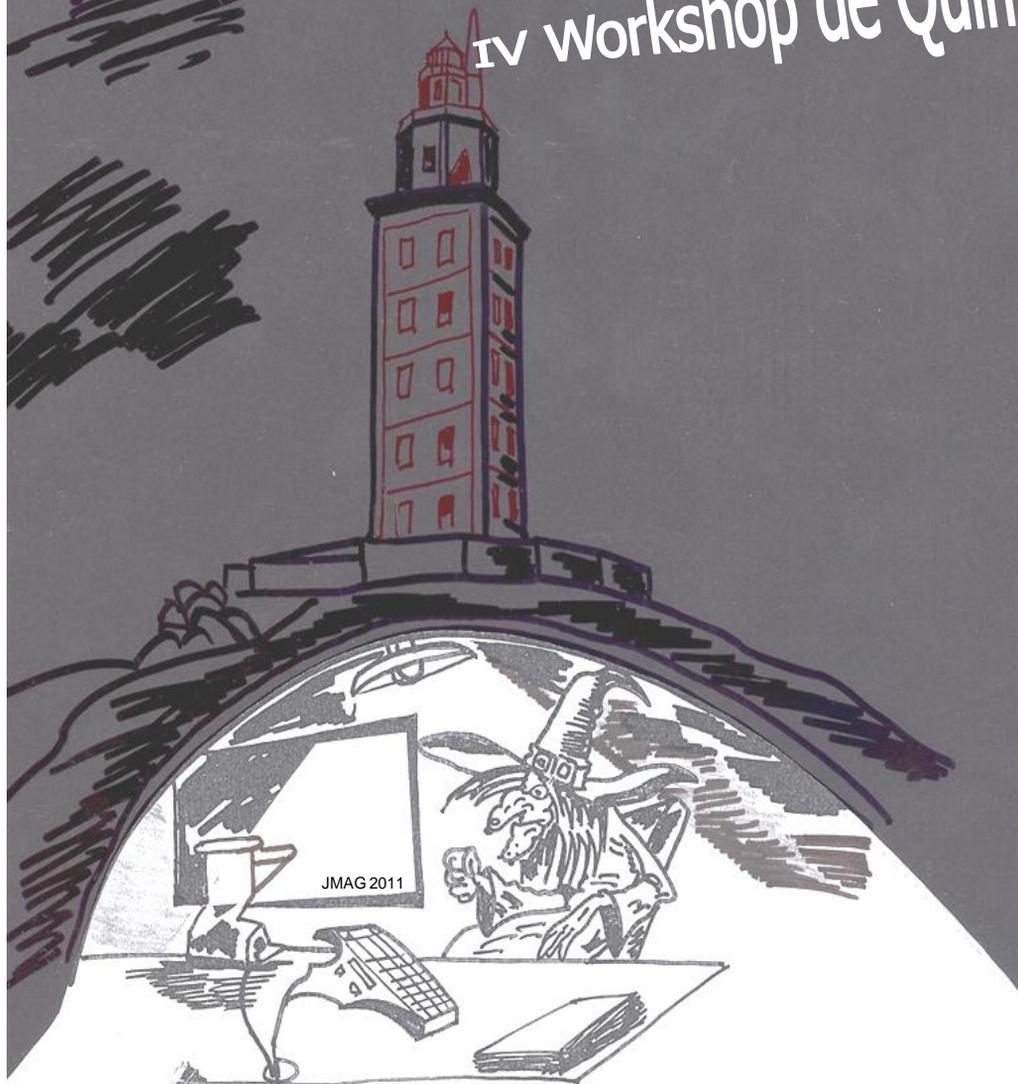


IV Workshop de Quimiometría



A Coruña, 28 y 29 de noviembre de 2011
Facultad de Ciencias, Universidad de A Coruña

ORGANIZAN:



**GRUPO DE QUÍMICA
ANALÍTICA APLICADA
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**



COLABORAN:



**Facultade de Ciencias
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**Oficina de Cursos y Congresos
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

LIBRO DE RESÚMENES

IV Workshop de Quimiometría para Jóvenes Investigadores

Red Nacional de Quimiometría

A Coruña, 28-29 de noviembre de 2011

Universidade da Coruña

ISBN: 978-84-9749-496-0

D.L.: C-2635-2011

Título: Libro de Resúmenes del IV Workshop de Quimiometría para Jóvenes Investigadores

Editor/Coordinación: José Manuel Andrade Garda

Lugar: A Coruña (noviembre de 2011)

Número de páginas: 80

Tirada: 100 ejemplares

PVP: 50 euros

Imprime: Reprografía Noroeste, S.L. (Santiago de Compostela)

ISBN: 978-84-9749-496-0

D.L.: C-2635-2011

PRESENTACIÓN

El VI Workshop de Quimiometría para Jóvenes Investigadores, actividad ligada directamente a la Red Nacional de Quimiometría y Cualimetría, sigue la línea de las anteriores ediciones de este evento. Por ello, el papel estelar se otorga a los jóvenes investigadores. Son ellos quienes nos presentarán sus líneas de trabajo, sus hallazgos y, ¿por qué no?, sus dificultades. Ojalá que gracias a su asistencia al Workshop encuentren una sugerencia o una idea que les ayuden a avanzar aún más.

Los que trabajamos en esta disciplina –para muchos colegas químicos aún esotérica– llamada Quimiometría nos sentimos orgullosos de poder presumir de unas relaciones de gran cordialidad y colaboración. No sólo en todos los encuentros que tenemos sino también en el trabajo habitual. Y estoy seguro de que es deseo de todos que así permanezcan durante mucho tiempo. Sin duda, a ello contribuye la excelente relación que hay entre los miembros más experimentados de los grupos de investigación que han ido constituyendo la Red Nacional.

El Workshop tiene como uno de sus objetivos fundacionales servir de lugar de encuentro a los investigadores más jóvenes para que entablen nuevas y amigables relaciones profesionales, muchas de las cuales cristalizan en profundas amistades. Las anteriores experiencias así lo han demostrado y esperamos que esta tierra gallega, ubérrima en leyendas y misterios, madre acogedora de todos los que a ella arriban, no sea sino una nueva oportunidad de renovar votos a la luz de la lumbre.

Para conocer nuestro pasado –aún reciente– contamos con el profesor Xavier Tomás, del Institut Químic de Sarriá, uno de los pioneros en la introducción de la Quimiometría en España, el cual nos ofrecerá una visión de cómo ha ido cambiando esta disciplina en las últimas décadas. En la era de las computadoras ¿seguimos cometiendo errores en cuestiones fundamentales (por fiarnos demasiado de ellas)?; ¿les hemos cedido parte de nuestra capacidad de decisión?

El seminario de este año se ha enfocado hacia un aspecto eminentemente aplicado, cual es el papel que puede desempeñar la Quimiometría en el mundo de la producción industrial. En este sentido, contar con la presencia de una figura de tanto prestigio como la del Dr. Bernard Vandeginste es un lujo por el cual le damos las gracias. Una de sus ideas claves será la de validar los modelos de forma suficiente ya que su aplicación (o no) repercute en la calidad del producto y en los balances económicos de la empresa.

El seminario se ha abierto este año al mundo empresarial porque deseamos contar con la asistencia de profesionales habitualmente alejados de las aplicaciones y desarrollos quimiométricos. Para que puedan ver qué se está haciendo en este campo y para que nos interroguen acerca de lo que podemos aportarles a ellos y a sus empresas.

En un ambiente de fortísimas restricciones económicas, que dificultan la actividad investigadora, la financiación de eventos científicos y complican la necesaria movilidad de los investigadores, el IV Workshop es una brisa que durante dos días intenta relajar el espíritu (¡a pesar de que realmente estemos trabajando!) y despejar las brumas que el devenir diario nos impone.

En nombre del Comité Organizador, gracias por formar parte de ese aire fresco, por desplazaros desde todos los puntos cardinales y por vuestra participación. Bienvenidos a Coruña.

