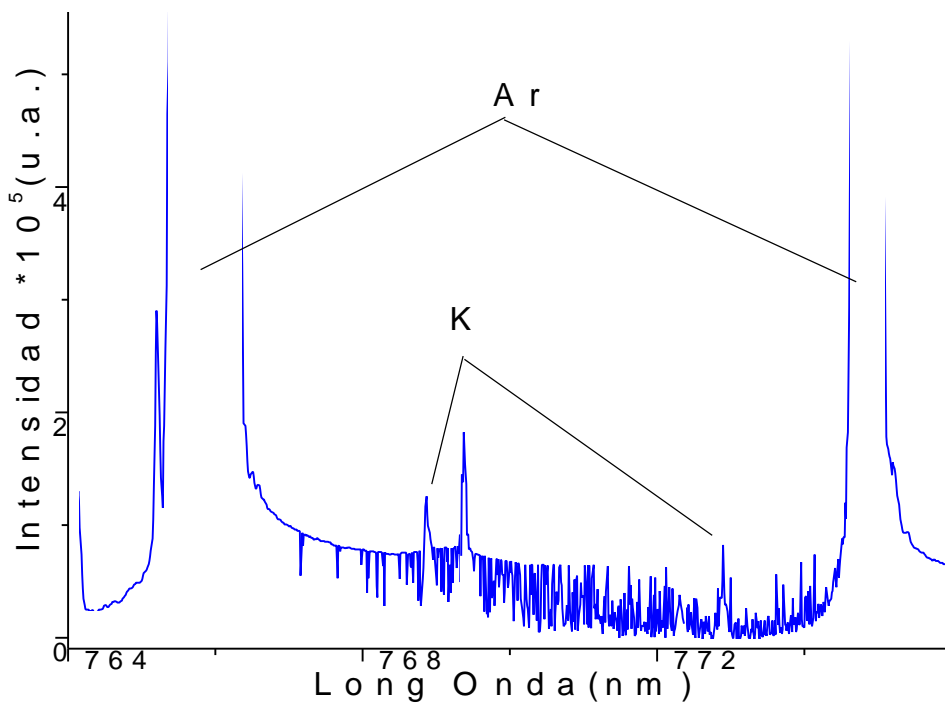


Fig. 7. Espectro ICP-AES de Standard 1635. Ventana 13.12



Un caso de mayor interés es la interferencia entre una línea analítica de un elemento de interés y una línea de Ar. Un ejemplo se presenta en la Ventana Espectral 10.06. La interferencia se presenta entre la línea de Na 588.996 nm y la línea de Ar 588.8nm. Se realizó el cálculo para cada uno de los casos (Fig. 13-17)

En las figs. 13 a17 se presentan los resultados del modelamiento, utilizando los cuatro casos, hecho para el Na y el Ar en la ventana 10.06. En las figs.13-14 se presenta el espectro del Na modelado sin incluir el Ar, en la Fig. 13 se tiene el espectro modelado sin incluir el blanco y en la Fig. 14 con la inclusión del blanco; se observa que aunque se incluya el espectro de blanco no se corrige la asignación errónea de líneas en los espectros, y mucho menos se elimina la interferencia entre los elementos. Se confirma la necesidad de incluir el Ar en el modelamiento

En las Figs. 15 a 17 se muestran los espectros unitarios de Na y Ar, modelados con y sin el blanco, incluyendo el Ar en el análisis. La inclusión del Ar en el modelo permite resolver la interferencia espectral y asignar de manera correcta las líneas de cada elemento.

Se confirma la necesidad de utilizar de Ar como componente del modelo, para lograr un correcto modelamiento de los espectros unitarios. Con las Figs 13 a 17 se concluye la capacidad del Método para diferenciar y asignar las líneas (espectro) del elemento de interés, en caso de solapamiento severo de dos líneas analíticas. Se aprecia que el método es indiferente a la utilización del espectro de blanco.

Para analizar la capacidad del Método para resolver la interferencia entre 3 o más elementos, se observa el caso del Fe, V y Ar en la ventana espectral 7.40. En este caso interfieren: 438.351 nm de Fe, con 438.471 nm de V; otra interferencia ocurre entre 434.326 nm de Fe, 434.106 nm de V y 434.1 nm de Ar (Fig. 6). En este caso, se incluirá el blanco en los cálculos, dado que no se observó variación entre los espectros modelados con blanco o sin el blanco.

En la Fig. 18 se observan los espectros experimentales de Ar, Fe+Ar y V+Ar, de manera separada. En la Fig. 19 se observa el espectro unitario de Fe y V modelado sin incluir el Ar dentro del análisis y se comparan con el espectro experimental de Ar, se observa la asignación incorrecta de líneas de Ar en los espectros de Fe y V. Como se determinó en los casos anteriores la no utilización del espectro de Ar en el modelamiento, ocasiona asignaciones incorrectas en los espectros unitarios de los elementos de interés.

En la Fig. 18 se observan los espectros experimentales de Ar, Fe+Ar y V+Ar, de manera separada. En la Fig. 19 se observa el espectro unitario de Fe y V modelado sin incluir el Ar dentro del análisis y se comparan con el espectro experimental de Ar, se observa la asignación incorrecta de líneas de Ar en los

espectros de Fe y V. Como se determinó en los casos anteriores la no utilización del espectro de Ar en el modelamiento, ocasiona asignaciones incorrectas en los espectros unitarios de los elementos de interés.

En las Fig. 20-21 se comparan los espectros unitarios de Fe y V, calculados incluyendo el Ar, y se comparan con los espectros experimentales. Se observa la correcta asignación de líneas en los espectros y la resolución de la interferencia espectral.

Observando las figuras (8 a 21) se verifica la capacidad del MMU y MMM para resolver casos severos de solapamiento e interferencias, donde el análisis univariable no puede ser aplicado.

Con los resultados anteriores, se establece que el modelamiento será realizado incluyendo el Ar dentro de los elementos a modelar, con una concentración representativa de $1 \cdot 10^6$ ppm, además se utilizará un blanco de cada uno de los patrones standard en cada una de las ventanas. El modelamiento será realizado para las ventanas consignadas en la tabla 1.

Con estos espectros unitarios ICP-AES evaluados, se pasa a la fase de validación, es decir, se utilizan espectros de muestras standard con concentraciones conocidas y utilizando el método se determina la concentración de los diferentes elementos. Esto permite evaluar la exactitud del método.

Se presentan los espectros unitarios de los elementos modelados en la ventana (4.80), (Fig. 22), Ventana 6.69 (Fig.23), Ca y Sr ventana 7.22 (Fig. 24) y Ventana 10.06 (Fig. 25), en las figuras se observa los espectros unitarios de los elementos modelados en cada ventana.

Al observar la Fig. 23, el espectro de Al, se observa la asignación incorrecta de líneas de Ca al Al, de igual forma ocurre en la ventana 7.22 con el espectro de Sr. Esta asignación errónea, puede estar relacionada con el hecho de que el Ca es una impureza normalmente presente en el agua que suele utilizarse para realizar la dilución y digestión de las muestras; para estas dos ventanas no fue utilizado un espectro de blanco. Se confirma la necesidad de incluir una solución de blanco en el modelamiento, para la asignación correcta del espectro de cada elemento

Fig. 8. Comparación del Espectro Unitario ICP-AES de Mg modelado sin el blanco y sin incluir el Argón, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44

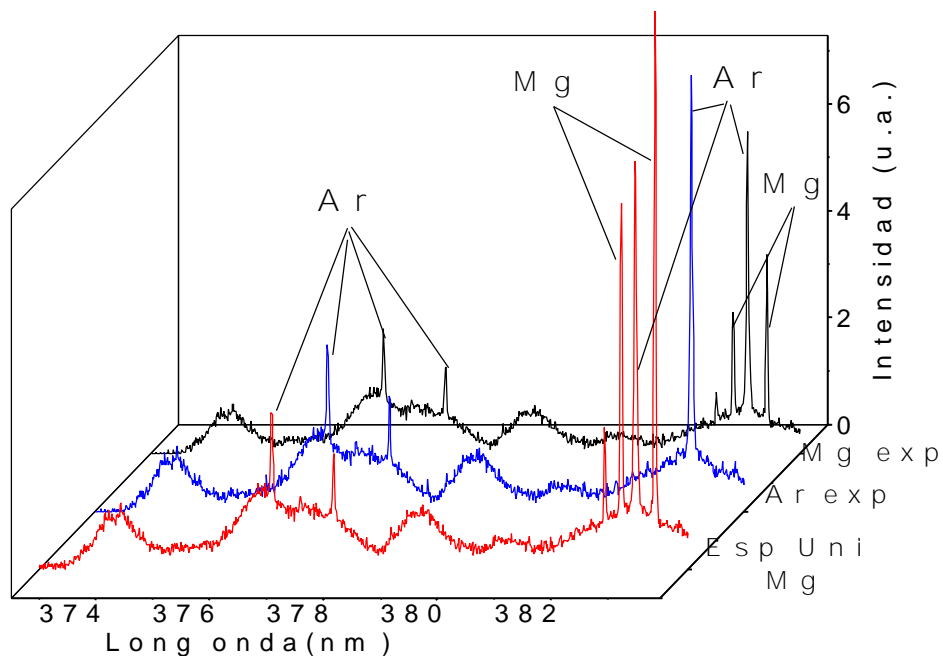


Fig. 9. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Mg, Modelado sin incluir el Ar con el blanco, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44

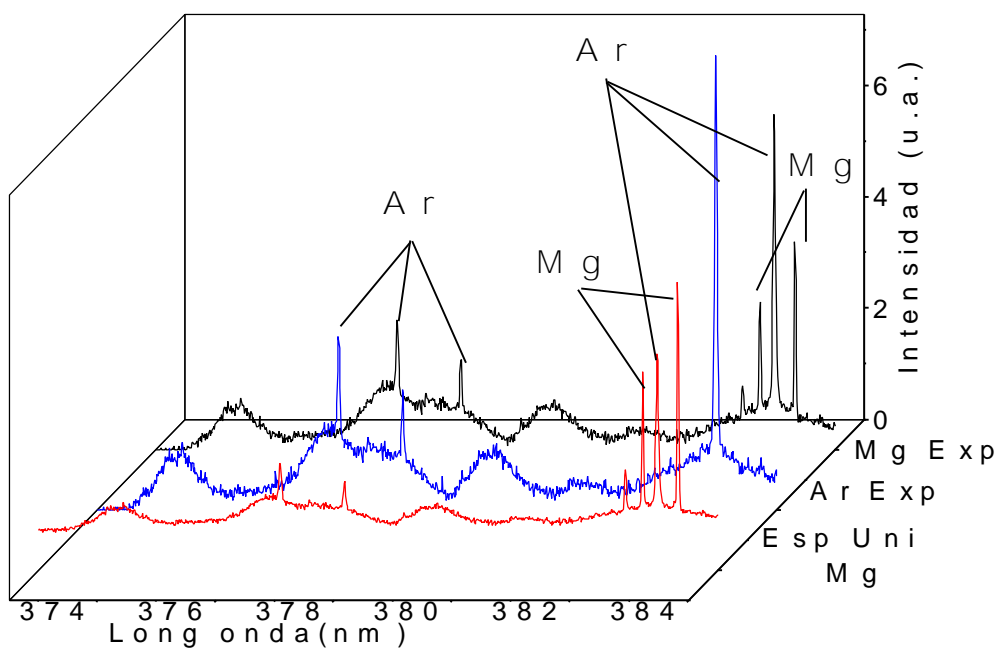


Fig. 10. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Mg, Modelado sin el blanco incluyendo el Ar, con los espectros ICP-AES de Ar y Mg Ventana 6.44

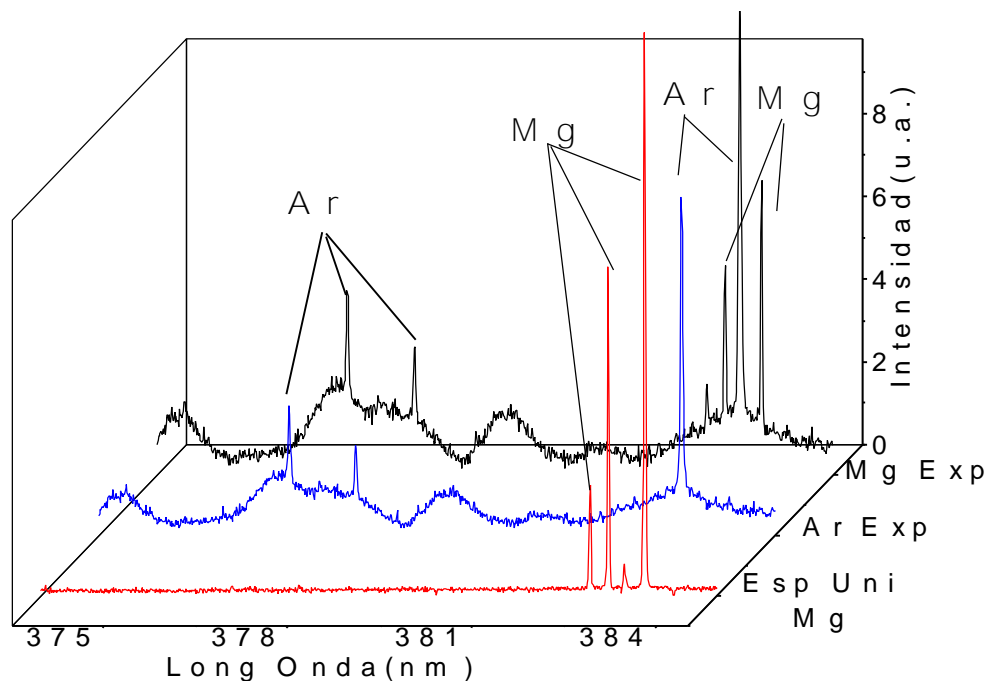


Fig. 11. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Ar y Mg, modelados utilizando Espectro de blanco, con el espectro ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44

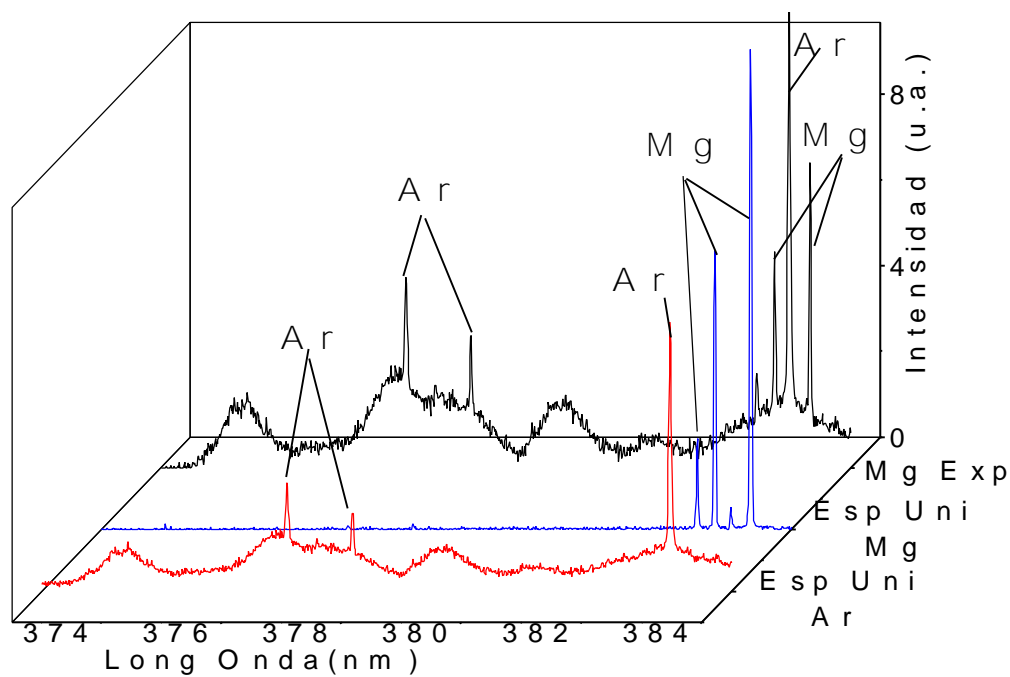


Fig. 12. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Mg y Ar, Modelados sin el blanco, con el espectro ICP-AES de Ar y Mg. Ventana 6.44