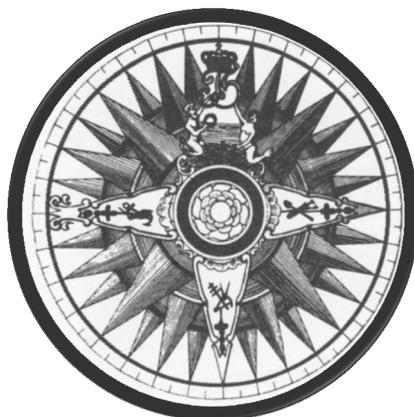
*José Manuel Andrade Garda
Noviembre del 2011*

AGRADECIMIENTOS

Este evento cuenta con financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (Plan Nacional de I+D+I, 2008-2011, Subprograma de Acciones Complementarias; CTQ2010-09864-E, subprograma BQU).

Se agradece también de forma muy sincera el inestimable apoyo y participación prestados por la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña, así como la colaboración de la Oficina de Cursos y Congresos de esta misma Universidad.

A Anna, la Coordinadora de la Red Nacional, por su paciencia infinita.



COORDINACIÓN DE LA RED NACIONAL DE QUIMIOMETRÍA

Anna de Juan Capdevila

GRUPOS DE INVESTIGACIÓN INTEGRANTES DE LA RED

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC)

Romà Tauler Ferré

Silvia Lacorte Bruguera

Universidad de A Coruña

José Manuel Andrade Garda

Universidad de Almería

Antonia Garrido Frenich

Universitat Autònoma de Barcelona

Marcelo Blanco Romía

Jordi Coello Bonilla

Santiago Maspoch Andrés

Universitat de Barcelona

Ana María de Juan Capdevila

Raimundo Gargallo Gómez

Joaquim Jaumot Soler

Universidad de Burgos

Luis Sarabia Peinador

M. Cruz Ortiz Fernández

Ana Herrero Gutiérrez

M. Sagrario Sánchez Pastor

Universidad de Córdoba

Ana Garrido Varo

Universidad de Extremadura

Arsenio Muñoz de la Peña

Universitat de Girona

Manuela Hidalgo Muñoz

Victòria Salvadó Martín

Universidad de Granada

Luis Cuadros Rodríguez

Juan Manuel Bosque Sendra

Universitat de Lleida

Jaume Puy Llorens

Universidad del País Vasco

Carlos Ubide Sebastián

Universitat Ramon Llull, Institut Químic de Sarrià, Barcelona

Xavier Tomàs Morer

Universidad de la Rioja

Consuelo Pizarro Millán

Universitat Rovira i Virgili, Tarragona

Ricard Boqué Martí

M. Pilar Callao Lasmarías

Joan Ferré Baldrich

María Soledad Larrechi García

Itziar Ruisánchez Capelastegui

Universidad de Santiago de Compostela

Rafael Cela Torrijos

Carlos Herrero Latorre

Universidad de Valencia

Guillermo Ramis Ramos

Ernest Simó Alfonso

José Manuel Herrero Martínez

Universidad de Valladolid

Rafael Pardo

Universidad Politécnica de Valencia

Alberto Ferrer Riquelme

COMITÉ ORGANIZADOR

Grupo de Química Analítica Aplicada, Universidade da Coruña

Cordina el *Workshop*: José Manuel Andrade Garda

**PROGRAMA del IV Workshop de Quimiometría
para Jóvenes Investigadores
Red Nacional de Quimiometría y Cualimetría
A Coruña, 28-29 de noviembre de 2011
Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña
28 de Noviembre**

Hora	Actividad
9:00 – 9:45	Recogida de documentación Colocación de Comunicaciones Científicas en forma de Panel
9:45 – 10:00	Apertura del IV Workshop de Quimiometría
10:00 – 10:50	Conferencia Plenaria: PL-1: “Una visión de 30 años de la Quimiometría en España” (Xavier Tomás i Morer, Institut Químic de Sarriá, Universidad Ramón Llull)
11:00 – 12:00	Comunicaciones Orales. Sesión I I.1.- <i>Evaluación y clasificación de recubrimientos de cromo mediante análisis de imagen.</i> Maider Vidal. Universidad del País Vasco I.2.- <i>Utilidad de PARAFAC en el desarrollo de un procedimiento de SPME-GC/MS para determinar clorofenoles en agua.</i> Rocío Morales Martín. Universidad de Burgos I.3.- <i>Cromatografía y quimiometría de mezclas de aceite de Oliva y otros aceites vegetales.</i> Cristina Ruíz Samblás. Universidad de Granada I.4.- <i>Acid Yellow 9 photodegradation: Determination of adsorption and rate constants by HS-MCR-ALS and evaluation of process variables influence.</i> Cristina Fernández. Universidad Rovira Virgili
12:00 – 12:20	Café
12:30 – 14:00	Comunicaciones Orales. Sesión II II.1.- <i>Batch synchronization: a paramount step before bilinear modeling in batch multivariate statistical process control.</i> José María González. Universidad Politécnica de Valencia II.2.- <i>Study of a single HeLa cell by infrared chemical-image and multivariate analysis.</i> Sara Piqueras. Universidad de Barcelona II.3.- <i>Calibración multivariante con datos de tercer y cuarto orden. Aplicaciones analíticas.</i> Isabel Durán Martín-Merás. Universidad de Extremadura II.4.- <i>Extracting information by the chemometrics analysis of the AZT and insulin interaction in human serum.</i> Idoia Martí Aluja. Universidad Rovira Virgili II.5.- <i>Aplicación de métodos multivariantes N-way para el modelado de datos de fraccionamiento químico de metales en suelos.</i> Rafael Pardo. Universidad de Valladolid II.6.- <i>CroMATHography. Solving chromatographic issues with mathematical models and intuitive plots.</i> José Manuel Amigo. Dpt. of Food Science Quality and Technology. University of Copenhagen II.7.- <i>Análisis de compuestos orgánicos y aplicación de métodos quimiométricos en materia particulada fina urbana (PM1).</i> Marta Alier. IDAEA-CSIC

14:00 – 15:00	Comida
15:30 – 17:00	Sesión I de presentación de Comunicaciones Panel (5-10 min/Panel)
17:00 – 17:05	Pausa
17:05 – 17:40	Reunión de la Red Nacional de Quimiometría
18:15 – 20:00	Visita a la Sede Nacional de los Museos Nacionales de Ciencia y Tecnología

29 de Noviembre

Hora	Actividad
9:00 – 10:30	Sesión II de presentación de Comunicaciones Panel (5-10 min/Panel)
10:30 – 10:50	Café
11:00 – 14:00	<p>Seminario especial: QUIMIOMETRÍA EN LA INDUSTRIA</p> <p>PL-2: <i>Chemometrics in an industrial context.</i> Bernard Vandeginste, Unilever Research & Development, Director Knowledge and Information Sciences, Vlaardingen, The Netherlands.</p> <p>PL-3: <i>Quimiometría e Industria: la experiencia del Grupo de Quimiometría Aplicada de la Universidad Autónoma de Barcelona.</i> Santiago Maspoeh. Universidad Autónoma de Barcelona.</p> <p>PL-4: <i>Una visión acerca de las herramientas quimiométricas aplicadas al control de calidad en el ámbito petroquímico.</i> José Manuel Andrade. Universidad de A Coruña.</p>
14:00 – 14:15	<p>Clausura del IV Workshop de Quimiometría: Ana María de Juan Capdevila (Universidad de Barcelona)</p>
14:15 -	Comida



UNA VISIÓN DE 30 AÑOS DE LA QUIMIOMETRÍA EN ESPAÑA

Xavier Tomás i Morer

*Institut Químic de Sarrià
Universitat Ramon Llull, Barcelona
Via Augusta 390. 08017 Barcelona*

RESUMEN

Desde la perspectiva que pueden dar más de treinta años dedicados a la Quimiometría, treinta años que comprenden los inicios, la eclosión y su consolidación en la docencia y en la investigación no sólo química, en esta conferencia se intentará dar una visión, obviamente parcial y personal, de su evolución en España desde más o menos los años ochenta hasta hoy en día.

Se tratará de contextualizar algunos momentos importantes para la Quimiometría en España a lo largo de los años. ¿Cómo aparece? ¿Cuándo? ¿Qué técnicas y qué medios utiliza? ¿En qué campos se aplica?

Tal vez para muchos de los jóvenes investigadores actuales algunas situaciones les puedan parecer arcaicas, sin embargo no por ello fueron importantes para una disciplina que ha visto cómo en treinta años la evolución de los conocimientos teóricos, el desarrollo del instrumental analítico e informático y la proliferación de ámbitos de aplicación ha tenido un ritmo de crecimiento abrumador.

A lo largo de estos años se destacan dos características que considero muy propias de la Quimiometría. En primer lugar la relación, trabajada a conciencia, entre los que nos dedicamos a ella que ha propiciado sinergias y contactos tanto a nivel nacional como internacional y ha catalizado nuestro trabajo. Un ejemplo lo constituye este IV Workshop para jóvenes investigadores y la propia Red Nacional de Quimiometría y Cualimetría. Sin esta relación el panorama hoy sería tal vez algo así como un reino de taifas.

La segunda, y no menos importante, es el carácter aplicado de la Quimiometría. Nuestra razón de ser es la aplicación a situaciones químicas ciertamente cada vez más complejas, ahí está nuestro reto.

Vosotros, jóvenes investigadores que tenéis el futuro de la Quimiometría en vuestras manos recordad siempre la frase de Leonardo da Vinci: “Estúpido el alumno que no trata de superar a sus maestros”.

CHEMOMETRICS IN AN INDUSTRIAL CONTEXT

Bernard G.M. Vandeginste

*(retired from) Unilever Research & Development, Vlaardingen, The Netherlands
ex-Director of the Virtual Institute on Chemometrics and Industrial Metrology (VICIM)*

ABSTRACT

“Industry” and “Industrial” are generic terms that refer to a large diversity of enterprises, ranging from small, small-medium up to large multinational companies. Therefore we should realize that “Chemometrics in industry” or “industrial Chemometrics” is as diverse as the industry is itself. In my situation, we talk about a large multinational manufacturer of fast moving consumer goods, here Food, Home and Personal Care with large R&D facilities all over the world, some of these with over the 1,000 employees. Production, the core of our Business is carried out in small-medium operating companies.

Evidently, chemometrics in a production facility is completely different from chemometrics in a research environment. The latter is very comparable to an academic research center with one big difference that “a chemometrics group has to provide value for money”. It should provide solutions to data analytical problems that arise in research projects, e.g. in my situation in the areas of e.g. consumer, nutritional and flavour research and in advanced measurement. The fact that we are merely consumers of chemometrics does not exclude us from doing chemometrics research. However, in our case we prefer to explore new chemometric capabilities by partnerships within industrial consortia (e.g. ChemoAC, Brussels), collaborations with academia, or even having professorships at universities. An example is the application of GTM (Generative Topographic Mapping) on a typical challenging dataset obtained in flavour research. Another example is 3-way analysis of metabonomics data.

The main concern of an operating company is to deliver products that meet predefined quality criteria. Therefore, product streams are measured at line, in line or in a Quality Control lab. Focus here is on fast probes and analyzers (e.g. NIR) in order to be able to take immediate action when a production line is out-of-control. It is not evident to introduce Statistical Process Control (not to speak about Multivariate SPC) and multivariate calibration in an operating company without support from one of the research centers. Before such techniques are well applicable in the daily production environment, models should be robust, maintainable and updatable. As this problem is generic for any industry (food, petrochemical or pharmaceutical), the study of this subject was particular suitable to be carried out within the ChemoAC consortium as will be discussed in the lecture.

When consulting the “blue book on chemometrics” you will remark that many chapters are devoted to method validation. Indeed, several aspects of method validation apply to both large research facilities and operating companies, ranging from the validation of a new analytical method to the transfer of a method from a research laboratory to an operating company. It is part of a quality system implemented in the analytical (or QC) laboratory. In the context of method validation we studied within the ChemoAC consortium saturated experimental designs for the evaluation of the ruggedness of a method. This study resulted in a guideline for ruggedness studies.

A particular concern is the use and validation of academic (home-made) chemometrics software within a quality system (e.g. GLP) of an industrial research facility. This has been tried once for the transfer of software for the validation of CZE methods from ChemoAC to a pharmaceutical company giving rise to many problems, at the end resulting in a failure. A second concern in chemometrics analysis in general is the dependency of the result on the data analyst who carried on the analysis. A very old study demonstrated this on the results obtained for a simple straight line regression. Many years ago this variability was confirmed by the results reported by several expert (academic) laboratories for a data set analyzed by PLS. Anyway, the assessment of the uncertainty of a chemometrics result is still a major issue when legal or trade disputes are at stake. This will be illustrated on the verification of the authenticity of Food products.

**QUIMIOMETRÍA E INDUSTRIA:
LA EXPERIENCIA DEL GRUPO DE QUIMIOMETRÍA APLICADA DE
LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BARCELONA**

Santiago Maspoch Andrés

*Departamento de Química; Facultad de Ciencias CN; Campus UAB; 08193 Bellaterra
Santiago.Maspoch@uab.es*

RESUMEN

Se presentará un resumen de la relación del Grupo de Quimiometría Aplicada (GQA) con la industria, describiendo brevemente las principales aportaciones realizadas. Se hará especial énfasis en el binomio quimiometría-industria farmacéutica, intentando explicar las razones de la relativamente mayor aceptación de la quimiometría por parte de esa rama industrial, estado actual y expectativas de futuro.

Gemperline en el foro de discusión de la ICS el 11 de Noviembre de 1997 ya recogía como uno de los principales escollos para el desarrollo de la Quimiometria la cada vez mayor separación entre los quimiómetros teóricos (creadores de nuevos procedimientos) y los usuarios finales de las aplicaciones: el químico experimentalista (el químico en la industria). Desde su creación a finales de la década de los 80, el objetivo del GQA ha sido llenar ese espacio, demostrando a la industria que un uso adecuado y correcto de la quimiometría puede resolver problemas y facilitando la implantación ‘llave en mano’ de métodos de control basados en el análisis multivariable.

El vector fundamental para entender la implantación de la Quimiometria en el mundo industrial es el tiempo. Obtener información analítica fiable en el plazo más breve posible de tiempo es básico para el correcto control de un proceso. Esta necesidad ha impulsado una doble vía de investigación-desarrollo: a) la instrumentación, que permite obtener una señal analítica multivariable de la muestra, y b) el tratamiento de esta señal para extraer la información requerida. Y, obviamente, nada hubiese sido posible sin la aparición e implantación de los ordenadores personales en el laboratorio químico.

Hitos de esa evolución instrumental son el desarrollo de los espectrofotómetros UV-Visible de diodos en línea y de la espectroscopia en el Infrarrojo Próximo (NIR). Debe tenerse en cuenta que la mayoría de los métodos para el tratamiento de datos ya existían en el mundo estadístico-matemático desde mucho tiempo antes de su aplicación a la resolución de problemas químicos, (PCA, por ejemplo desde 1901, los primeros ejemplos de aplicación al análisis químico de la regresión lineal múltiple son de 1960, el PLS aparece en 1975,..), lo que puede constituir un buen ejemplo de cómo la investigación básica deviene en investigación aplicada pasado un tiempo.

La relación universidad-empresa se basa precisamente en eso: la existencia de un conocimiento básico que en un momento determinado puede ser aplicado a la resolución de un problema práctico. Para que esa relación se pueda establecer es necesario que ambas partes se conozcan y, desde el punto de vista universitario, los procedimientos clásicos para darse a conocer han sido la publicación de artículos de divulgación y la realización de cursos monográficos dirigidos al mundo industrial. Aunque hoy en día las redes informáticas ofrecen otras alternativas, estos elementos siguen siendo aun imprescindibles.