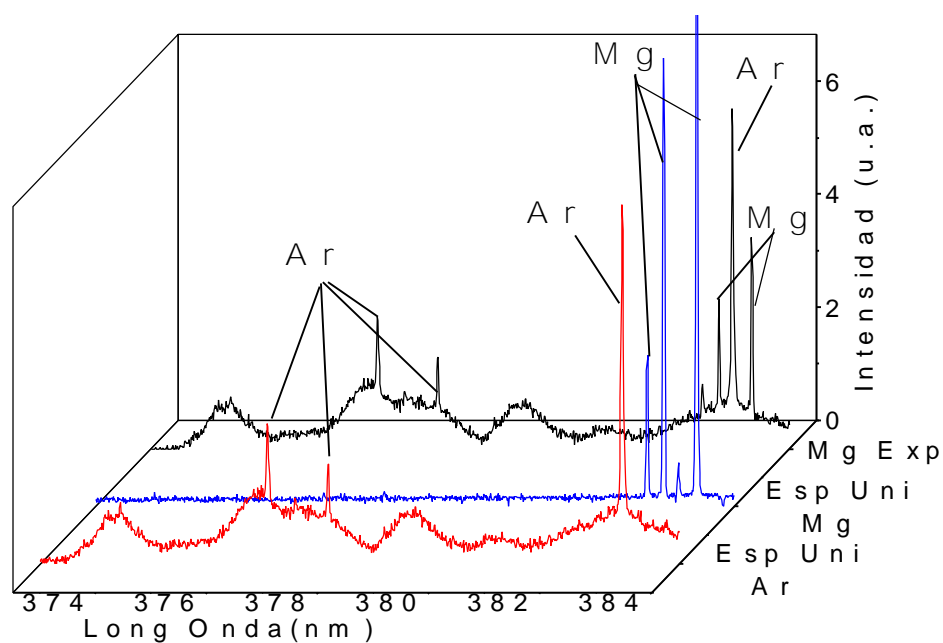


Fig. 13. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Na, modelado sin incluir el Ar y el blanco, con los espectros ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06

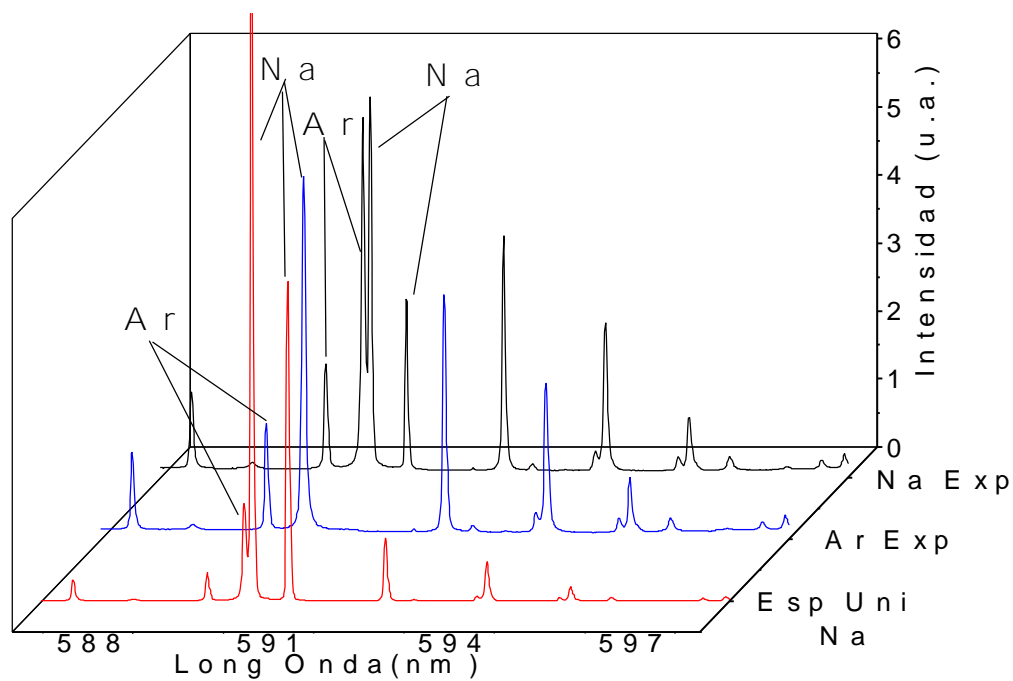


Fig. 14. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de Na, modelado sin incluir el Ar y utilizando el blanco, con los espectros ICP-AES DE Na y Ar. Ventana 10.06

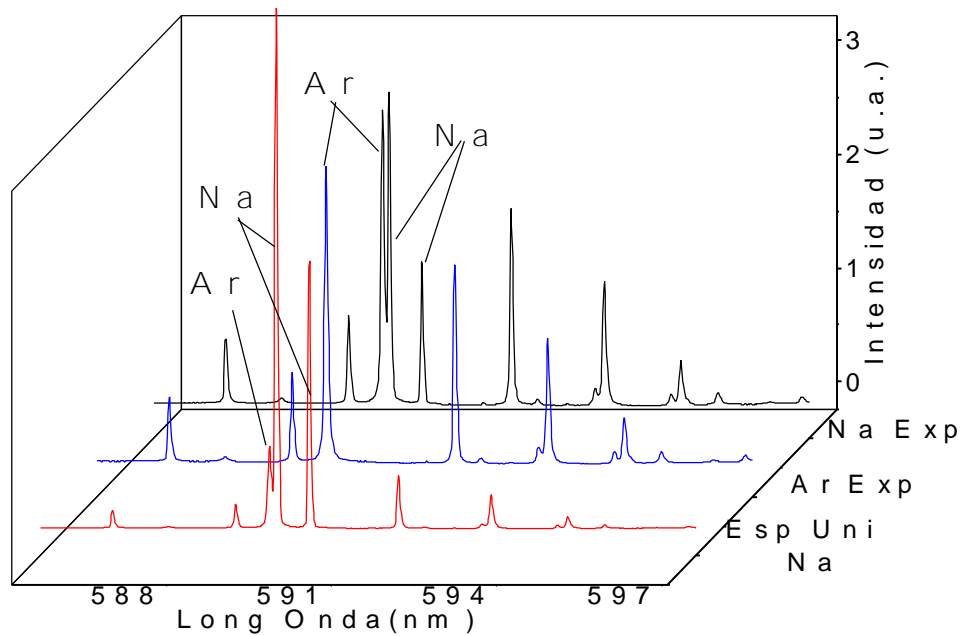


Fig. 15. Comparación del Espectro unitario ICP-AES del Na, modelado incluyendo el Ar y sin utilizar el blanco, con el espectro ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06

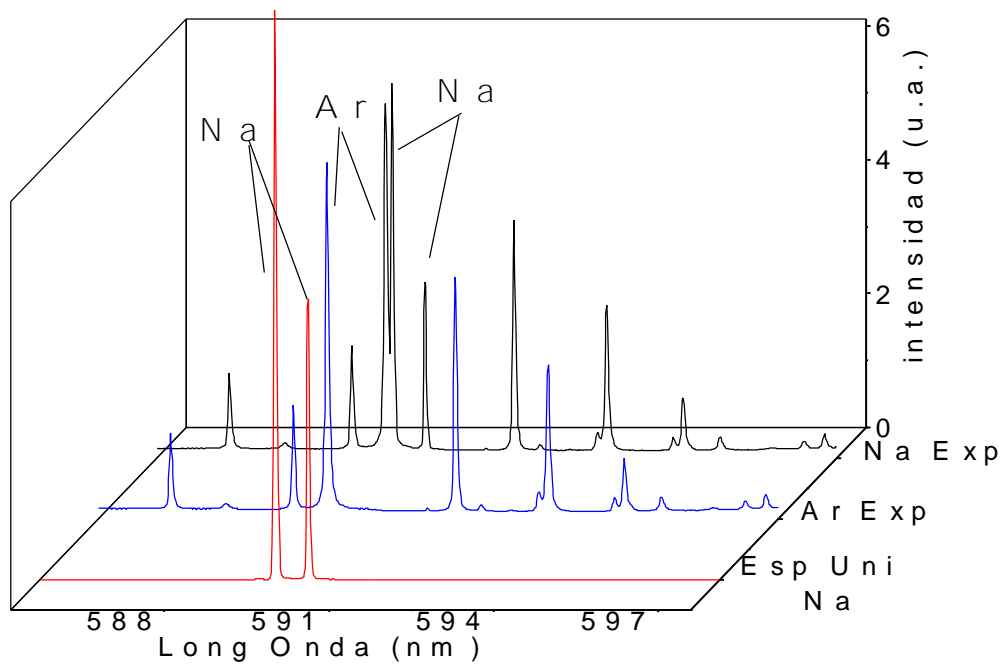


Fig. 16. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar modelados sin utilizar el blanco, con el espectro ICP-AES de Na. Ventana 10.06

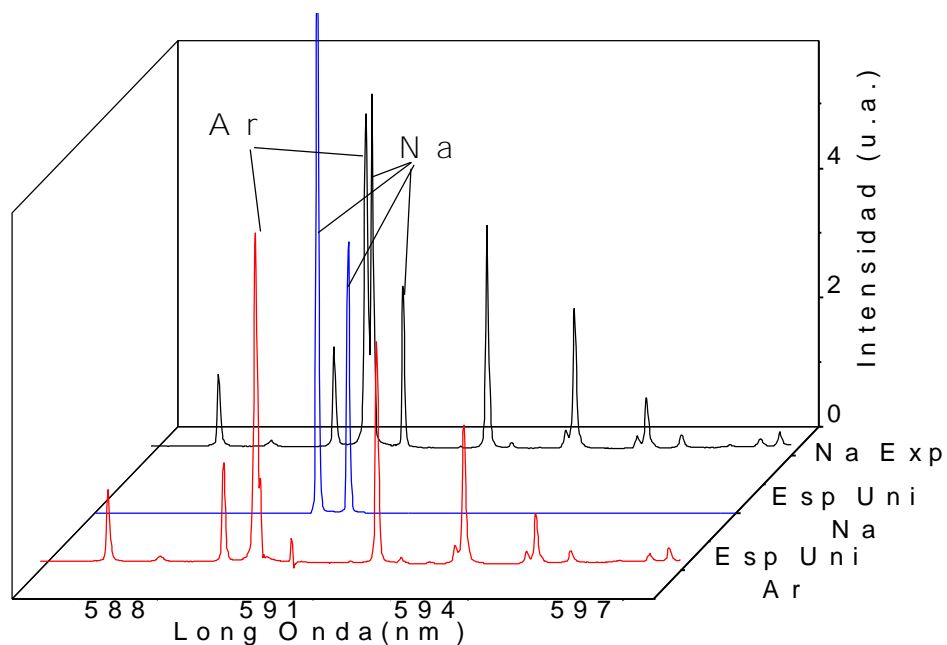
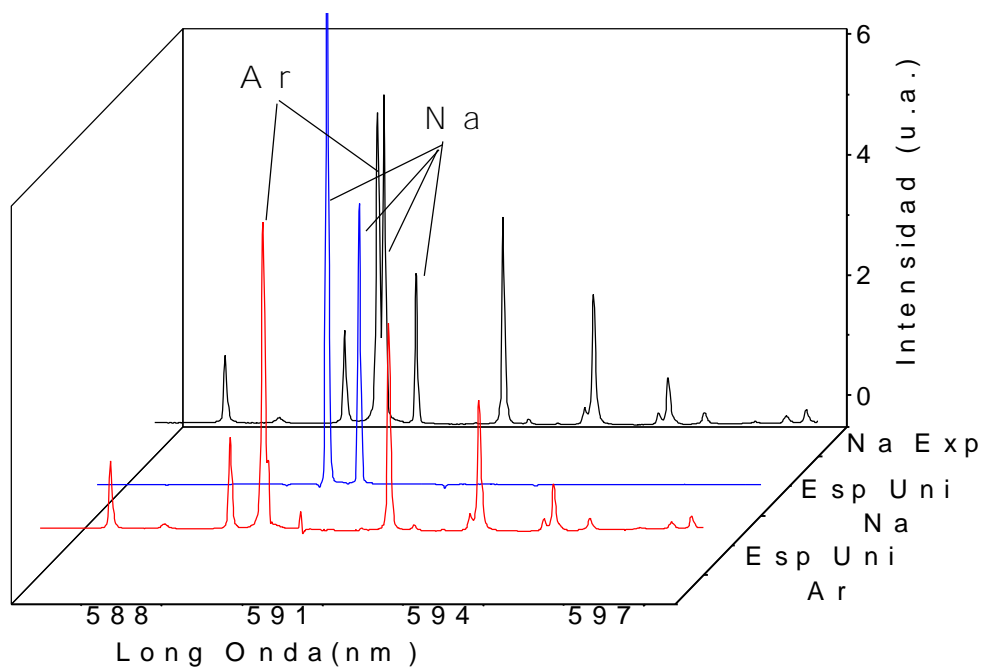


Fig. 17. Comparación de los Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar, modelados utilizando el blanco, con el espectros ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06



3.3.2. Análisis con el Método Univentana (MUV)

Como se mencionó en la sección (2.2.2.1), en este método se desarrolla un modelo para cada una de las ventanas. El modelo, en la fase de calibración, consiste en determinar los espectros unitarios de todos los elementos en cada una de las ventanas de acuerdo a la expresión (2.35). Las características y el procedimiento de modelamiento de los espectros unitarios de los elementos consignados en la tabla 1.

Con estos espectros unitarios calculados como se explicó en las secciones 3.3.1.1. y 3.3.1.2. se pasa a la fase de validación, es decir, se evalúan espectros de muestras standard, con concentraciones conocidas, con el método univentana y se determina la concentración de los elementos. Esto permite evaluar la exactitud del método.

En la fase de validación, como ya se mencionó antes, se evaluaron muestras standards certificadas. Los resultados aplicando el MMU se reportan en las Tablas 7 y 8. Los límites de detección(L.D.) para esta técnica, utilizando análisis con el Método Univentana, se reportan en la tabla 10. En el caso del Al, no determinó el L.D., dado que no se preparó solución de blanco.

3.3.3. Método Multiventana(MMM)

En el método Multiventana, una vez elaborado el modelo en cada una de las ventanas, es decir, con los espectros teóricos de cada uno de los elementos modelados en cada una de las ventanas, es necesario determinar el peso estadístico de cada una de ellas, para realizar el "promedio ponderado". Para esto se debe determinar la varianza del residuo espectral en cada una de las ventanas y cuantificar el peso estadístico de cada uno de los elementos con las ecuaciones (2.53 a 2.71).

Teniendo en cuenta que el modelamiento de los espectros unitarios en ambos métodos es el mismo, se utilizan los espectros unitarios determinados para cada una de las ventanas con el Modelo Univentana para los cálculos multiventanas. Se utilizará el Método Multiventana para dos elementos: Mg y Ti, que cuentan cada uno de ellos con dos ventanas, el resto de elementos sólo se evalúa ventana.

En la tabla 13 se presentan los Límites de Detección , en ppm, para el Método multiventana (MMM) aplicado a ICP-AES

Fig. 18. Espectros experimentales ICP-AES de Ar, Fe y V. Ventana 7.40

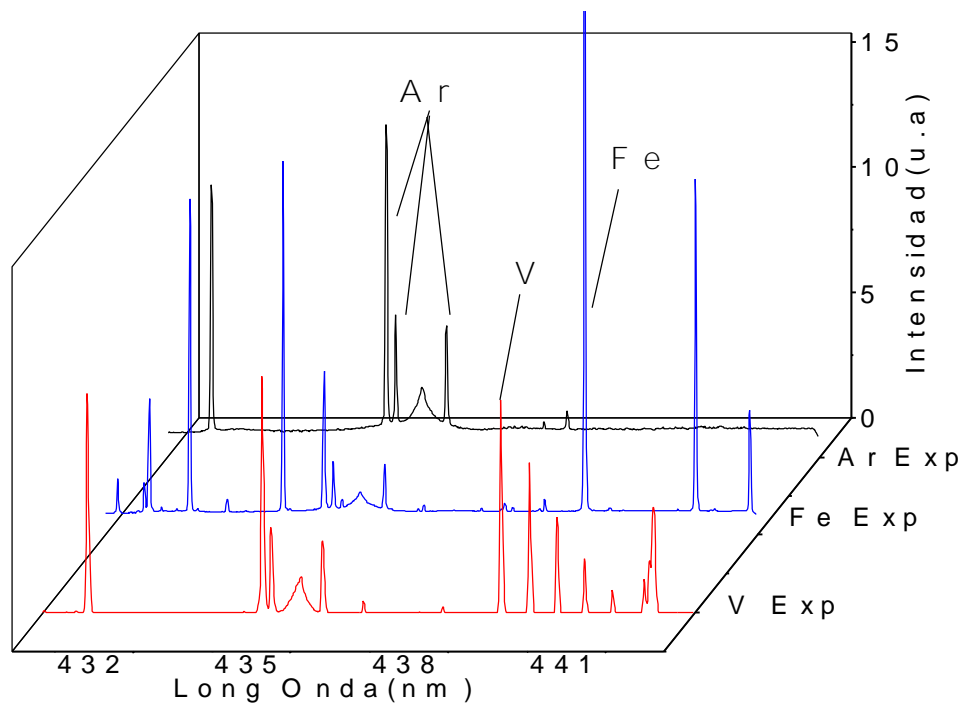


Fig. 19. Comparación de los Espectros Unitarios de los Espectros Unitarios ICP-AES de Fe y V modelados sin incluir el Ar , con el espectro ICP-AES de Ar.