La relación NIR-Quimiometria constituye un ejemplo casi perfecto de simbiosis en el que dos entes se necesitan mutuamente para vivir y desarrollarse. El NIR produce una señal analítica formada por bandas espectrales anchas, parcialmente superpuestas, que contienen información estructural química y física de la muestra analizada. Hay una importante carencia de selectividad, entendida en el sentido clásico de respuesta específica para un analito concreto. Es, por tanto, imprescindible el uso de las herramientas quimiométricas para extraer la información útil. Por otra parte, la complejidad de la señal y su uso en aplicaciones cada vez más exigentes ha impulsado el desarrollo de nuevos métodos quimiométricos. No se puede entender el análisis de control en la industria farmacéutica sin entender esa simbiosis.

A inicios de la década del 2000 [1], la iniciativa PAT (*Process Analytical Technology*) de la FDA supuso un salto cualitativo y cuantitativo, impulsando el desarrollo y aplicación de la quimiometria. Prácticamente todos los subcampos de la quimiometria están siendo aplicados: reconocimiento de pautas, calibración multivariable, diseño de experimentos, control estadístico multivariable,.. Además, desde su inicio quedó bien establecido que es necesario[2]:

- *Application of sound mathematical and statistical tools requiring chemical knowledge.*
- *Implies that the chemist understands the statistics, rather than the statistician trying to understand the chemistry*

Por todo ello, muy probablemente sea en la industria farmacéutica donde con más profundidad y amplitud se están aplicando las herramientas básicas de la quimiometria, y aunque se ha avanzado un camino considerable, queda aún un amplio abanico de posibilidades de innovación.

Referencias

- [1] Guidance for Industry PAT — A Framework for Innovative Pharmaceutical Manufacturing and Quality Assurance. Office of Training and Communication. Division of Drug Information, HFD-240 Center for Drug Evaluation and Research Food and Drug Administration 5600 Fishers Lane Rockville, MD
- [2] Recommendations, Chemometrics Working Group, FDA

UNA VISIÓN ACERCA DE HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS APLICADAS AL CONTROL DE CALIDAD EN EL ÁMBITO PETROQUÍMICO

José Manuel Andrade Garda

*Departamento de Química Analítica, Grupo de Química Analítica Aplicada
Universidade da Coruña
Campus da Zapateira, 15008, Coruña*

RESUMEN

Aceptando la década de 1970 como la del nacimiento formal de la Quimiometría (podría datarse en el año 1975), su juventud es evidente. No es fácil para una disciplina joven abrirse camino y, si cabe, aún es más difícil cuando se trata de una de tipo multidisciplinar. Sin olvidar los enormes esfuerzos de algunos de nuestros profesores, que vieron su enorme potencial desde muy temprano, debió de esperarse hasta la década de los 1990 a que entrase en algunos planes de estudio (insertada en los contenidos de la Química Analítica. Tan sólo recientemente ha entrado de forma más o menos consistente en los nuevos planes de estudio españoles emanados de la adaptación al Sistema EEES (Plan Bolonia).

Esto se plasma en el hecho de que la formación de la mayor parte de los químicos analíticos que ejercen su trabajo en la empresa no incluyó esta disciplina en su formación. Algunos de ellos, espoleados por su afán de aprendizaje o porque leyeron acerca de alguna aplicación que les resultó interesante (a la vez que inteligible) o – simplemente- debido a una urgente necesidad abordaron de forma casi-autodidacta y con grandes esfuerzos una incursión en conceptos que algunos tienen como rutinarios (PCA, PLS, SOMs, etc.).

En el VII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum (Granada, 21-24 de Junio de 2010) el profesor Forina recordaba que la mayoría de las aplicaciones que se llevan a cabo en el ámbito práctico de la Quimiometría (léase aplicaciones de tipo industrial) se ven restringidas a un número muy limitado de técnicas y que, con demasiada frecuencia, falta rigurosidad en la validación de modelos (un aspecto absolutamente crítico cuando se piensa en su implementación en un ambiente fabril y de resultados económicos).

El principio de parsimonia también puede aplicarse a los problemas habituales. Si algo se puede abordar de forma sencilla quizá no sea conveniente aplicar sistemáticas más complejas. En este sentido, muchos problemas habituales en la industria tienen que ver con situaciones de falta de materiales certificados, a pesar de lo cual la evaluación de los laboratorios sigue siendo necesaria, el estudio de los calibrados de los equipos,

evaluaciones de las interferencias o, simplemente, la comparación de métodos analíticos o nuevos equipos analíticos que una determinada firma les ofrece (¿hemos intentado abordar la compra de un equipo desde el punto de vista del retorno sobre la inversión o el coste unitario del análisis?).

Es cierto que otros problemas entran más en el mundo del diseño de experiencias o en el de la regresión multivariante (hoy en día bastante frecuente). También la clasificación no supervisada o la supervisada (por ejemplo, de materias primas) tienen un papel importante, así como la autenticación de muestras (por ejemplo, atribución de un vertido contaminante a la empresa).

En esta ponencia se presentan algunos problemas que la línea de trabajo en Quimiometría del Grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña ha ido abordando en diversas colaboraciones con empresas del mundo petroquímico. Algunas pueden parecer triviales a una audiencia con una formación quimiométrica sólida pero para muchos colegas representan una oportunidad de mejora en su laboratorio y en su empresa. A ellos fundamentalmente va dedicado este Seminario del IV Workshop en Quimiometría. Pero también a nuestros jóvenes quimiómetras, con el deseo de que estén prevenidos a la hora de comenzar a trabajar en –ojalá que sí– una empresa una vez que finalicen su etapa investigadora.



EVALUACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CROMO MEDIANTE ANÁLISIS DE IMAGEN

Maidel Vidal^{a,b,c}, Miren Ostra^b, Carlos Ubide^b, Naroa Imaz^d, Eva García^d.

^aQuality&Technology, Faculty of Life Sciences, University of Copenhagen, DK-1958, Frederiksberg, Denmark.

^bDpto. Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País vasco, 20018, San Sebastián, Spain.

^cIKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011, Bilbao, Spain.

^dCentro de Tecnologías Electroquímicas, P^o Miramón 196, Parque Tecnológico Miramón, 20009, San Sebastián, Spain.

RESUMEN

Los recubrimientos duros de cromo son extremadamente importantes en muchas aplicaciones industriales. El brillo, la dureza o la resistencia a la corrosión son algunas de las propiedades más importantes para asegurar la calidad final de los depósitos recubiertos. Estas propiedades, sin embargo, no son fáciles de medir para usuarios no experimentados y suelen requerir aparatos de medida específicos y sofisticados.

El análisis de imagen se ha mostrado en los últimos años como una herramienta muy útil y eficaz en muchas áreas. Es una técnica no invasiva y no destructiva y puede ofrecer información muy variada y muy completa sobre los sistemas estudiados, evitando el uso de complejas metodologías tanto químicas como físicas.

Un simple escáner de sobremesa se ha utilizado en este caso para tomar imágenes de diferentes depósitos de cromo obtenidos a partir de diferentes secuencias de pulsos de corriente, lo que da lugar a depósitos con diferentes características. Otras propiedades, como la velocidad de deposición o la resistencia a la corrosión, fueron también medidas para cada depósito.

La distribución del brillo de los recubrimientos es una de las características que se puede apreciar más claramente en las imágenes escaneadas originales. Se ha observado que, en general, la distribución del brillo no es homogénea, siendo en algunos caso el centro del depósito más brillante que los extremos y en otros, contrariamente, los extremos más brillantes que la zona central. Además, esta distribución de brillo parece seguir, en la mayoría de los casos estudiados, óvalos más o menos concéntricos.