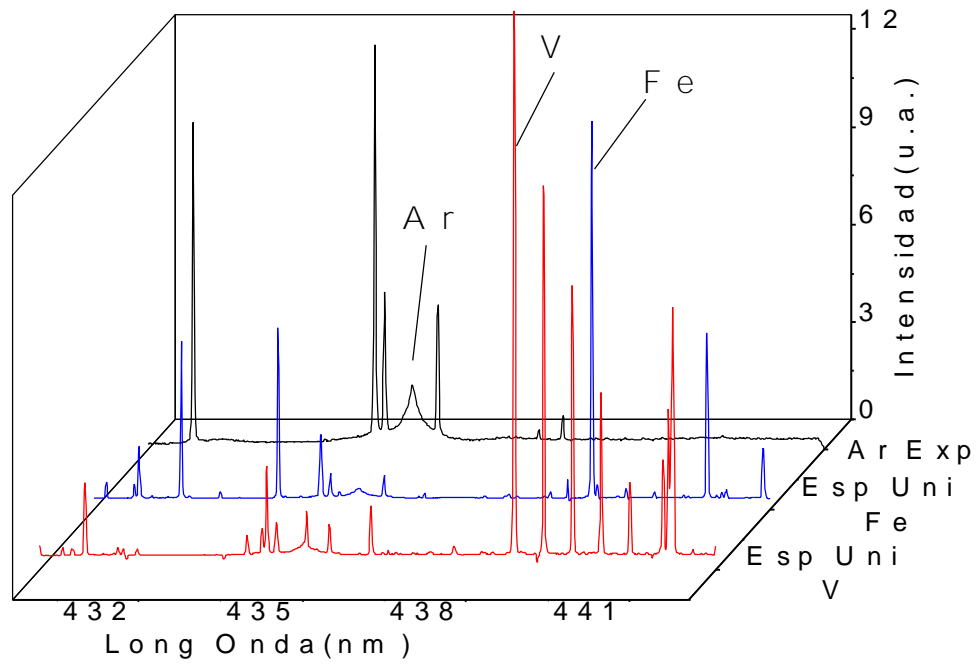


Fig. 20. Comparación del Espectro Unitario ICP-AES de Fe, Modelado incluyendo el Ar, con el espectro ICP-AES de Fe y Ar. Ventana 7.40

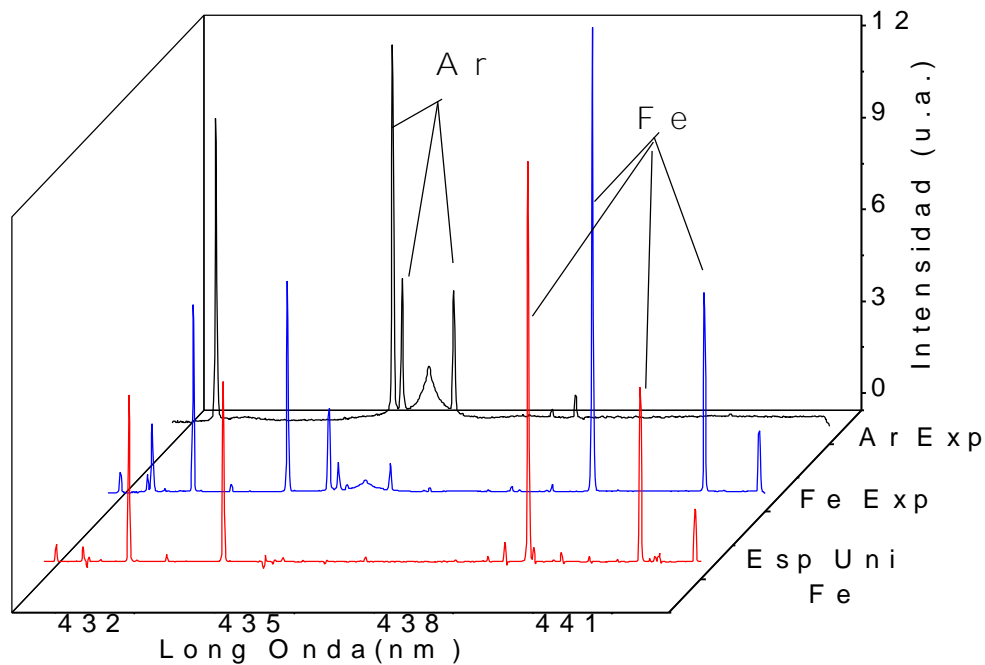
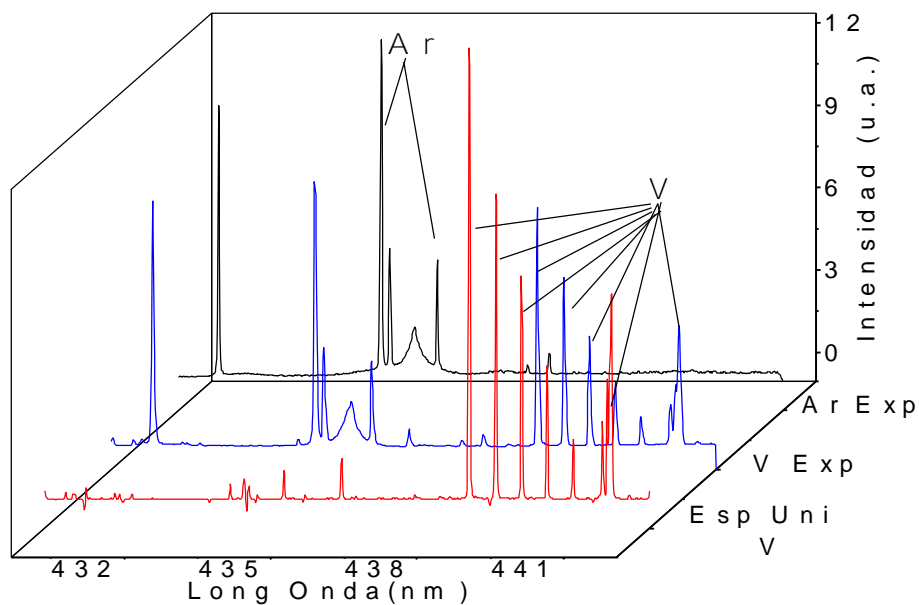


Fig. 21. Comparación del Espectro unitario ICP-AES de V, Modelado incluyendo Ar, con el espectro ICP-AES de V y Ar. Ventana 7.40



3.4. ANÁLISIS COMPARATIVO

Para el análisis de datos se han utilizado tres métodos: Univariable, Univentana y Multiventana. Con cada uno de estos Métodos se evaluaron espectros de muestras standard, y se reportan las concentraciones calculadas para cada uno de los casos. Además, se determinaron los límites de detección para cada uno de los métodos.

En esta sección se hace una comparación de los resultados obtenidos con cada uno de los métodos para establecer los beneficios o desventajas que puedan presentar cada uno de ellos. No obstante, es necesario aclarar algunos de los aspectos relacionados con el diseño de las muestras.

Como ya se mencionó antes, los patrones de calibración usados son, en su mayoría, soluciones preparadas a partir de óxidos de elementos puros, con su respectiva solución de blanco; en el caso particular del Al, para el cual no se utilizó un blanco, dado que el patrón venía en forma líquida.

Este proyecto se realizó enmarcado en un proyecto general del LEAM, por lo tanto, las muestras para la fase de calibración no fueron diseñadas para la aplicación de métodos multivariados; los patrones de los elementos fueron tomados de manera individual; no obstante el Ca y Sr; y la pareja Fe y V, fueron preparados para ser tomados de manera simultánea en la misma región espectral (Ventana).

Es necesario mencionar que para la mayoría de los elementos se utilizó una sola ventana espectral, con excepción de Mg y Ti, que se tomaron en dos ventanas espectrales; por lo tanto el Método Multiventana sólo fue aplicado de manera completa, es decir, como promedio ponderado a estos dos elementos.

Estas situaciones dificultan la implementación y aplicación del Método Multivariados Multiventana (MMM), porque no se modelan de manera adecuada las interferencias y solapamientos entre los elementos y el Ar, en todas las regiones espectrales evaluadas, aumentando la posibilidad de obtener datos que no sean totalmente confiables, puesto que no se han tomado en cuenta las desviaciones del modelo debido a efectos de matriz e interferencias. La señal de fondo fue incluida en el modelamiento con el uso del Ar como elemento mayoritario en la matriz, al realizar el cálculo se le atribuyen al Ar las posibles fluctuaciones en el fondo, reduciendo el término de error.

Fig. 22. Espectros unitarios ICP-AES de Mg, Si y Ar. Ventana 4.80

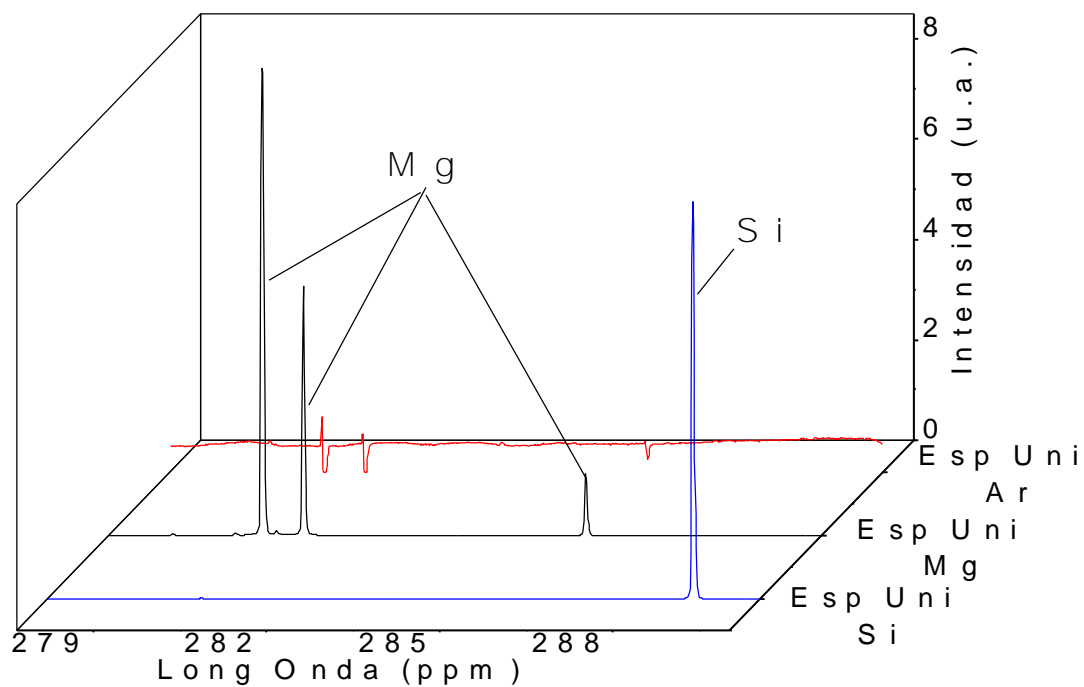


Fig. 23. Espectros Unitarios ICP-AES de Al y Ar. Ventana 6.69

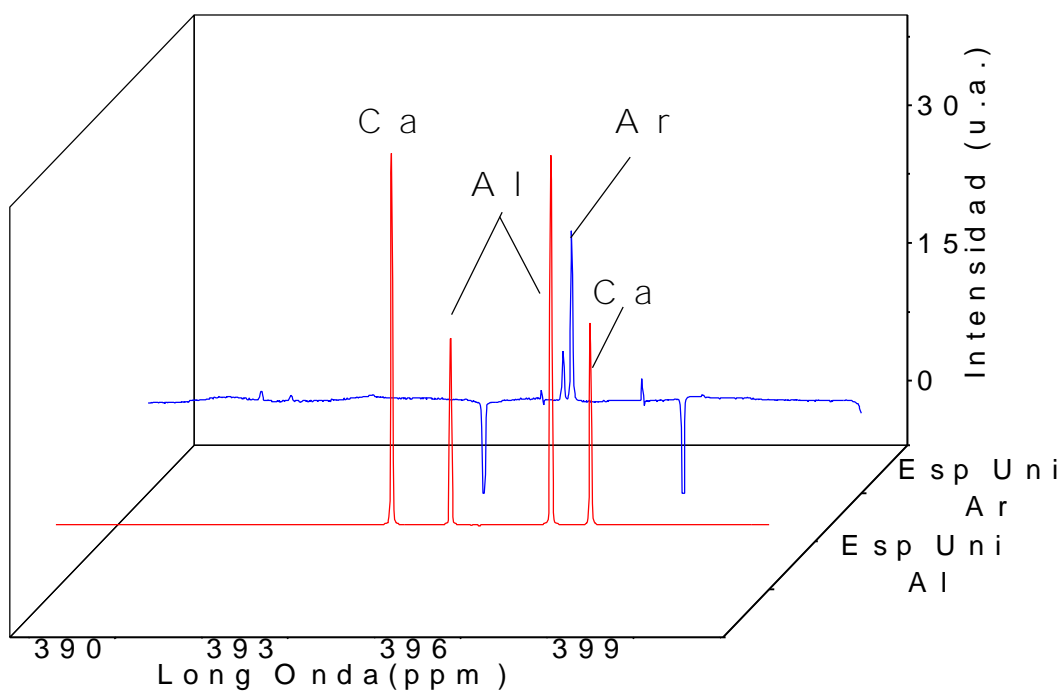


Fig. 24. Espectros ICP-AES de Ar, Ca y Sr. Ventana 7.22

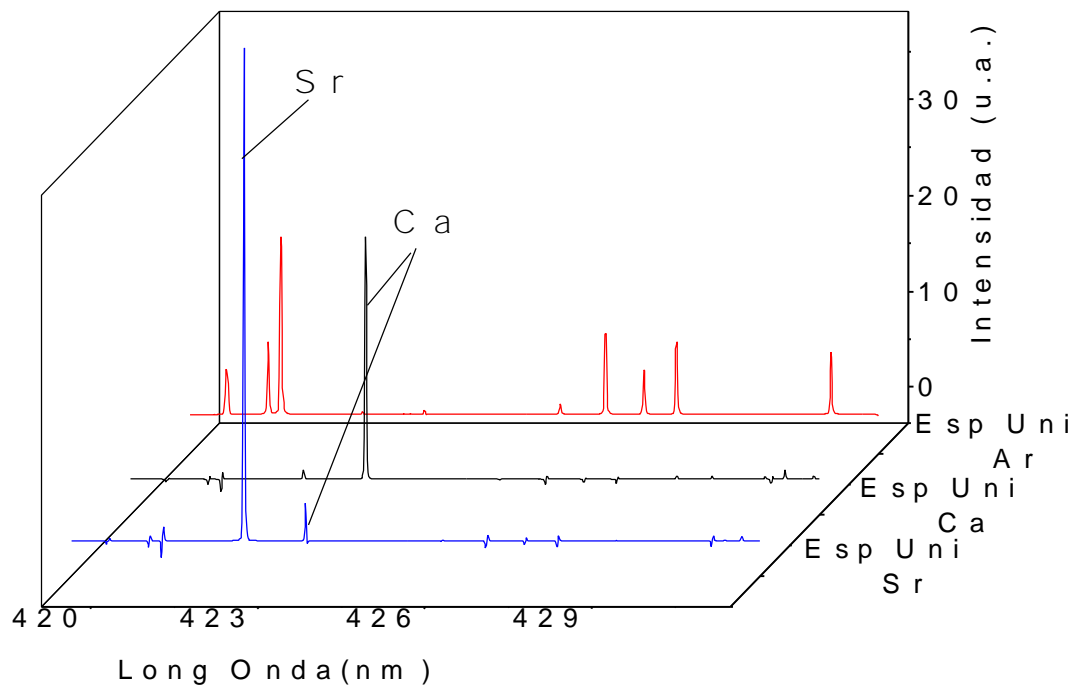


Fig. 25. Espectros unitarios ICP-AES de Na y Ar. Ventana 10.06

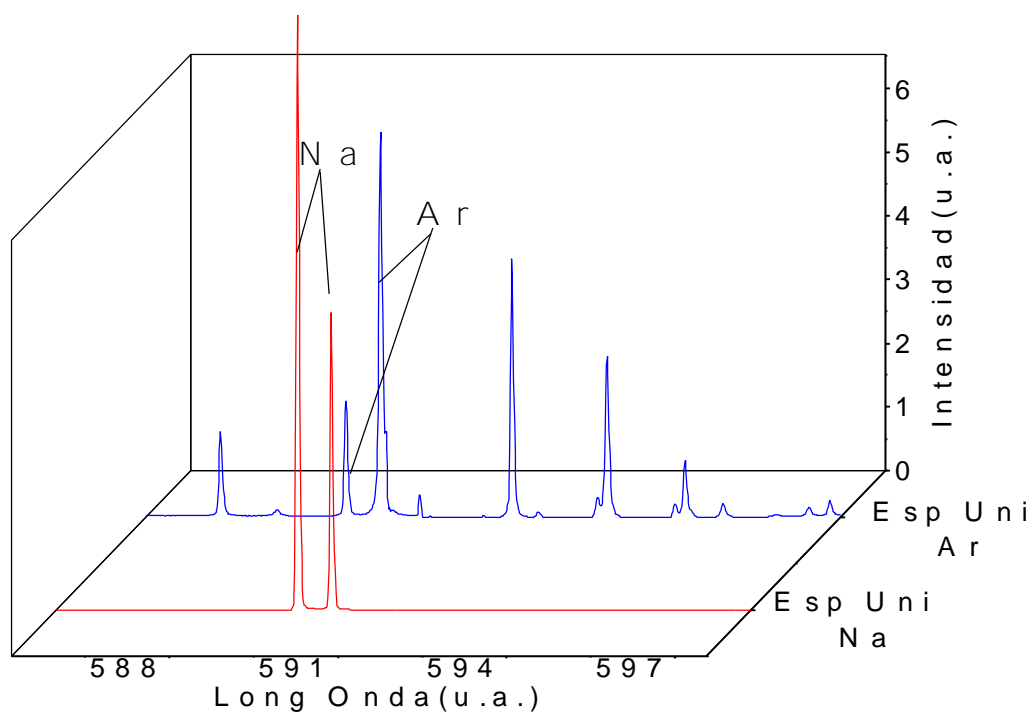


Tabla 7. Fase de Validación. Modelo Multivariable Univentana(MMU). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1635.

Elemento	Conc. NIST	Ventana	LEAM (MMU)	
Al	0.320	6.69	0.080	Por. Peso
Ti	0.020	5.71	0.015	
		7.62	0.029	
Fe	0.239	7.40	0.168	
Mg	--	4.80	0.085	
		6.44	0.088	
Si	--	4.80	0.615	
Ca	--	7.22	0.398	
Na	0.24®	10.06	0.108	Ppm
Ba*	--	7.22	35.191	
Sr*	--	7.22	64.575	
Li*	--	11.45	35.782	
K	--	13.12--	-1.622	
Cd*	0.03	8.20	0.08	
Zn	4.7*	8.20	1.42	
V*	5.2	7.40	-57.796	
Cu*	3.6	5.49	-31.33	

Tabla 8. Fase de Validación. Modelo Multivariable Univentana(MMU). Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1632b

Elemento	Conc NIST	Ventana	Conc. LEAM (MMU)	
Al	0.855	6.69	0.955	Porc peso
Ti	0.045	5.71	0.033	
		7.62	0.079	
Fe	0.759	7.40	0.568	
Mg	0.0383	4.80	0.036	
		6.44	0.234	
Ca	0.204	7.22	0.151	
K	0.075	13.12	-1.887	
Na	0.052	10.06	0.048	Ppm
Ba	67.5	7.82	44.540	
Sr	102	7.22	56.829	
Li	10	11.45	47.622	
Cu*	6.28	5.49	-56.46	
V*		7.40	-343.4	
Cd*	0.057	8.20	131.43	
Zn	11.89	8.20	53.746	
Si	14000	4.80	12260	

Tabla 9. Límites de Detección (L.D.) para el Método Univentana (MMU) en la Técnica ICP-AES.

Ventana	Elemento	L.D.(ppm)
4.80	Mg	0.013
	Si	3.76
5.49	Cu	5.955
5.71	Ti	2.37
6.44	Mg	0.148
6.69	Al	--
7.22	Ca	2.247
	Sr	0.061
7.40	Fe	1.449
	V	0.669
7.62	Ti	8.13
7.82	Ba	0.013
8.20	Cd	53.97
	Zn	23.217
2910.06	Na	0.075
11.45	Li	0.035
13.12	K	101.91

Tabla 10. Factores de peso de los elementos en el Método Multiventanas para la Técnica ICP-AES.

Ventana	Elemento	Factor de Peso
4.80	Mg	177.145
	Si	0.183
5.49	Cu	0.4525
5.71	Ti	2.210
6.44	Mg	7.988
6.69	Al	0.151
7.22	Ca	1.197
	Sr	378.515
7.40	Fe	0.007
	V	1.267
7.62	Ti	1.887
7.82	Ba	0.001
8.20	Cd	0.03
	Zn	0.108
10.06	Na	0.607
11.45	Li	3.36
13.12	K	0.082

Tabla 11. Fase de validación. Modelo Multivariantes Multiventana(MMM).
Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1635

Elemento	Conc NIST % en peso	Ventana	Concentración MMM Por ventana(% en peso)	Concentración Ponderada MMM
Al	0.32*	6.69	0.8861	0.8861
Ti	0.02*	5.71	0.0261	0.0204
		7.62	0.0101	
Fe	0.239*	7.40	0.3324	0.3324
Mg	--	4.80	0.0962	0.0961
		6.44	0.0849	
Si	--	4.80	0.6955	0.6955
Sr	--	7.22	67.2*	67.2*
Ca	--	7.22	0.3945	0.3945
Ba	--	7.82	36*	36*
Na	0.24	10.06	0.0948	0.0948
Li	--	11.45	43*	43*
K	--	13.12	-0.6327	-0.6327

* concentración en ppm

Tabla 12. Fase de validación. Modelo Multivariantes Multiventana(MMM).
Análisis por ICP-AES del Standard NIST 1632b

Elemento	Conc NIST (% en peso)	Ventana	Concentración MMM por ventana(% en peso)	Concentración MMM(% en peso)
Al	0.855	6.69	1.044	1.044
Ti	0.0454	5.71	0.0474	0.0421
		7.62	0.0276	
Fe	0.759	7.40	0.838	0.838
Mg	0.0383	4.80	0.0391	0.039
		6.44	0.10122	
Si	14000*	4.80	13120	13120
Sr	102*	7.22	68.983	68.983
Ca	0.204	7.22	0.192	0.192
Ba	67.5*	7.82	46.464	46.464
Na	0.0515	10.06	0.0633	0.0633
Li	10*	11.45	50.086	50.086
K	0.0748	13.12	-0.629	-0.629

* concentración en ppm

Tabla 13. Límites de Detección(L.D.) para el Método Multiventana(MMM) en la técnica ICP-AES

Elemento	L.D.(ppm)
Mg	0.287
Cu*	0.369
Si	4.287
Al	--
Ca	0.678
Ti	0.091
Fe	2.502
V*	5.049
Sr*	0.504
Ba*	0.0108
Cd*	4.455
Zn*	1.623
Na	1.836
Li*	0.008
K	24.348

Teniendo en cuenta los análisis realizados en las secciones anteriores, en las Tablas 14 y 15 se comparan los datos obtenidos con cada uno de los métodos, en la fase de validación, para cada uno de los estándares en el caso de la técnica ICP-AES. En la Tabla 16 se evalúan y comparan los límites de detección para la técnica ICP-AES, con cada uno de los métodos.

En a tabla 14 y 15 se observa que en el caso del Mg y el Ti, al aplicar el MMM se mejoran notablemente los resultados obtenidos, estos son los únicos elementos en los que se aplica el promedio ponderado; también hay mejoría con Fe, Ca, Na, y Si; sin embargo en algunos elementos no se aprecian de manera clara los beneficios de los métodos multivariantes frente al método univariante., como son Sr, Ba, Li, y Cu. En el caso del K, Al, V, Zn y Cd se aprecia que el método no mejora los resultados, sino que incluso se generan resultados negativos.

En el caso del K, las líneas se encuentran junto a dos líneas muy intensas de Ar, estas líneas saturan el detector, lo que hace que haya transferencia de carga de los pixeles donde se registra la línea, hasta los pixeles adjuntos, donde se encuentran las líneas de K. Esto hace que los resultados se vean alterados fuertemente.

Para el Al, dado que no se utilizo un blanco del patrón, cuando se aplica el Método MMM sobre las muestras, dado que no se “modelaron” las interacciones con otros

elementos, los cálculos no son confiables, debido a la presencia del Ca, como impureza en el patrón.

Para el caso del Sr, Ba, Li, Cu, V, Zn y Cd, son elementos con líneas de muy baja intensidad en las muestras, y no se cuentan con más señales para evaluarlos, los resultados en esta región no son confiables.

No obstante con estos datos, se puede decir que la implementación del MMU y MMM si permite obtener mejores resultados, para la mayor parte de los elementos.

En la tabla 16, se comparan los límites de detección de los tres métodos. en este caso, no se puede afirmar que haya mejoría o detrimento en los resultados al aplicar los Métodos Multivariantes; los límites de detección se ven afectados por todos los parámetros del proceso de calibración, y dado que las muestras de la fase de calibración no pudieron ser elaboradas con las condiciones apropiadas para el modelamiento, los resultados no son los más adecuados. No obstante, se puede afirmar que mejorando las condiciones de la fase de calibración se pueden obtener mejores resultados.

Por todo lo anterior, se puede afirmar que la implementación de los Métodos Multivariables para análisis cualitativo de espectros de emisión en el LEAM, permite mejorar la calidad de los análisis realizados.

Tabla 14 Análisis comparativo de los resultados obtenidos aplicando los Métodos Univariable(UA), Univentana(MMU) y Multiventana(MMM) en el Standard NIST 1635 utilizando ICP-AES

Ele	Conc NIST (% en peso).	Línea (nm)	Conc. (UA) % en peso	Ventana	Conc (MMU) % en peso	Conc MMM por ventana % en peso	Conc MMM Ponderada % en peso.	
Mg		279.5	0.079	4.8	0.085	0.096	0.096	porcentaje en peso
		280.2	0.08					
		285.2						
		383.2		6.44				
		383.8						
Ti	0.02	344.3	0.016	5.71	0.015	0.026	0.02	
		444.3	0.011	7.62	0.029	0.010		
		446.8	0.012					
Al	0.32	394.4	0.256	6.69	0.08	0.881	0.886	
		396.1	0.406					
Fe	0.239	430.7	0.623	7.4	0.168	0.332	0.332	
		432.5	0.406					
K		766.4	0.03	13.12	-1.622	-0.6327	-0.633	
		769.8	0.026					
Ca		422.6	0.43	7.22	0.398	0.395	0.395	
Na	0.24	588.9	0.11	10.06	0.108	0.095	0.095	
Si		288.1	6760	4.8	6150	6955	6955	
Sr		421.5	73	7.22	64.575	67.2	67.2	
Ba		455.4	30	7.82	35.191	36	36	
Li		670.6	40	11.45	35.782	43	43	
V		5.2	437.9	7.4	-57.796	-106	-106	
Cu	3.6*	324.7		5.49	-31.33	-0.002	-0.002	
Cd	0.03*	479.9		8.2	0.08	175	175	
Zn	4.7*	481		8.2	1.42	325	325	

* concentración en ppm

Tabla 15. Análisis comparativo de los resultados obtenidos aplicando los Métodos Univariable, Univentana y Multiventana en el Standard NIST 1632b utilizando ICP-AES

Ele	Conc NIST.	Línea (nm)	Conc. UA	Ventana	Conc MMU	Conc MMM Por ventana	Conc MMM Ponderada.			
Mg	0.0383	279.5	0.035	4.8	0.036	0.039	0.039	porcentaje en peso		
		280.2	0.038							
		285.2								
		383.2	0.007	6.44					0.234	0.101
		383.8	0.019							
Ti	0.0454	344.3	0.04	5.71	0.047	0.033	0.042			
		444.3	0.024	7.62	0.028	0.079				
		446.8	0.028							
Al	0.855	394.4	0.379	6.69	0.955	1.044	1.044			
		396.1	0.569							
Fe	0.759	430.7	0.623	7.4	0.568	0.838	0.838			
		432.5	0.406							
K		766.4	0.063	13.12	-1.887	-0.629	-0.629			
		769.8	0.07							
Ca	0.204	422.6	0.151	7.22	0.151	0.192	0.192			
Na	0.0515	588.9	0.048	10.06	0.048	0.063	0.063			
Si	14000	288.1	12618.98	4.8	12260	13120	13120	ppm		
Sr	102	421.5	62.58	7.22	56.829	68.983	68.983			
Ba	67.5	455.4	38.53	7.82	44.540	46.464	46.464			
Li	10	670.6	35.218	11.45	47.622	50086	50086			
V		5.2		7.4	-343.4	-172.403	-172.403			
Cu	6.28	324.7		5.49	-56.16	5.803	5.803			
Cd	0.0573	479.9		8.2	131.43	405.008	405.008			
Zn	11.89	481		8.2	53.746	280.547	280.547			

Tabla 16. Comparación de los Límites de Detección (L.D.)(ppm) de los Métodos Univariable y Multivariables para la técnica ICP-AES

Elemento	Línea (nm)	L.D. UA Univariable	Ventana	L.D. MMU Univentana	L.D.MMM Multiventana
Mg	279.5	0.013	4.8	0.013	0.287
	280.2	0.009			
	285.2	0.03			
	383.2	2.04	6.44	0.148	
	383.8	0.516			
Ti	344.3	0.05	5.71	2.37	0.091
	444.3	0.369	7.62	8.13	
	446.8	0.222			
Al	394.4		6.69		
	396.1				
Fe	430.7	0.57	7.4	1.449	2.502
	432.5	0.30			
K	766.4	0.29	13.12	101.91	24.348
	769.8	-			
Cu	324.7	0.035	5.49	5.955	0.369
	37.3	0.08			
Na	588.9	0.75	10.06	0.075	1.836
Si	288.1	0.84	4.8	3.76	4.287
Sr	421.5	0.23	7.22	0.061	0.504
Ba	455.4	0.60	7.82	0.013	0.011
Li	670.6	0.036	11.45	0.034	0.008
V	5.2	0.44	7.4	0.669	5.049
Ca	422.6	0.04	7.22	2.24	0.678
Cd	479.9	1.06	8.2	53.97	4.455
Zn	481	626	8.2	23.217	1.623

4. CONCLUSIONES

Se hizo una revisión bibliográfica de los Métodos Univariantes y Multivariantes, así como las características de operación de la Técnica ICP-AES.

Se diseñaron e implementaron los algoritmos de trabajo para la aplicación del Método Multivariantes Univentana y Multiventana. Se reportan y establecen las condiciones óptimas de modelamiento para el Método en el caso de la técnica ICP-AES.

Se realizaron las curvas de calibración (Método Univariable) para la técnica ICP-AES. Los coeficientes de correlación demuestran la calidad del ajuste. Se determinaron los Límites de Detección para la técnica ICP-AES, con el Método Univariable. En espectros más complejos, se presentan interferencias que el espectrógrafo no es capaz de resolver que limitan el aprovechamiento de la información contenida en ellos, desde este punto de vista el método univariable no es la opción aconsejable de tratamiento de datos.

Se establecieron los parámetros de modelamiento para los Métodos Multivariantes para la Técnica ICP-AES. Se confirmó la necesidad de incluir el Ar como un elemento dentro el modelo, debido a su condición de elemento mayoritario. El Ar presenta señales espectroscópicas que pueden utilizarse como referencia para todas las ventanas; además es necesario incluir el background dentro del modelo.

Se demostró la capacidad de los Métodos Multivariantes Univentana y Multiventana para resolver interferencias espectrales, aún en casos severos de solapamiento.

Se implementó el Método Multivariable Univentana para señales ICP-AES, junto con los parámetros de modelamiento para los espectros unitarios de los elementos en consideración; se determinó la concentración de los elementos en cada una de las ventanas. Se evaluaron los respectivos Límites de Detección. Se ratifica la capacidad del método para resolver las interferencias espectrales, como se demostró en los casos del Fe, Ar y V, y de igual manera entre el Ar y Na.

Se calcularon los límites de detección para 15 elementos en el Método univentana; con respecto a los límites de detección del Método Univariable se observa una mejora en los resultados para: Mg, Na, Sr, Ba y Li; se observa detrimento en los límites de detección para Ti, Fe, K, Cu, Si, V, Ca, Cd y Zn. Esto se puede explicar por la forma como fueron preparados los patrones, sin incluir matrices de los elementos.

Se implementó el Método Multivariable Multiventana para señales ICP-AES, junto con los parámetros de modelamiento para los espectros unitarios de los elementos en consideración; y se determinaron los factores de peso y el peso estadístico de

cada una de las ventanas para 15 elementos. Se evaluaron los Límites de Detección para 15 elementos con el Método Multivariantes Multiventana.

Se comparan los valores calculados con los valores de concentración reportados, y se ratifica el buen modelamiento y la exactitud en los cálculos realizados. Se demuestra la validez del Método para señales ICP-AES.