Para poder cuantificar la distribución de brillo en los depósitos se ha utilizado un vector al que se ha llamado espectro o perfil de brillo. Este vector recoge la intensidad de color a lo largo de una línea o camino multi-lineal de una imagen mediante la selección de puntos regularmente espaciados. En este caso, para captar la variabilidad de brillo entre el centro y los extremos, se ha medido el perfil de brillo desde cada uno de los cuatro extremos de las imágenes hasta el centro de las mismas y posteriormente, se ha

calculado la media entre los cuatro perfiles para obtener el espectro medio de brillo de la diagonal de la imagen. Así, diferentes distribuciones de brillo dan lugar a diferentes perfiles, como se puede observar en la Figura 1.

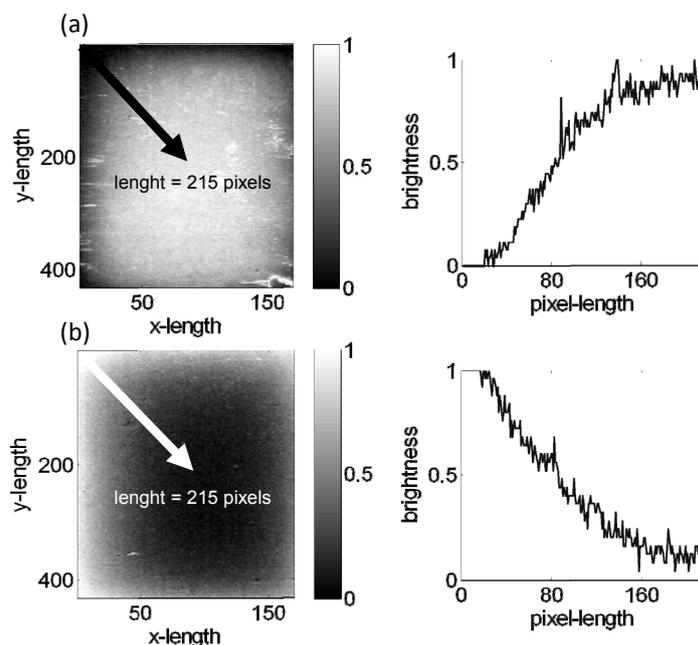


Figura 1. Distribución del brillo en dos chapas recubiertas de cromo duro y perfil de brillo obtenido desde el extremo superior izquierdo hasta el centro de la chapa. Los valores bajos de intensidad, de negro a gris oscuro, indican brillo bajo y los valores altos de intensidad, de gris claro a blanco, indican brillo alto. (a) Depósito brillante en el interior y mate en los extremos (b) depósito mate en el interior y brillante en los extremos.

Esta forma de representar la distribución del brillo en los depósitos permite relacionar la misma, tanto con la velocidad de deposición como con la resistencia a la corrosión. Así, depósitos mates en la parte central y brillantes en el contorno están relacionados con una velocidad de deposición baja y una elevada resistencia a la corrosión, y viceversa.

La relación entre la distribución del brillo y la velocidad de deposición se puede cuantificar mediante la construcción de un modelo PLS con el que se ha predicho la velocidad de deposición a partir del brillo con un error medio del 22%, lo que puede considerarse prometedor tratándose de un análisis exploratorio inicial. Por otro lado, el análisis de los scores del modelo PCA de los diferentes perfiles de brillo permite distinguir entre depósitos con baja y alta resistencia a la corrosión.

UTILIDAD DE PARAFAC PARA LA SELECCIÓN DE LA FIBRA EN LA DETERMINACIÓN DE CLOROFENOLES POR SPME-CG/MS

R.Morales¹, M.C. Ortiz¹, L.A. Sarabia²,
¹Dpto. De Química, ²Dpto. De Matemáticas y Computación
Facultad de Ciencias, Universidad de Burgos
Plaza Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos (Spain)

RESUMEN

Los clorofenoles se encuentran en el medio ambiente como consecuencia de la actividad industrial y la biodegradación de sustancias húmicas. Además se han empleado durante mucho tiempo como fungicidas, biocidas y herbicidas y también se generan durante la cloración de agua potable. A causa de su toxicidad agencias de protección del medio ambiente tanto estadounidenses como europeas han puesto límite a las concentraciones máximas de estos compuestos [1-2].

En este trabajo se han analizado: 2,4-diclorofenol (DCP), 2,4,6-triclorofenol (TrCP), 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP), pentaclorofenol (PCP). Dados los bajos niveles en los que se encuentran estos compuestos la cuantificación e identificación necesitan etapas de extracción, purificación y preconcentración lo que dificulta y alarga excesivamente el tiempo de análisis. Además de evitar estas etapas, la microextracción en fase sólida seguida de una cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas permite prescindir de la etapa de derivatización previa a la determinación cromatográfica.

En este trabajo para la selección de la fibra y el estudio de las características del procedimiento desarrollado se han utilizado señales de tres vías proporcionadas por la técnica de SPME-GC/MS. La descomposición de la señales se ha hecho mediante un Análisis de Factores Paralelos (PARAFAC) tanto en la etapa de selección de la fibra como en la de determinación posterior de los analitos.

Se han utilizado tres tipos de fibra, poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano (PDMS) y polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB) y estudiado qué fibra es más adecuada teniendo en cuenta dos criterios: i) Selección del tiempo de equilibrio de la cinética de extracción ii) Obtención de las mejores figuras de mérito, de acuerdo con [3], para los cinco analitos con un calibrado basado en la descomposición PARAFAC. Para el primer paso se consideran I tiempos de extracción y el tensor de datos, \underline{X} de dimensión $I \times J \times K$, se genera concatenando las I matrices formadas por las abundancias de J iones m/z registrados en K tiempos de elución alrededor del tiempo de retención de cada clorofenol analizado. Si los datos son trilineales, la propiedad de segundo orden de PARAFAC asegura la identificación inequívoca de cada uno de los analitos tanto por su perfil cromatográfico, como espectral. Además los loadings en el primer modo muestran el perfil de la cinética de extracción de cada analito. Se ha podido comprobar que son necesarios 35 minutos para alcanzar el tiempo de equilibrio en cada fibra.

Finalmente, un calibrado basado en una descomposición PARAFAC proporcionó que las mejores figuras de mérito se obtenían cuando se utilizaba la fibra de PDMS/DVB. Los valores de los límites de decisión, $CC\alpha$, alcanzados fueron 0.293, 0.394, 0.429, 1.66 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para DCP, TrCP, TeCF y PCF. También se verificó la veracidad del procedimiento en todos los casos analizados. El procedimiento se ha aplicado a la determinación en agua de río, la figura 1 muestra el perfil muestral para el pentaclorofenol en este análisis.

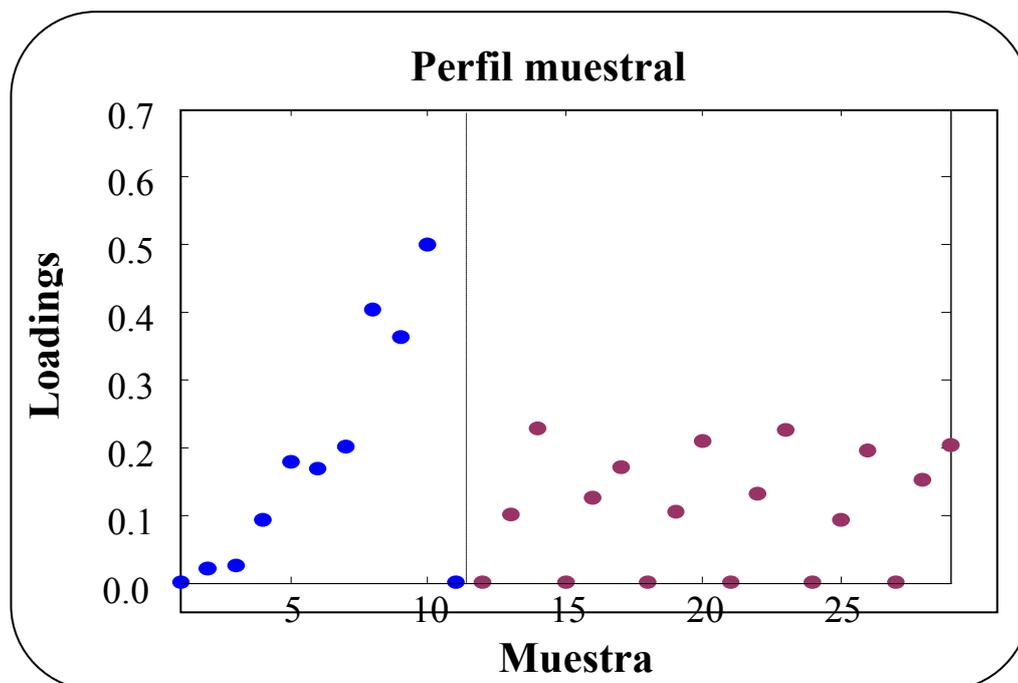


Figura 1. Perfil muestral para el pentaclorofenol. Muestras de agua de seis ríos fortificadas con tres concentraciones (0, 5 y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$). Los loadings de los patrones de calibrado, once primeras muestras, están situadas a la izquierda de la línea de puntos. Los loadings de las muestras problema y las fortificadas, muestras 12 a 29, a la derecha.

Agradecimientos

Se agradece la financiación parcial del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-02264) y la Junta de Castilla y León (BU108A11-2) cofinanciados con fondos FEDER. R. Morales agradece a Caja Burgos-UBU la financiación de su beca FPI.

Referencias

- [1] Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy
- [2] 2011 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories EPA 820-R-11-002. Washington, DC Date of update: January, 2011
- [3] Document No. SANCO/10684/2009, Methods validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

CROMATOGRAFÍA Y QUIMIOMETRÍA DE MEZCLAS DE ACEITES DE OLIVA Y OTROS ACEITES VEGETALES

Cristina Ruiz-Samblás¹, Federico Marini², Luis Cuadros-Rodríguez¹, Antonio González-Casado¹

¹ *Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada
c/Fuentenueva s.n. E-18071, Granada, España*

² *Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza",
P. le A. Moro 5, 00185 Roma, Italia*

RESUMEN

Los aceites vegetales comestibles están compuestos principalmente por triglicéridos (95-98% w/w) en diferentes concentraciones. Entre los aceites vegetales, el aceite de oliva muestra importantes características que lo diferencian del resto, como son sus cualidades sensoriales (aroma y sabor) y su alto valor nutricional, el cual es conocido internacionalmente.

Esto lo convierte en un producto de alto valor añadido y por tanto sujeto a posibles adulteraciones en el mercado mediante dilución con otros aceites vegetales de calidad inferior. Los posibles adulterantes utilizados serán aquellos aceites vegetales que tienen propiedades físicas y químicas similares y que usualmente son más fáciles y baratos de obtener. Como consecuencia de esta adición, el perfil de triglicéridos se verá modificado y permitirá usarlo como identificador de la adulteración.

En el siguiente estudio se propone un método para la determinación del porcentaje de aceite de oliva de diferentes categorías (virgen, extra, virgen, refinado y orujo) así como variedades (picual, hojiblanca y arbequina) a diferentes porcentajes (10-90%) en mezclas con diferentes aceites vegetales (girasol, maíz, sésamo, semilla y soja).

Para ello se llevaron a cabo las medidas de las mezclas preparadas mediante cromatografía de gases a alta temperatura acoplada a espectrometría de masas (HTGC-MS). Los cromatogramas adquiridos durante el tiempo de análisis fueron utilizados al completo para el análisis estadístico sin cuantificación previa de los analitos.

Primeramente se llevó a cabo un pre-procesamiento de los cromatogramas (corrección de línea base, alineamiento y centrado en la media) para eliminar posibles fuentes de variación que no son de interés para el análisis, como ruido de fondo, deriva, etc., y no aportan información relevante a los modelos.

A continuación se llevaron a cabo diferentes análisis con estadística multivariante. SIMCA fue utilizado para construir un modelo separado para clase de aceite vegetal.

Además se hicieron modelos de regresión (partial least square, PLS) para cada uno de los tipos de mezclas y estudiar su comportamiento individualmente.

Los coeficientes de correlación de las concentraciones actuales versus las predichas para estos modelos de calibración fueron desde 0.95 hasta 0.99.

Por último se realizó un modelo de regresión PLS para todos los aceites en conjunto y además el modelo se mejoró mediante la aplicación de reducción de variables (algoritmos genéticos, GA) y así alcanzar el propósito buscado. Por último, se utilizó un set de validación externo de muestras para validar el modelo obtenido. (figura1)

Los resultados obtenidos muestran la potencialidad del método ya que permitió la cuantificación de aceite de oliva en los aceites vegetales estudiados, conteniendo al menos un 10% de aceite de oliva.

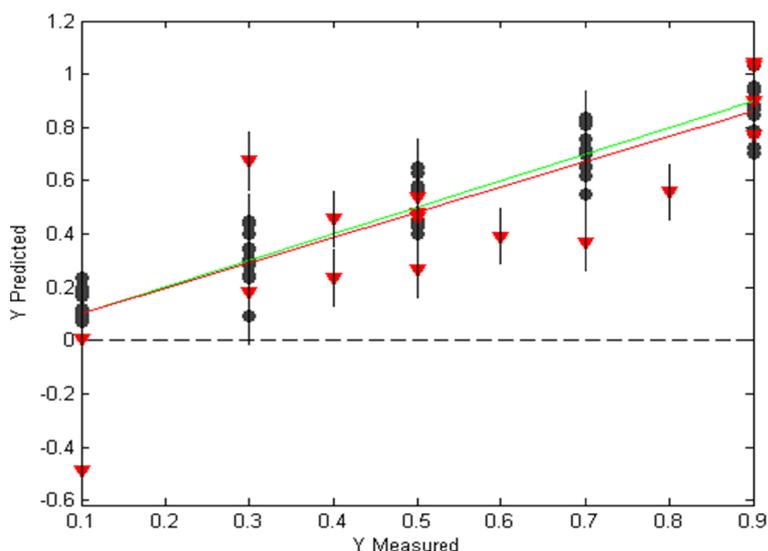


Figura 1. Modelo GA-PLS con validación externa (●, set de calibración; ▼, set de validación).

THE EVALUATION OF THE ADSORPTION AND RATE CONSTANTS OF THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF C.I. ACID YELLOW 9 BY MEANS OF HS-MCR-ALS: A STUDY OF PROCESS VARIABLES

Cristina Fernández^a; Anna de Juan^b; M. Pilar Callao^a; M. Soledad Larrechi^{a}*

^aDepartment of Analytical and Organic Chemistry, Rovira i Virgili University, C/ Marcel·lí Domingo, s/n, Campus Sescelades, E-43007 Tarragona, Spain

^bDepartment of Analytical Chemistry, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain

**marioledad.larrechi@urv.cat*

ABSTRACT

Organic azo dyes are involved in many industrial processes; they are found in wastewater and become an environmental problem. Photocatalytic degradation processes, which involve a heterogeneous catalyst, are most frequently employed to remove these compounds from industrial wastewater [1]. These processes involve at least two steps: physical adsorption and reaction on the catalyst surface followed by degradation upon illumination [2].

The focus of the present work is to develop a rapid and simple methodology to calculate both kinetic and adsorption constants and to assess the effect of several factors such as catalyst type, catalyst concentration and pH on the photocatalytic degradation efficiency of C.I. Acid Yellow 9. The strategy used involves an experimental design methodology, UV-visible monitoring of photodegradation experiments and the chemometric analysis of data and takes into consideration both the adsorption and the photodegradation steps. Specifically, the experiments were planned according to a full factorial 2³ design. UV-visible spectra of all degradations were treated using multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR-ALS). The values of the adsorption and rate constants were obtained by using hybrid hard- and soft-modeling MCR-ALS (HS-MCR-ALS) [3,4] imposing the Langmuir-Hinselwood model as a hard-modeling constraint (Eq 1).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (1)$$

where r is the rate of the dye degradation, C is the concentration of the dye at any time, k_r is the rate constant for photocatalysis and K is the adsorption coefficient of the dye on the catalyst particles.