En el caso particular del LEAM, debido al instrumental utilizado (espectrógrafo de muy alta resolución, Jarrell-Ash) y al tipo de muestras de calibración, no se aprecian de manera clara los beneficios de la aplicación del Método Multiventana frente al método univariable previamente elaborado; no obstante la buena concordancia de los resultados obtenidos, permite afirmar que el uso del Método Multiventana implementado es una avance en las técnicas de análisis y procesamiento de datos.

Se concluye que el método multiventana permite resolver interferencias y obtener información más completa sobre la muestra.

4.1. RECOMENDACIONES

Se recomienda verificar las características y beneficios del Método, con equipos con menor resolución.

Se recomienda la aplicación del método para muestras con altos niveles de interferencias

En el caso de la Técnica ICP-AES, se recomienda incluir el gas generador del plasma, como un elemento más dentro de la matriz de elementos a modelar, como un factor de evaluación de la validez del método.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. AYA O.; CABANZO R.; MEJÍA E.; PADILLA D.; FONSECA J. "Informe Final Análisis de elementos en carbones colombianos por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)".
2. AYA O.; CABANZO R.; MEJÍA E.; PADILLA D.; FONSECA J. "Espectroscopía de emisión ICP en materiales de interés tecnológico: Carbón". *Rev. Col. Fis.* 34(1) 201 (2002).
3. AYA O.; GUEVARA M.; CABANZO R.; RUDNYKH S.; MEJÍA E. " A photodiode Array Detector in Analytical Spectroscopy". *Quim. Anal.* 15,157(1996)
4. BARNARD T.W.; CROCKETT M.I.; IVALDI J.C. "Solid-State Detector for ICP-AES" *Anal. Chem.* 65, 1231 (1993).
5. BARNARD T.W., CROCKETT M.I. , IVALDI J.C. ."Design and evaluation of an echelle grating optical system for ICP-AES". *Anal. Chem.* 65, 1225, (1993).
6. BAUER G., WEGSCHEIDER W, ORTNER H., "Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES". *Spectrochim. Acta* 46B, 1185 (1991).
7. BEEBE K.R.; KOWLASKI B.R. "An introduction to multivariate calibration and analysis". *Anal. Chem.* 59, 1007A (1987).
8. BODY D., CHADWICK B.L. "Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system". *Spectrochim. Acta* 56B, 725 (2001).
9. BOUMANS PW.J.M. "Basic concepts and characteristics in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Part I.". Willey . New York. 1987
10. BRERETON R.G. "Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry". www.rsc.org/suppdata/an/b0/b003805i
11. DRAPER N; SMITH H. "Applied Regression Analysis". Willey. New York. 1981
12. GUEVARA E. "Diseño y montaje de un sistema de detección espectroscópico basado en una línea de fotodiodos". Tesis, UIS. 1994.

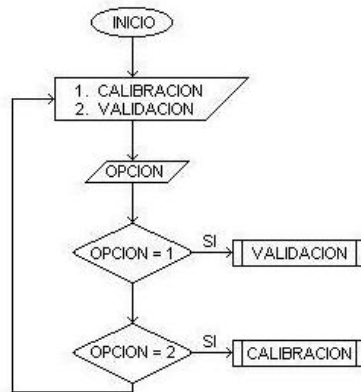
13. GLICK M.; BRUSHWYLER K.R.; HIEFTJE G.M. "Multivariate calibration of a photodiode array spectrometer for atomic emission spectroscopy". *Appl Spectrosc* 45(3), 328 (1991)
14. HAALAND D.M.; CHAMBERS W.B.; KEENAN M.R.; MELGAARD D.R. "Multiwindows classical least squares multivariate calibration methods for quantitative ICP-AES analyses". *Appl Spectrosc* 59(9), 1291 (2000).
15. HAALAND D.M.; EASTEERLING R.G. "Application of New least-squares methods for the quantitative infrared analysis of multicomponent samples". *Appl. Spectrosc.* 36, 665 (1982).
16. HAALAND D.M. ; EASTERLING R.G., VOPICKA D.A. "Multivariate least-squares methods applied to the quantitative spectral analysis of multicomponent samples". *Appl. Spectrosc.* 39, 73, 1985).
17. IVALDI J.C.; TRACY D.; BARNARD T.W.; SLAVIN W. "Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma". *Spectrochim. Acta* 47B(12), 1361, (1992).
18. LINDBERG G.W.; PERSSON J.A.; WOLD S. "Partial least-squares methods for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and ligninsulfonate". *Anal. Chem.* 55, 643 (1983).
19. LORBER A.; HAREL A.; GOLDBART Z. "Curve resolution and figures of merit estimation for determination of trace elements in geological materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chem.* 59, 1260 (1987)
20. MORCILLO J.; ORZA J.M.; "Espectroscopía: estructura y Espectros Atómicos". Ed. Alhambra, Madrid. 1979.
21. MEJÍA E. "Implementación de un método analítico por Espectroscopía de Emisión utilizando una línea de fotodiodos como detector en el análisis de metales en carbones colombianos". Tesis, UIS, (1994).
22. MONTASER A.; GOLIGHTLY D.W. "Inductively coupled Plasmas in analytical Atomic Spectrometry". 2ª Edición. VCH Publishers . 1992.
23. PADILLA D., "Diseño e Implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo ICP-AES". Tesis, UIS, (2001).
24. PADILLA D. AYA O.; R.; MEJÍA E., CABANZO FONSECA J. "Diseño e Implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de

plasma generado por acoplamiento inductivo ICP-AES". Rev. Col. Fis. 33(2) 443(2001).

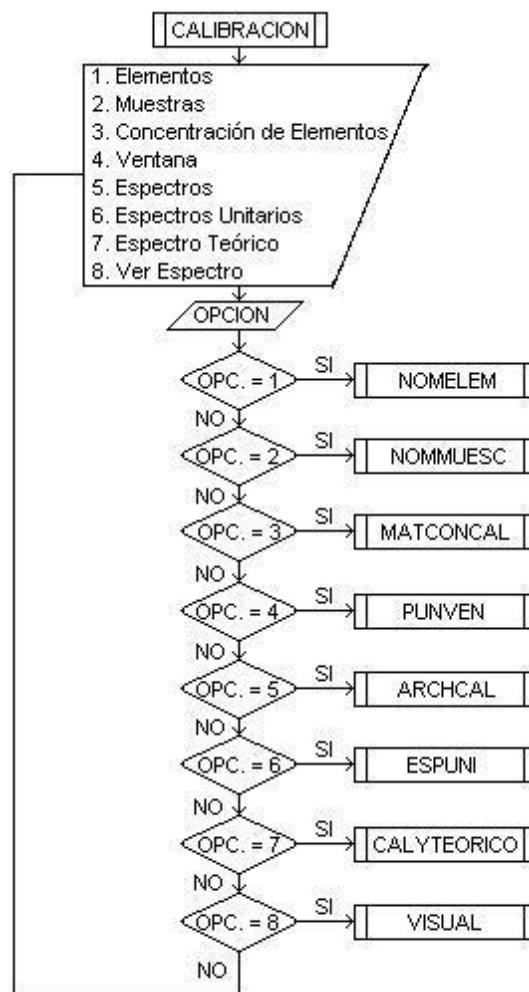
25. PIMENTEL M.F.; NETD B.D.; DEARAUJO M.C.. "Simultaneous multielemental determination using a low-resolution inductively coupled plasma spectrometer/diode array detection system". Spectrochim. Acta 52B, 2151 (1997).
26. PLA, L.E. "Análisis Multivariado: Método de componentes principales". Monografía No. 27. Serie de Matemáticas. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos. Washington D.C.. 1986.
27. RUDNYKH,S. "Optimización de un sistema de detección espectroscópico basado en la línea de fotodiodos". Tesis, UIS. 1994
28. TAYLOR P.; SCHUTYSER P. "Description of a computer program for quantitative spectral analysis of ICP-AES spectra generated with a high resolution computer controlled monochromator". Spectrochim. Acta 41B(1), 81, (1986).
29. WIRSZ D.F. , BLADES M.W. "Application of pattern recognition and factor analysis to inductively coupled plasma optical emission spectra". Anal. Chem. 58, 51 (1986).

6. ANEXOS

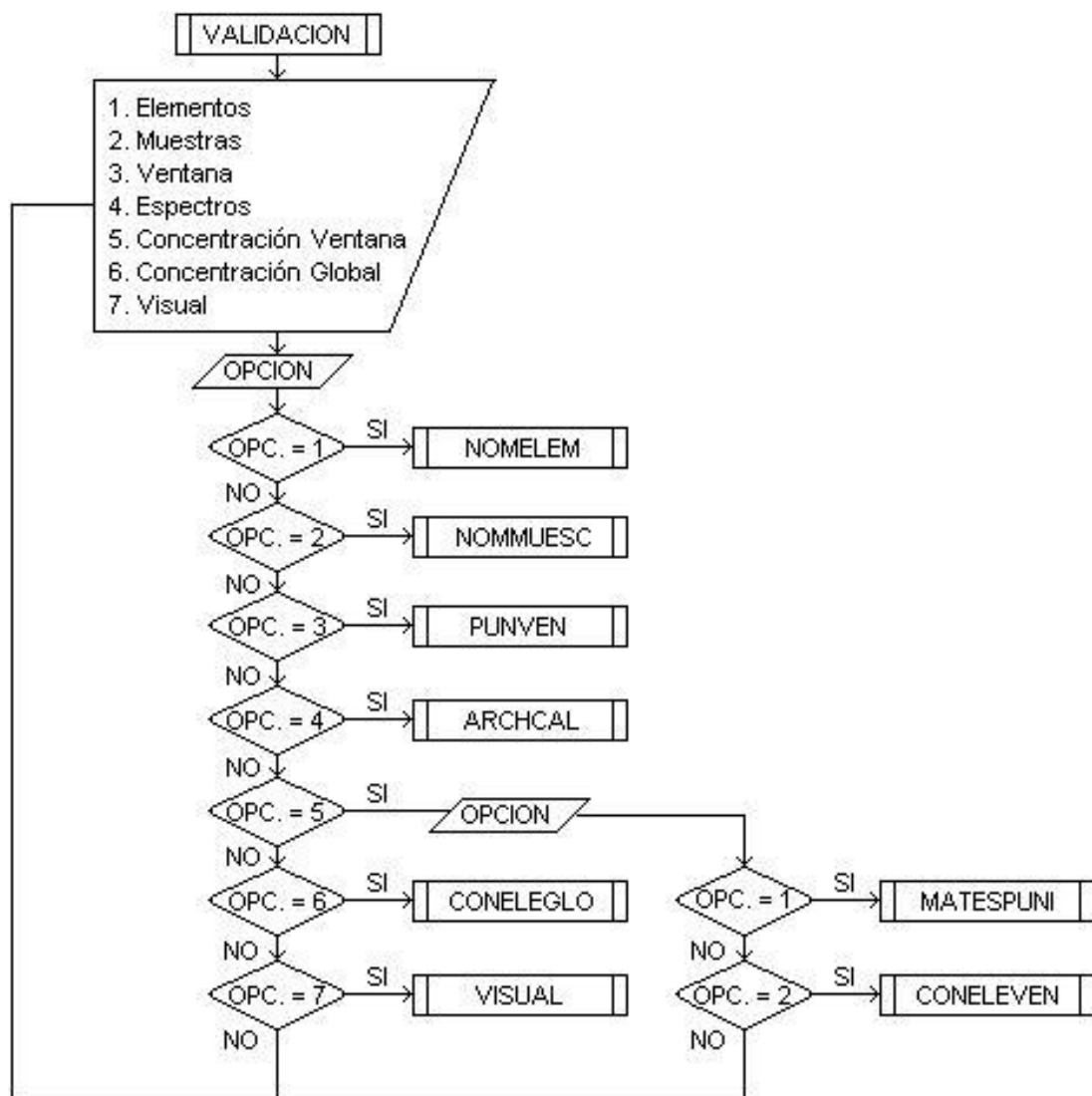
Anexo 1. Diagrama de flujo del Método Multivariables



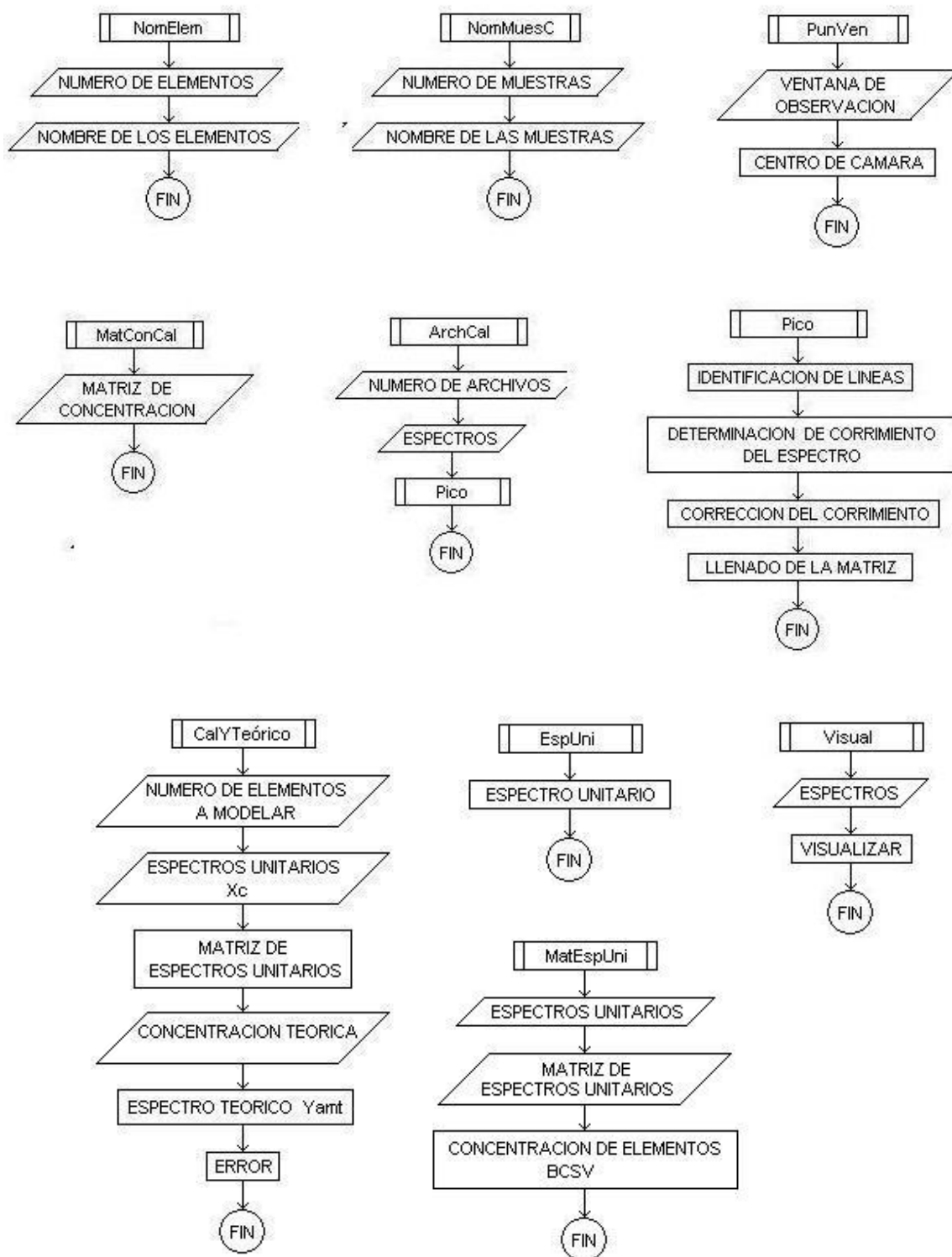
Anexo 2 Diagrama de flujo del Menú de Calibración



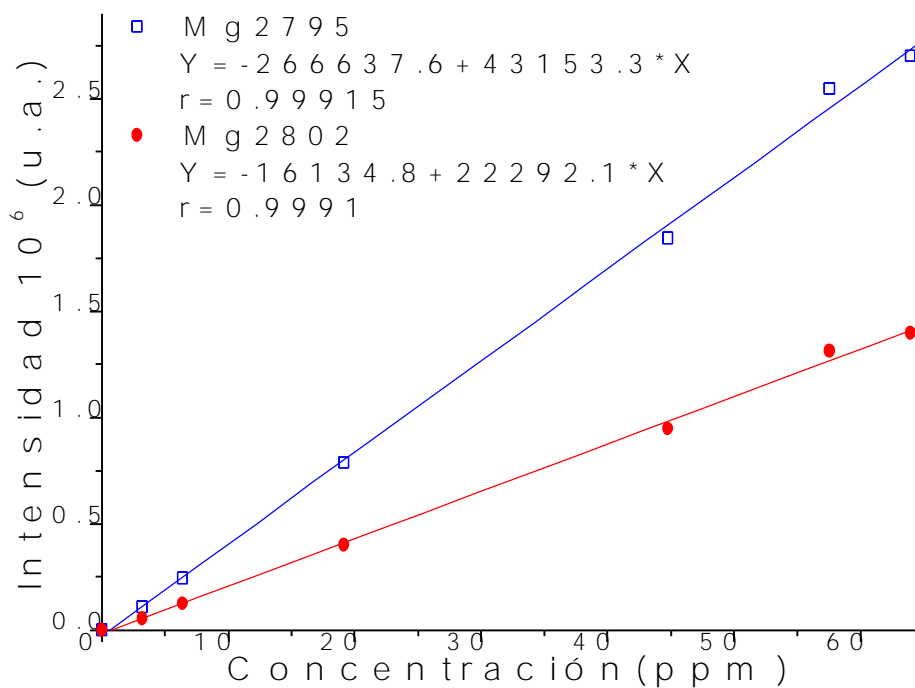
Anexo 3. Diagrama de flujo del Menú de validación.