The proposed methodology makes it possible to determine the kinetic behavior of the photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 9, to establish the reaction pathway and simultaneously obtain the adsorption and rate constant values involved in this process.

It was concluded that the dye first forms an intermediate that is then degraded to form non-absorbing species, which could be CO₂, H₂O and small inorganic acids.

The most important factors in this process are the catalyst type, catalyst concentration and their interaction. pH was only found to be relevant when TiO₂ was used as a catalyst.

The physical adsorption of the dye onto the catalyst is more relevant when TiO₂ was used as opposed to ZnO, but the photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 9 is best achieved through the use of high concentrations of ZnO as a catalyst.

REFERENCES

- [1] C. Fernández, M.S. Larrechi, M.P. Callao, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1202-1211.
- [2] K.V. Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi, *Dyes Pigm.* 75 (2007) 246-249.
- [3] A. de Juan, M. Maeder, M. Martínez, R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 54 (2000) 123-141.
- [4] C. Fernández, M.P. Callao, M.S. Larrechi, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 986-992.

BATCH SYNCHRONIZATION: A PARAMOUNT STEP BEFORE BILINEAR MODELING IN BATCH MULTIVARIATE STATISTICAL PROCESS CONTROL

J.M. González-Martínez and A. Ferrer

Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Edificio 7A, 46022, Valencia, Spain

ABSTRACT

The application of latent structures-based bilinear models for process understanding, troubleshooting and monitoring has been widely studied and discussed in the literature [1]. Also, over the last decade, there has been an increasing interest from industry to apply this methodology to their processes for a successful enhancement of the final product quality, both in off-line and on-line applications.

In batch processes, a set of K_i measurements belonging to J process variables are typically collected in each one of I batches. Commonly, batches have different duration since time is not a crucial factor for the end of a batch but other criteria, such as the achievement of a considered amount of product or a temperature in a process phase. Due to the variability in the chemical composition of the raw material, disturbances in environmental conditions and/or cleanness of equipment, among others, these criteria are reached at different time period across batches. Hence, the latent structures-based bilinear modeling cannot be carried out in this context.

In order to ensure all batch trajectories have the same duration and also the process key events happen at the same time period, the synchronization of batch trajectories is necessary as previous step to the multivariate modeling. Several synchronization algorithms can be found in the literature, being Indicator Variable [2] and Dynamic Time Warping [3,4] the most used in process chemometrics. Most recently, González *et al.* (2011) published a new algorithm, the so-called Relaxed Greedy Time Warping (RGTW) [5], to overcome the lack of synchronization of the batch trajectories in real-time applications.

In this work, the drawbacks of the off-line and on-line synchronization methods proposed in the literature will be presented. Additionally, the RGTW algorithm will be briefly introduced, highlighting the benefits of its use versus other proposals. Furthermore, the consequences of using different synchronization methods in Batch Multivariate Statistical Process Control will be drawn.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación and the Valencian regional Conselleria d'Educació under the projects **DPI2008-06880-C03-03** and **ACOMP/2011/192**, respectively.

REFERENCES

- [1] Wold, S.; Kettaneh-Wold, N.; McGregor, J.F.; Dunn, K.G. Batch process modeling and mspc, *Comprehensive Chemometrics & Chemical and Biochemical Data Analysis*, 1:163–195, 2009.
- [2] Nomikos, P.; MacGregor, J.F. Monitoring batch processes using multiway principal components, *AIChE Journal*, 40: 864:875, 1994.
- [3] Kassidas, A.; MacGregor, J. F.; Taylor, P. Synchronization of batch trajectories using dynamic time warping. *AIChE Journal*, 44(4):864–875, 1998.
- [4] Ramaker, H; van Sprang, E.; Westerhuis, J. Dynamic time warping of spectroscopic batch data. *Analytica Chimica Acta*, 498: 133-155, 2003.
- [5] González-Martínez, J.M.; Ferrer, A.; Westerhuis, J.A. Real-time synchronization of batch trajectories for on-line multivariate statistical process control using Dynamic Time warping, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 105: 195-206, 2011.

STUDY OF A SINGLE HELA CELL BY INFRARED CHEMICAL-IMAGE AND MULTIVARIATE ANALYSIS

Sara Piqueras¹, Marc Offroy², Ludovic Duponchel² Romà Tauler³ and Anna de Juan¹

- 1. Chemometrics group.. Universitat de Barcelona.C/Martí i Franquès 1-11. 08028 Barcelona.*
- 2. LASIR, Université des Sciences et Technologies de Lille (França)*
- 3. Environmental Chemometrics Group.IDAEA-CSIC. c/Jordi Girona, 18-26.08034 Barcelona.*

ABSTRACT

Infrared spectroscopy imaging is a powerful tool for providing a great deal of information on biological samples. Infrared spectra of single biological cells often exhibit a scattering effect. This scattering, denominated Mie scattering, significantly distort the measured spectra and should be corrected to facilitate the extraction of chemical information. Another limitation linked to these single cell images is that the spatial pixel resolution provided by commercial laboratory instruments is generally low and does not provide enough detail on the biological structure. Proposals to solve these two problems will be illustrated using two kinds of images taken on the same cell sample: a high resolution cell image, registered with synchrotron light, and low resolution cell images, taken with a laboratory IR imaging system. .

The high resolution image of hela cell, acquired by synchrotron infrared micro-spectroscopy, will be used to show the effects of preprocessing on the multivariate analysis results. Two algorithms will be tested to correct Mie scattering: a variant of Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC), as proposed by Martens et al. [1], and asymmetric least-squares (AsLS) [2], useful for irregular baseline correction, but never tested for Mie scattering problems. Results obtained by Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) on these two images will be compared, i.e., resolved concentration profiles (folded back into distribution maps) and pure spectra and general description of the variance of the data set [3].

A set of low resolution cell images, acquired by a common laboratory IR imaging system and slightly shifted in the two spatial dimensions among them, will be submitted to MCR-ALS and the resolved distribution maps will be afterwards used to reconstruct high resolution maps. To do so, the approach of super-resolution in vibration spectroscopic imaging, which combines several low resolution images of the same sample in order to retrieve a higher resolution chemical image, will be presented [4].

References

- [1] Bassan P., Martens H., Lee.J, Byrne, Dumas.P, Gazi.E, Brown.M, Clarke.N, Gardner.P. *Analyst*, 2010; 35, pp.268-277[2] P. Eilers. *Anal. Chem.* 76 (2004) 404-411.
- [3] A. de Juan, M. Maeder, T. Hancewicz, L. Duponchel and R. Tauler. '*Chemometric Tools for Image Analysis*' in '*Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*'.(R.Salzer and H.W.Siesler,eds) Wiley-VCH. Chapter 2,65-106 (2009).
- [4] L. Duponchel, P. Milanfar, C. Ruckebush, JP.Huvenne, *Analytica Chimica Acta*;2008; 607(2)pp.168-175.

CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE CON DATOS DE TERCER Y CUARTO ORDEN. APLICACIONES ANALÍTICAS.

*Isabel Durán Merás, Arsenio Muñoz de la Peña, Anunciación Espinosa Mansilla, Ana Jiménez Girón
Departamento de Química Analítica. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz*

RESUMEN

Los datos de tercer orden o de órdenes superiores pueden obtenerse de diferentes maneras, siendo una de las estrategias más comunes el registro de la evolución cinética de las matrices de excitación-emisión, EEMs, en las que interviene una reacción química. Estos datos de n-orden, obtenidos al introducir una o más dimensiones adicionales al conjunto de datos de segundo orden, permiten un incremento teórico de la selectividad, siendo los métodos más robustos frente a la presencia de interferencias y frente a los efectos de matriz. Los algoritmos utilizados son prácticamente los mismos que para datos de segundo orden, pero adaptados a datos de órdenes superiores. PARAFAC incluye la denominada “*ventaja de segundo orden*”, mientras que en el caso de los algoritmos TLLS, U-PLS y N-PLS es necesario introducir un procedimiento adicional. Así, se ha desarrollado la combinación de éstos con el procedimiento de trilinealización residual (RTL), en el caso de datos de tercer orden y con el procedimiento de cuadrilinealización residual (RQL), para los de cuarto orden.