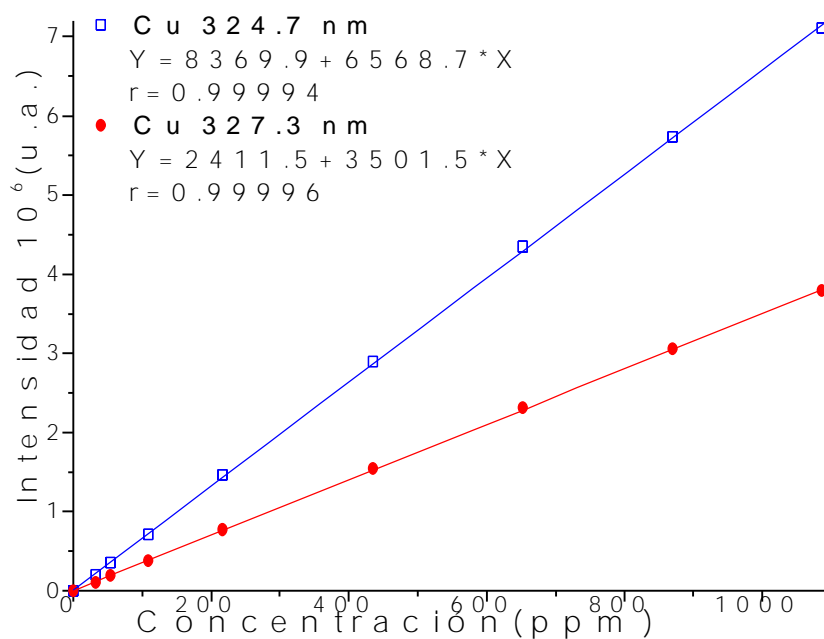
Anexo 4. Diagrama de flujo Subrutinas generales



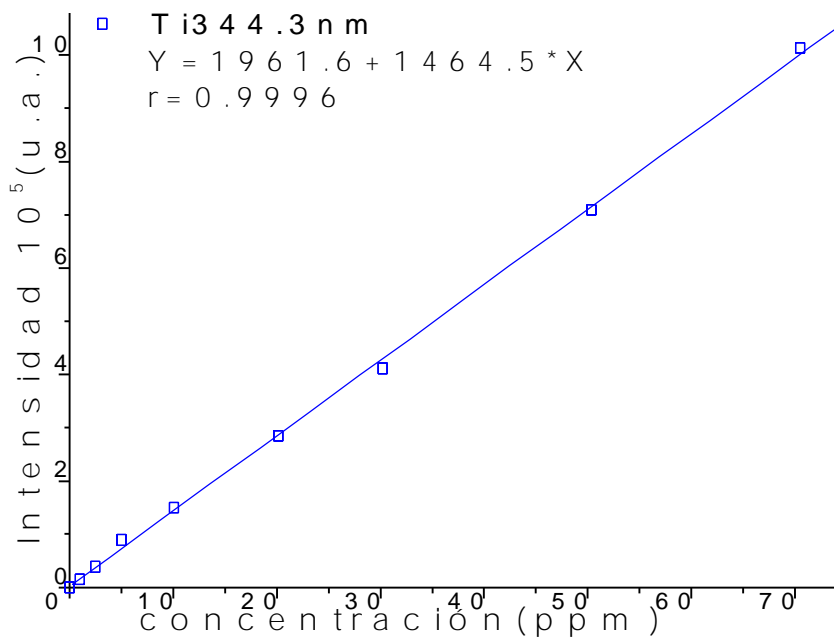
Anexo 5. Curva de calibración Mg 279.5 nm y 280.2 nm para ICP-AES



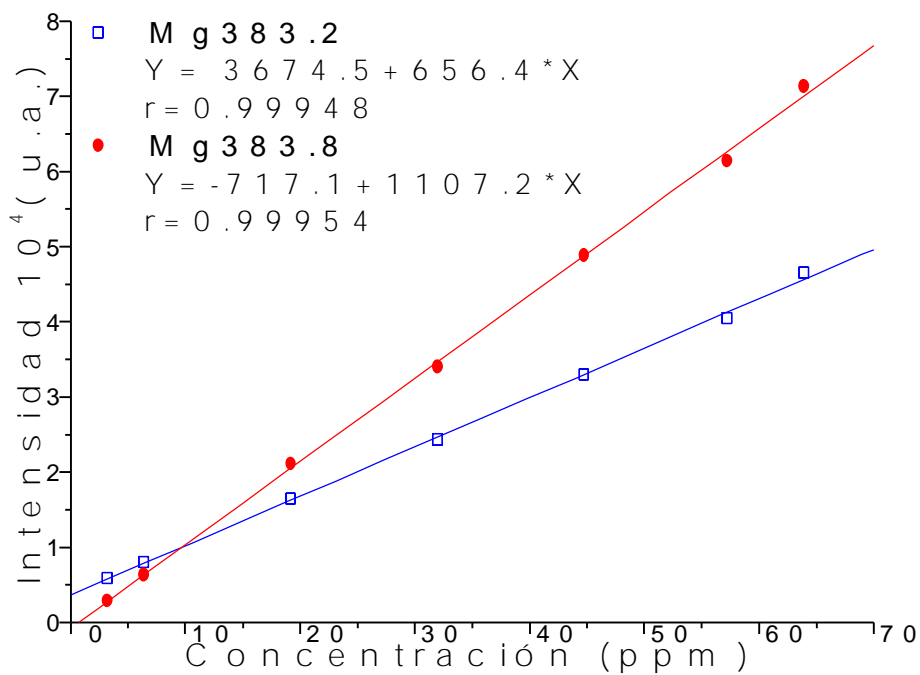
Anexo 6. Curva de calibración Cu 324.7 nm y 327.3 nm para ICP-AES



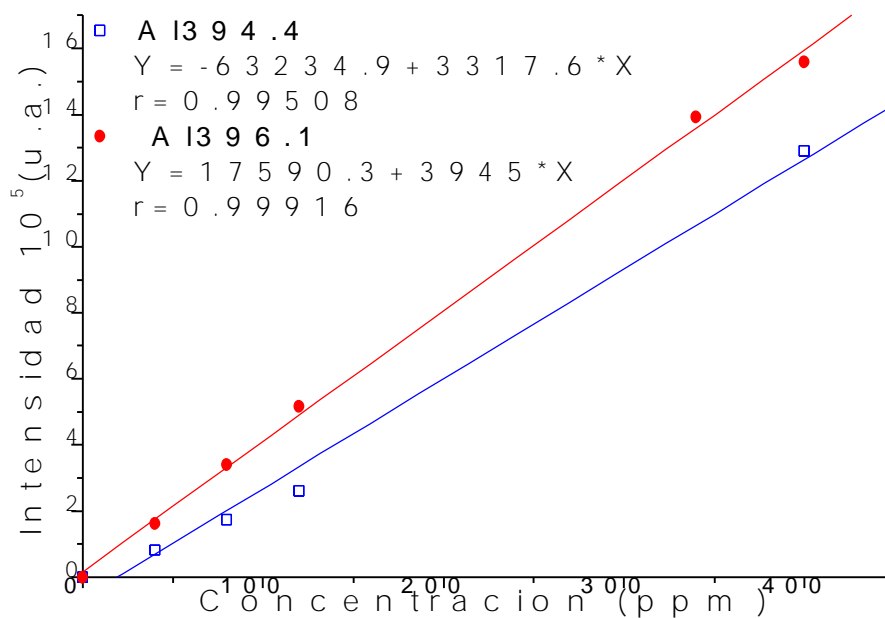
Anexo 7. Curva de calibración Ti 344.3 nm para ICP-AES



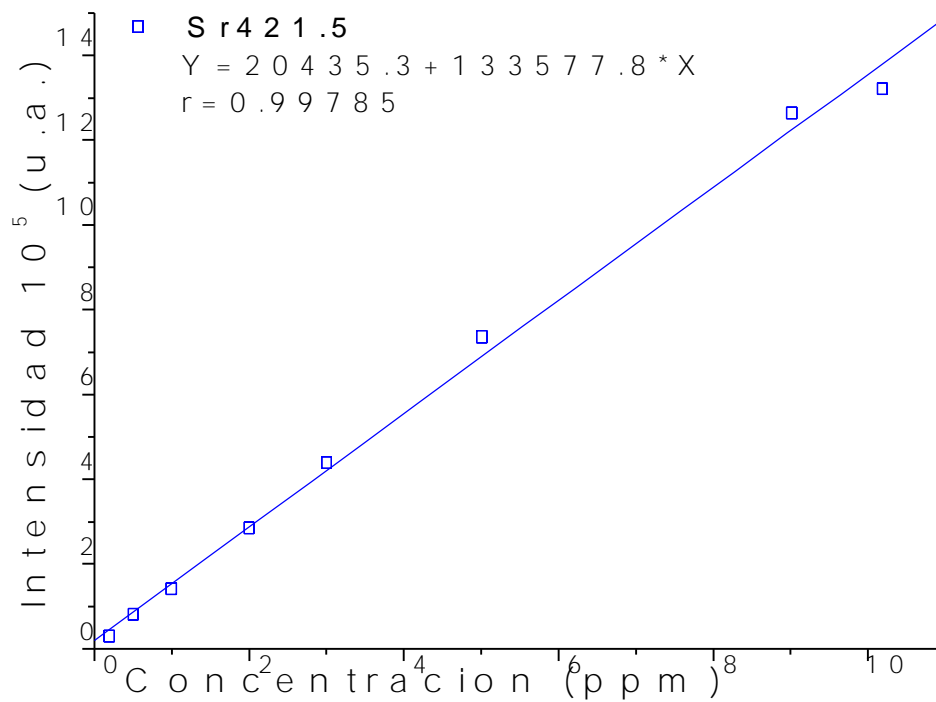
Anexo 8. Curva de calibración Mg 383.2 nm y 383.8 nm para ICP-AES



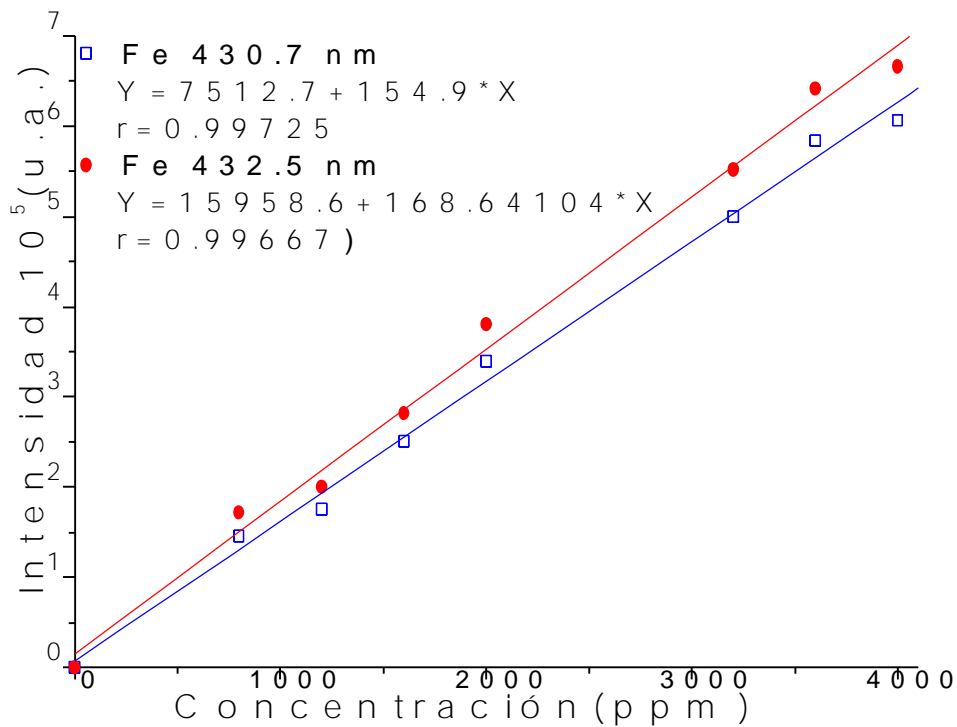
Anexo 9. Curva de calibración Al 394.4 nm y 396.1 nm para ICP-AES



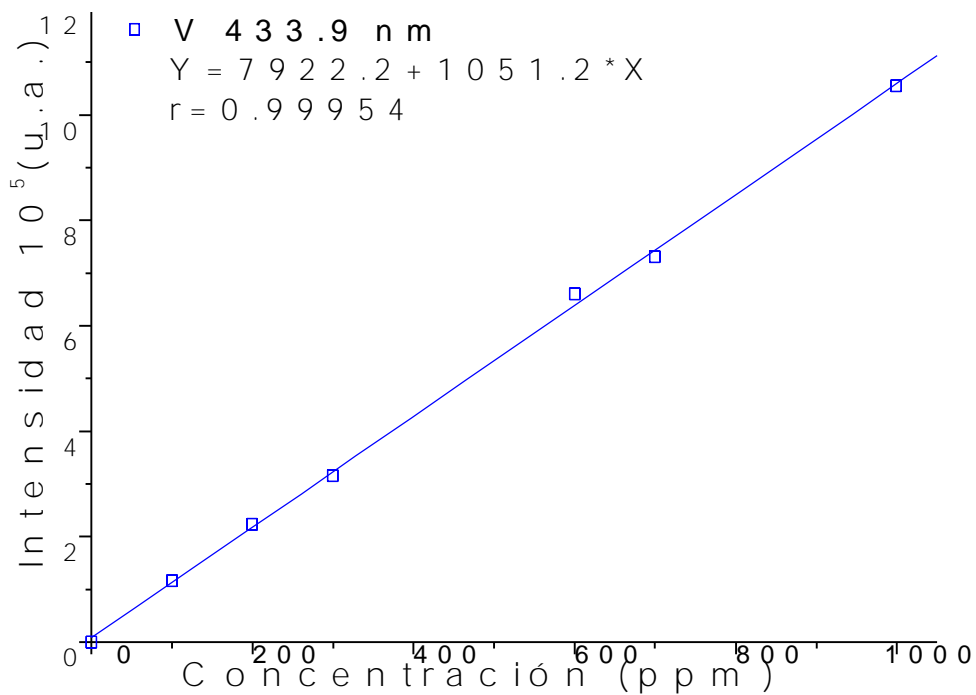
Anexo 10. Curva de calibración Sr 421.5 nm para ICP-AES



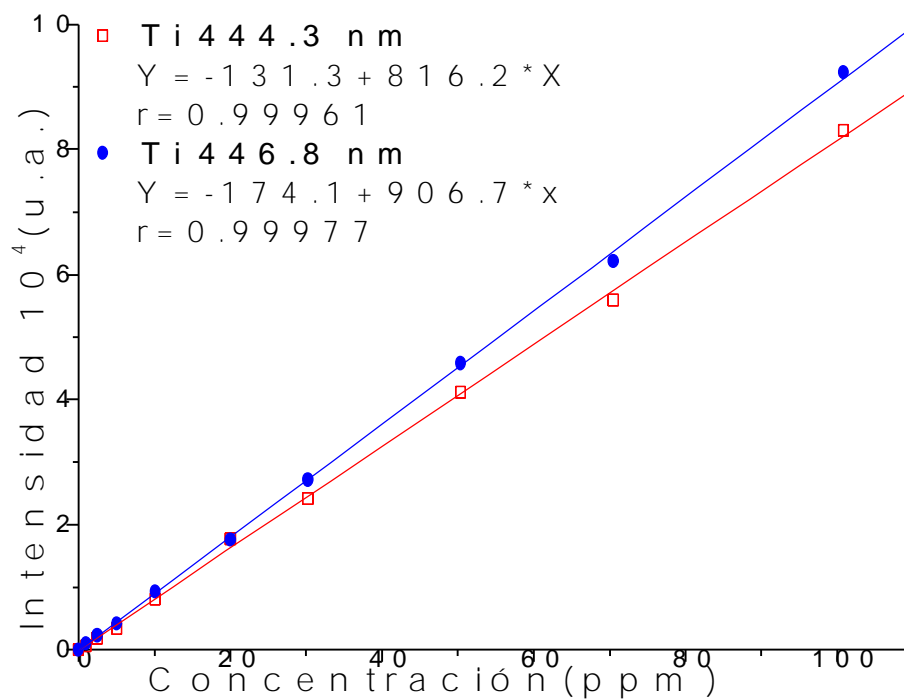
Anexo 11. Curva de calibración Fe430.7 nm y 432.5 nm para ICP-AES



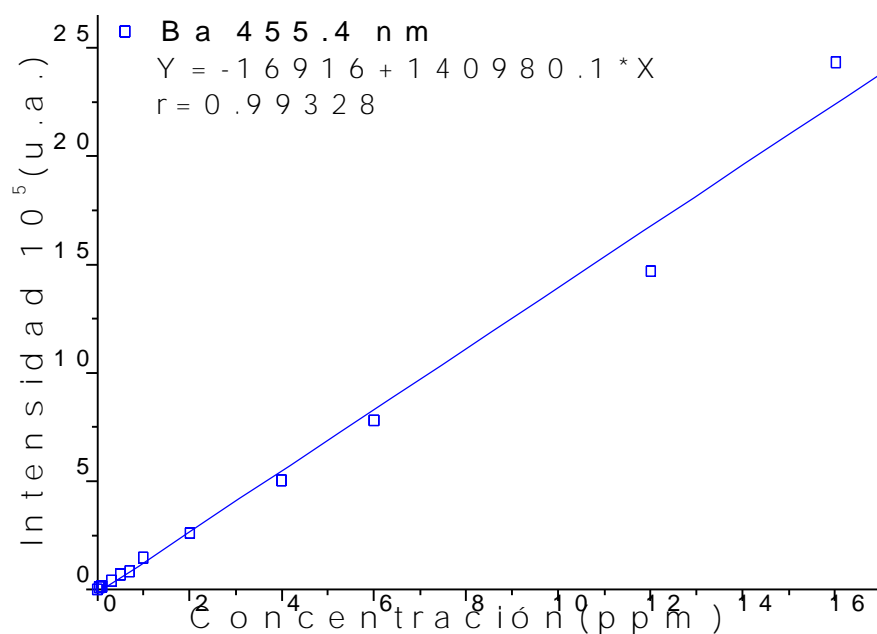
Anexo 12. Curva de calibración V 437.9 nm para ICP-AES



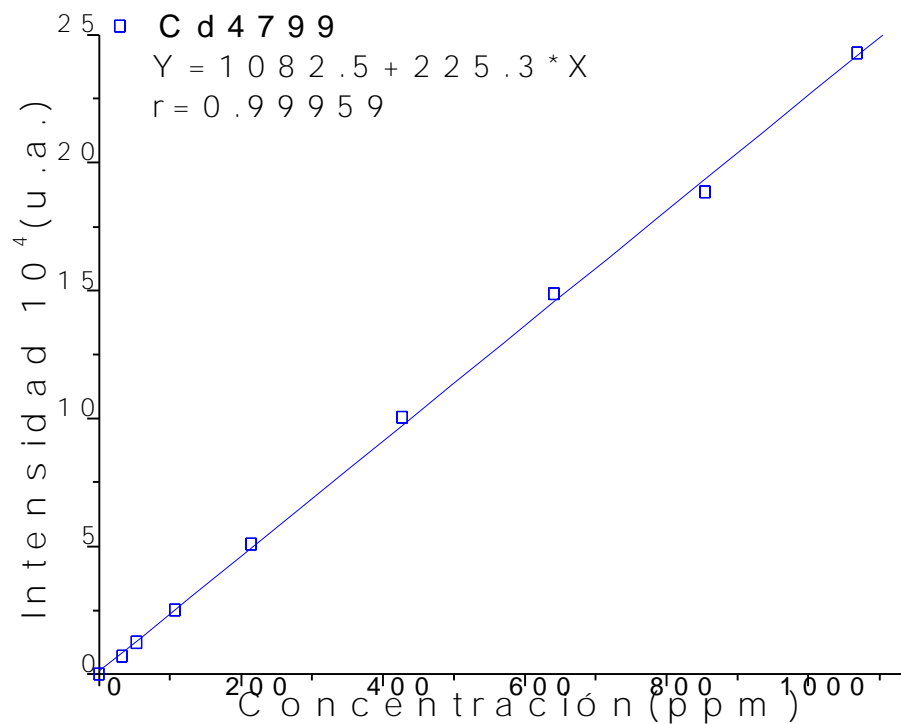
Anexo 13. Curva de calibración Ti 444.3 nm y 446.8 nm para ICP-AES



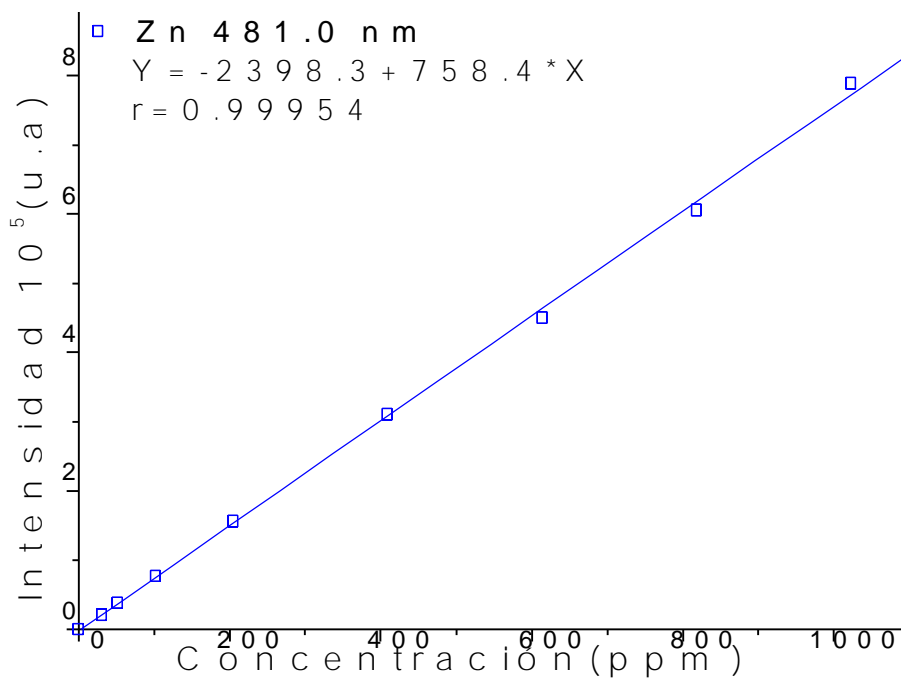
Anexo 14. Curva de calibración Ba 455.4 nm para ICP-AES



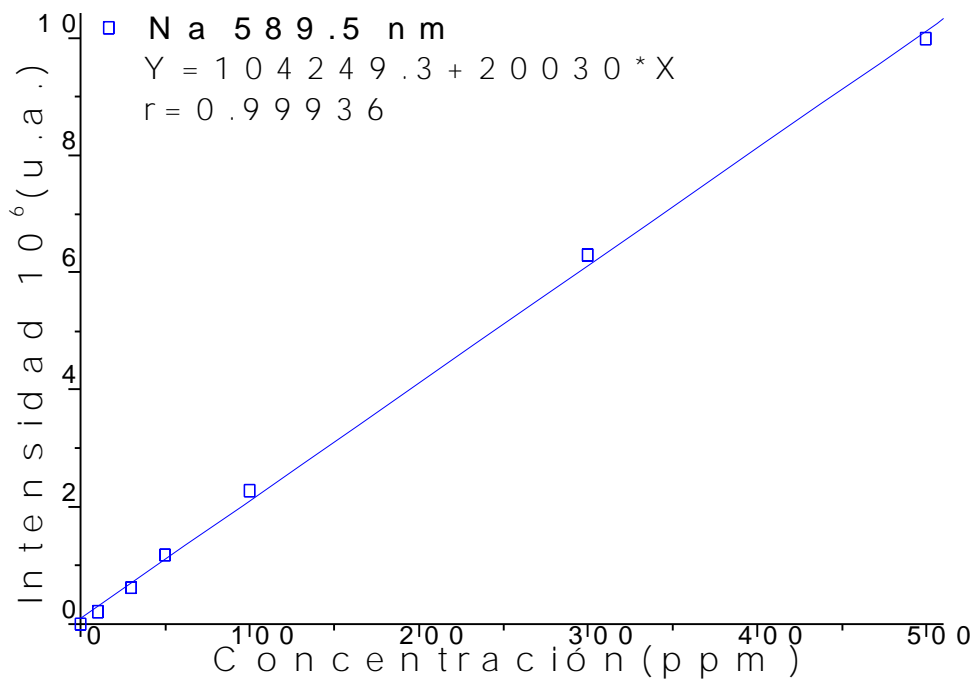
Anexo 15. Curva de calibración Cd 479.9 nm para ICP-AES



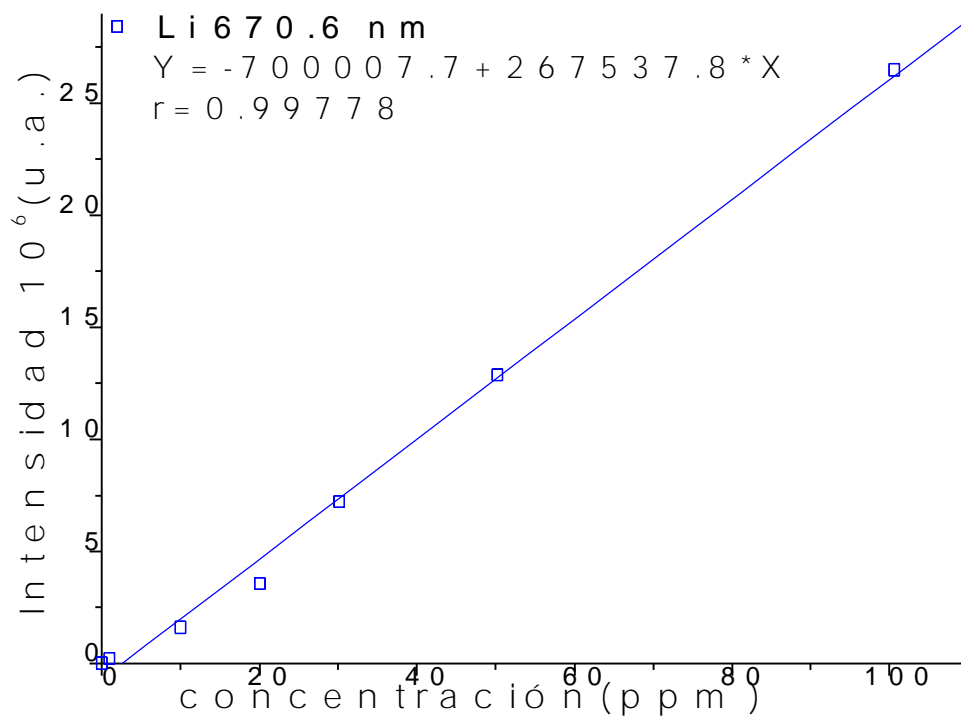
Anexo 16. Curva de calibración Zn 481.0 nm para ICP-AES



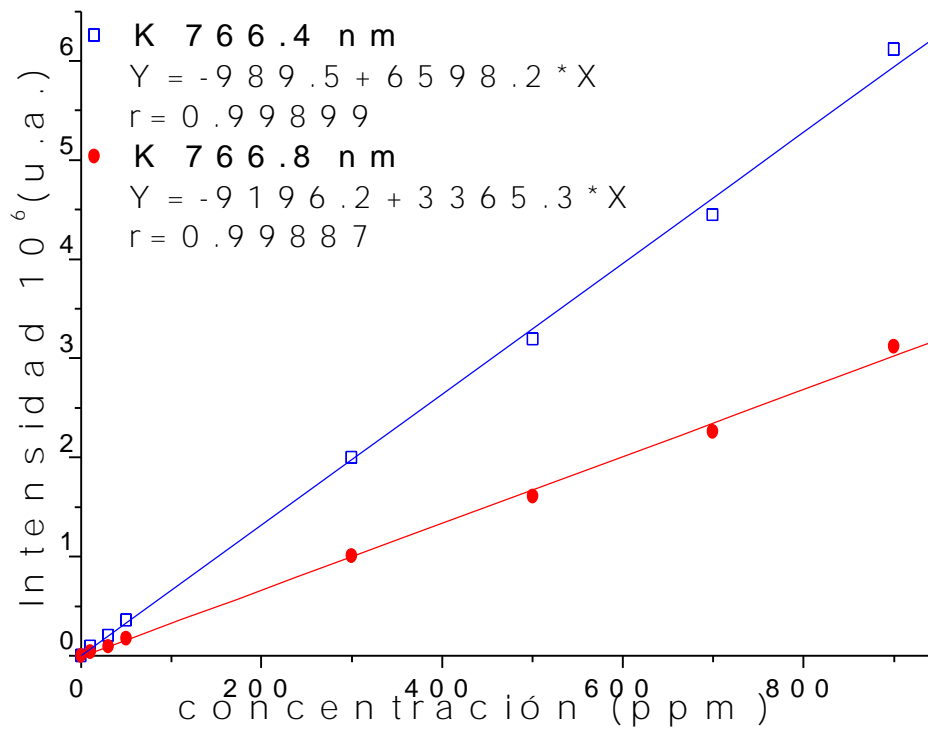
Anexo 17. Curva de calibración de Na 589.5 nm para ICP-AES



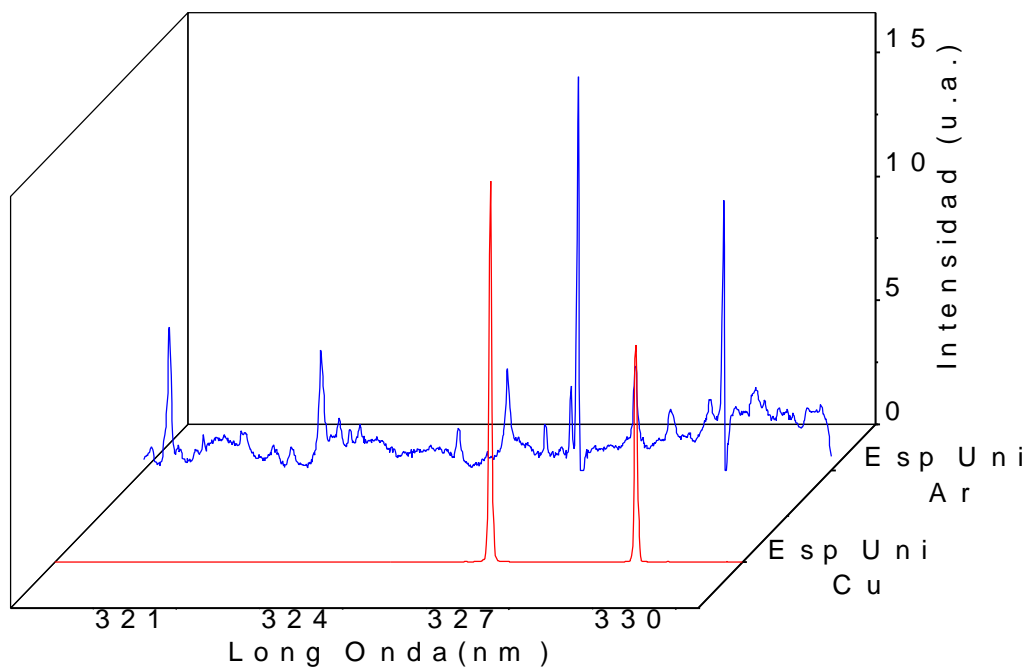
Anexo 18. Curva de calibración Li 670.6 nm para ICP-AES