El ácido fólico, también conocido como vitamina B9, y los folatos en general, son nutrientes esenciales en la dieta humana, juegan un papel transcendental en el metabolismo de los aminoácidos y la carencia de folatos produce serios trastornos hematológicos y neuronales. Estos compuestos, así como otros co-administrados en algunas patologías, no presentan fluorescencia nativa o bien ésta es muy escasa, por lo que para su determinación es necesario algún proceso de oxidación previo, para dar lugar a derivados altamente fluorescentes. La resolución de mezclas de diversos folatos y compuestos co-administrados, ha sido abordada aplicando diferentes metodologías a los datos de tercer orden, obtenidos siguiendo la evolución cinética de las EEMs en presencia de un agente oxidante, como el KMnO_4 , o utilizando la radiación ultravioleta.

Los folatos determinados han sido el ácido folínico y el ácido fólico y sus principales metabolitos, los ácidos tetrahidrofólico y 5-metiltetrahidrofólico. En algunos casos se incluye un antimetabolito de los folatos como el metotrexato. En cuanto a los aminoácidos nos hemos centrado en la fenilalanina y en la tirosina. Los datos de tercer orden obtenidos en presencia de KMnO_4 [1,2], tanto del conjunto de los patrones, que constituye el set de calibración, como del conjunto de validación, se analizaron con los algoritmos PARAFAC, TLLS y N-PLS empleando en todos los casos la interfase MVC3 (rutina de Mat Lab). El cálculo del número de factores para PARAFAC y TLLS se realizó de acuerdo con el criterio de CORCONDIA y para el método N-PLS se siguió el método de la validación cruzada. El registro de la evolución cinética de las EEMs de los fotoproductos obtenidos al irradiar con radiación UV, proporcionó un conjunto de

datos que se analizaron mediante los algoritmos N-PLS y U-PLS [3]. Al aplicar estos procedimientos al análisis de muestras de suero fue necesario combinarlos con el proceso de trilinealización residual [4,5], lo que supuso en todos los casos añadir un componente más a los optimizados en la etapa de validación. La capacidad predictiva de este procedimiento ha sido comprobada con la resolución de otras mezclas complejas como la determinación de procaina y su metabolito *p*-aminobenzoico en suero equino[6], así como de malonaldehído en aceite de oliva [7].

Para el análisis de los aminoácidos, los datos de tercer orden han sido obtenidos mediante un sistema continuo de radiación UV, basándonos en las diferencias cinéticas que presentan las EEMs en presencia de trazas de peróxido de hidrógeno [8].

En cuanto al análisis de datos de cuarto orden, se ha desarrollado un algoritmo de U-PLS en combinación con el proceso de cuadrilinealización residual, RQL [9], cuya capacidad predictiva ha sido comprobada con datos obtenidos registrando la evolución cinética de las matrices de excitación-emisión, a diferentes valores de pH, para la determinación del pesticida carbaril en presencia de otros pesticidas como interferentes. El número de variables de los datos de excitación-emisión-tiempo-pH del set de calibración ha sido calculado mediante el procedimiento de validación cruzada, y el procesamiento de las muestras ha requerido estimar previamente el número de variables empleando el procedimiento RQL y analizando los residuales en función del número de interferentes.

Agradecimientos: Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyectos CTQ2008-06657-C02-01 y CTQ2008-00468) así como a la Junta de Extremadura y al Fondo Social Europeo (Proyecto de Consolidación, GR10033, del Grupo de Investigación FMQ003).

Referencias

- [1] A.C. Olivieri, J.A. Arancibia, A. Muñoz de la Peña, I. Durán Merás, A. Espinosa Mansilla, *Anal. Chem.*, 76, 5657-5666, 2004
- [2] A. Muñoz de la Peña, I. Durán Merás, A. Jiménez Girón, *Anal. Bional. Chem.*, 385, 1289-1297, 2006
- [3] A. Girón, I. Durán Merás, A. Espinosa-Mansilla, A. Muñoz de la Peña, F. Cañada Cañada, A.C. Olivieri, *Anal. Chim. Acta*, 622, 94-103, 2008
- [4] J.A. Arancibia, A.C. Olivieri, D. Bohoyo Gil, A. Espinosa Mansilla, I. Durán Merás, A. Muñoz de la Peña, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 80, 77-86, 2006
- [5] A. Muñoz de la Peña, I. Durán Merás, A. Jiménez Girón, H.C. Goicoechea, *Talanta*, 72, 1261-1268, 2007
- [6] P.C. Damiani, I. Durán Merás, A. García-Reiriz, A. Jiménez-Girón, A. Muñoz de la Peña, A.C. Olivieri, *Anal. Chem.*, 79, 6949-6958, 2007
- [7] A.G. García-Reiriz, P.C. Damiani, A.C. Olivieri, F. Cañada Cañada, A. Muñoz de la Peña, *Anal. Chem.*, 80, 7248-7256, 2008
- [8] I. Durán Merás, A. Espinosa-Mansilla, A. Mancha de Llanos, D. González Gómez, 13^{as} Jornadas de Análisis Instrumental, Poster ACI-P04, 2011
- [9] R.M. Maggio, A. Muñoz de la Peña, A.C. Olivieri, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, doi: 10.1016/j.chemolab.2011.09.002

EXTRACTING INFORMATION BY THE CHEMOMETRICS ANALYSIS OF THE AZT AND INSULIN INTERACTION IN HUMAN SERUM

Idoia Martí-Aluja, I. Ruisánchez, M. S. Larrechi
Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili
C/Marcel·lí Domingo S/N, Campus Sescelades, 43007 Tarragona
Tel: +34 977559559, e-mail: mariosoledad.larrechi@urv.cat

RESUMEN

Insulin is a central protein to control glucose metabolism. Its biological function depends on its different structural levels, being capable of changing its structural conformation by the action of external agents such as temperature or acidity [1,2]. It has been referenced that some disorders in the glucose metabolism are caused in AIDS patients, by prolonged treatment of AZT (Zidovudine, 3'-azido-3'-deoxy-thymidine) [3,4]. Drugs are transported through the bloodstream while bound to serum proteins, so they also interact with insulin protein deteriorating its activity.

The assessment of the AZT effect in the biological activity of insulin requires the isolation of its monomer specie, which it is the active form at physiological conditions [5]. Nevertheless, the easy ability of insulin to self-assembly makes this task difficult.

The finalities of the proposed methodology were to detect *in situ* the natural self-association processes of human insulin, at the temperature representative of human body and to analyze the AZT effect in these processes. This strategy is based on the principal component analysis (PCA) of the infrared spectra recorded throughout time. Thus, not only insulin was monitored in absence or presence of AZT, but also in presence or absence of human serum. Taking into account that the mentioned disorders are detected when high concentrations of AZT are accumulated in human body, different amounts of AZT were used, monitoring its effect by infrared spectroscopy and chemometrics analysis.

Two inseparable processes, insulin aggregates formation and dimer dissociation, were detected by the PCA analysis of the natural evolution of insulin. This statement was confirmed through a solubility test with polar and non-polar solvents.

The chemometrics analysis at high AZT concentrations evidenced that the dimer dissociation and aggregates formation were advanced. In addition, the aggregates formation took place in two stages compatible with a first formation of soluble aggregates to finally obtain insoluble aggregates. This effect was greater as higher was the AZT concentration in the reaction mixture.

When the study was performed in human serum, the AZT had preference to insulin than to serum proteins. Thus, the AZT effect in the serum medium was exactly the same.

References

- [1] Whittingham J L, Scott D J, et al. (2002) *J Mol Biol* 318:479-490
- [2] Ahmad A, Uversky N U, et al (2005) *J