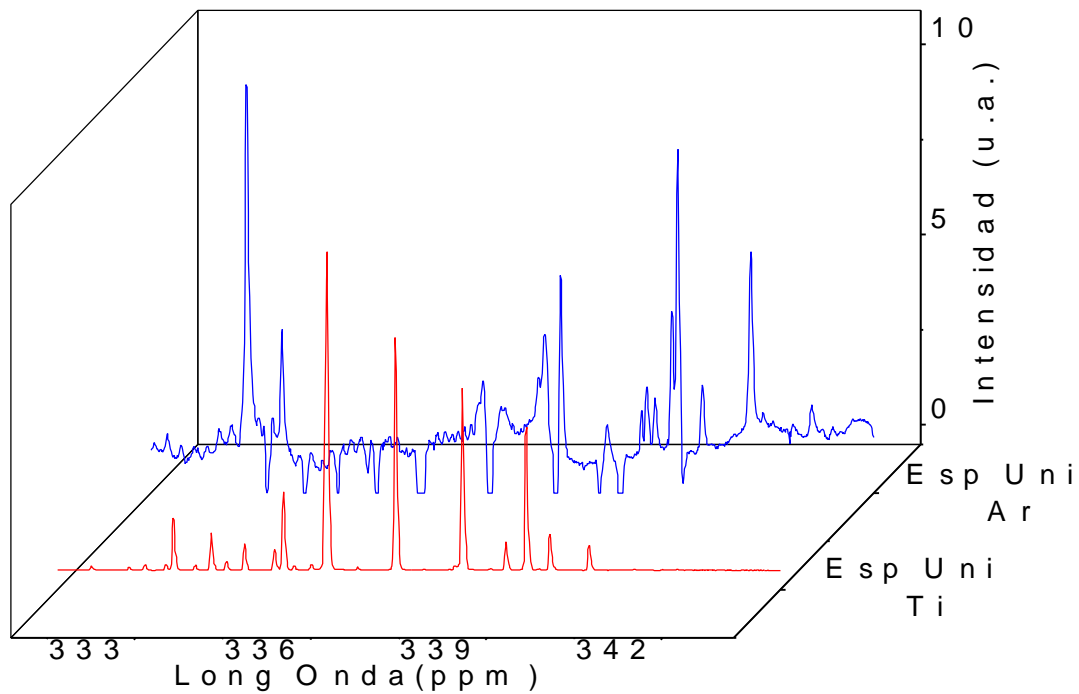
Anexo 19. Curva de calibración de K 766.4 y 769.8 nm para ICP-AES



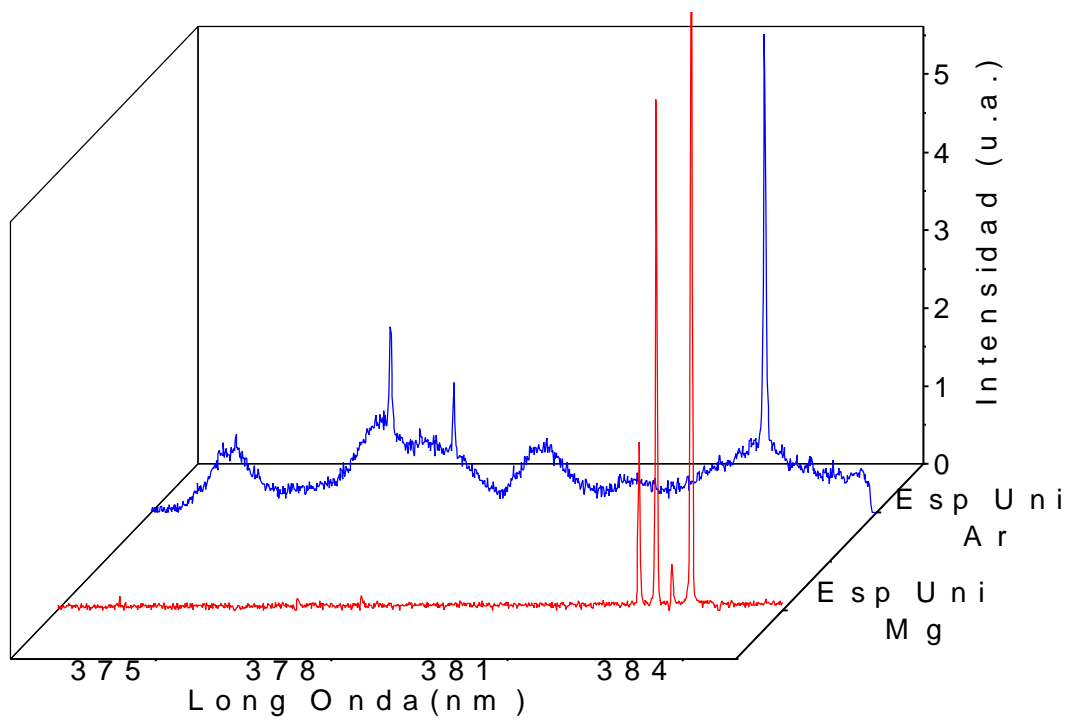
Anexo 20. Espectro unitario ICP-AES de Cu y Ar. Ventana 5.49



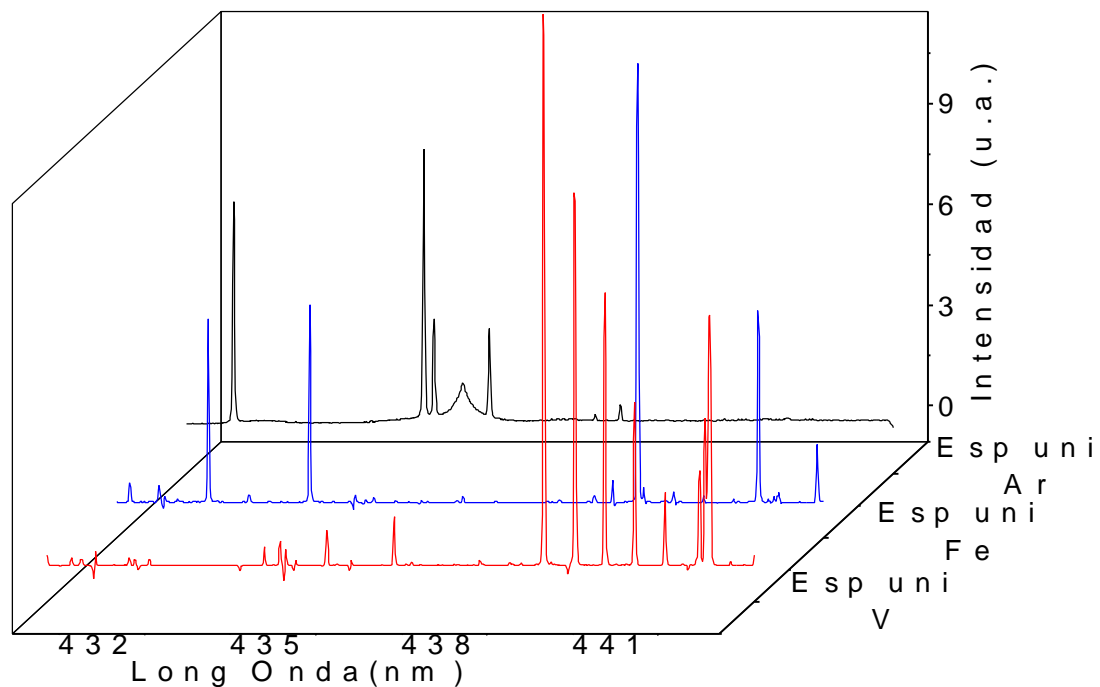
Anexo 21. Espectros Unitarios ICP-AES de Ti y Ar. Ventana 5.71



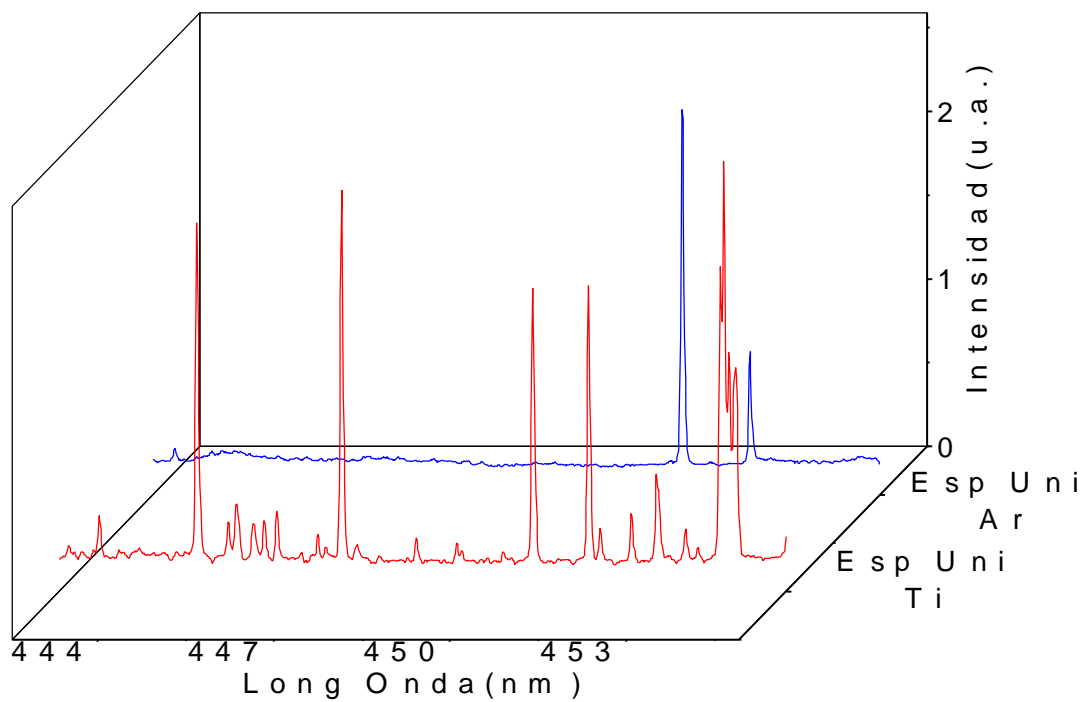
Anexo 22. Espectros Unitarios ICP-AES de Mg y Ar. Ventana 6.44



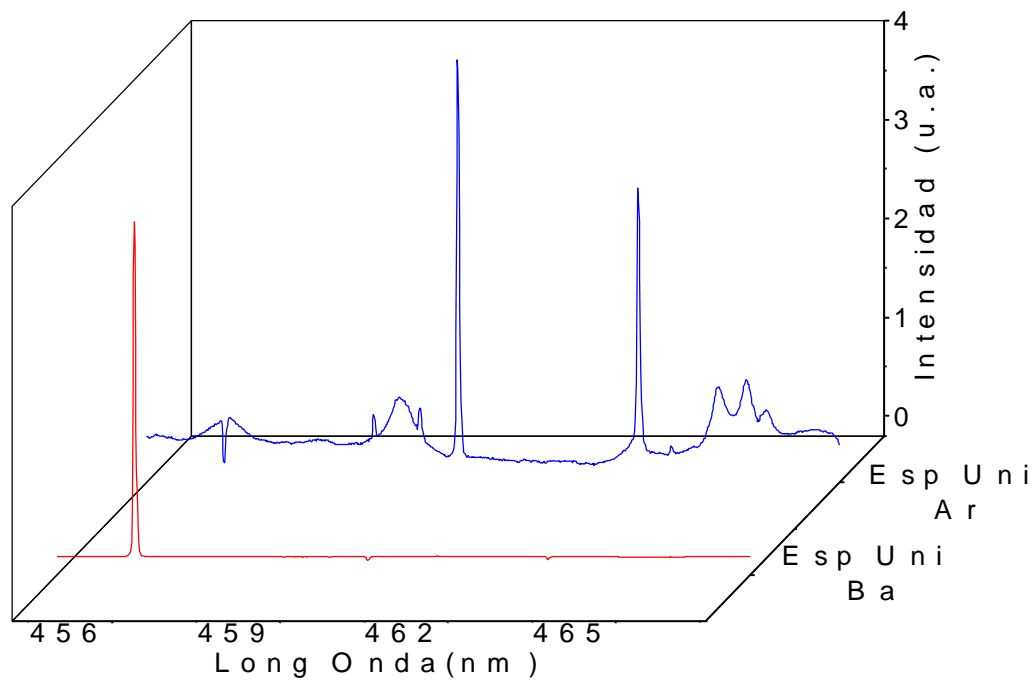
Anexo 23. Espectros unitarios ICP-AES de Fe, V y Ar. Ventana 7.40.



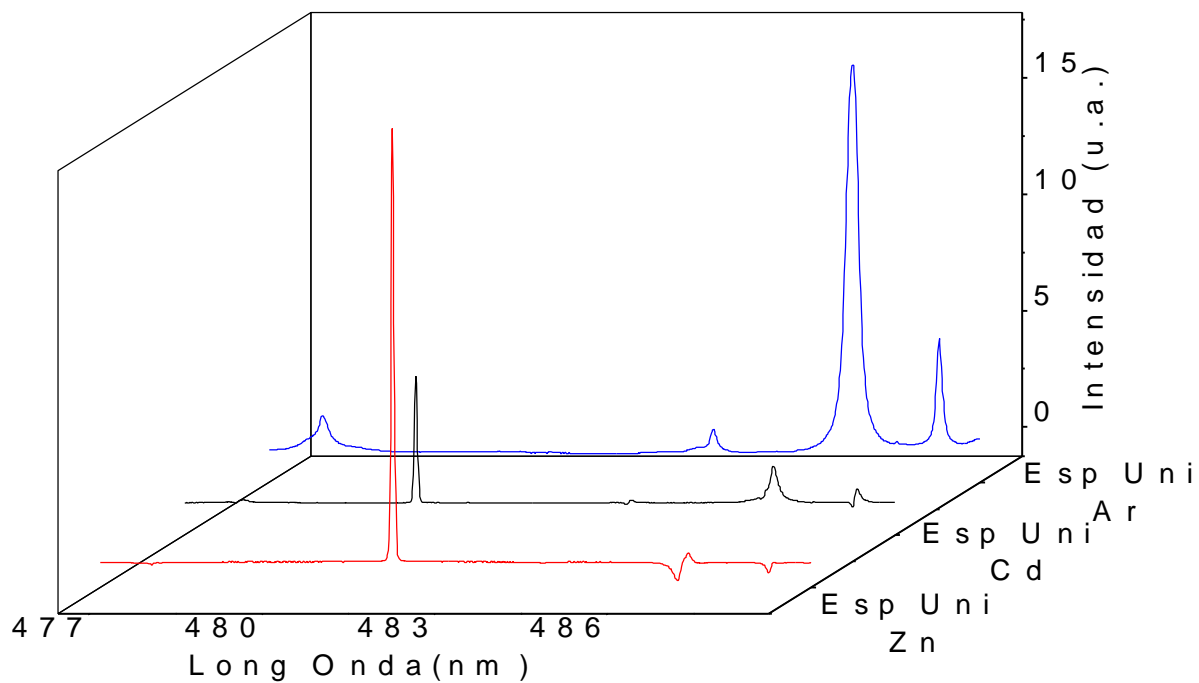
Anexo 24. Espectros unitarios ICP-AES Ti y Ar. Ventana 7.62



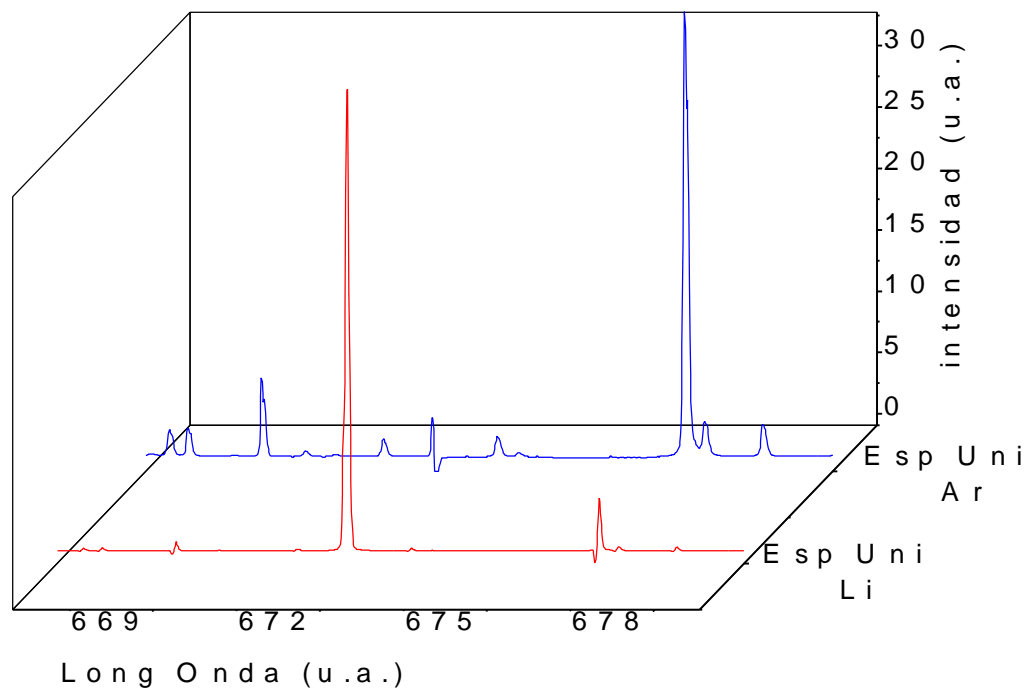
Anexo 25. Espectro Unitario ICP-AES de Ba y Ar. Ventana 7.82



Anexo 26. Espectro unitario ICP-AES de Cd,Zn y Ar. Ventana 8.20



Anexo 27. Espectro unitario ICP-AES de Li y Ar. Ventana 11.45



Anexo 28. Espectro Unitario ICP-AES de K y Ar. Ventana 13.12

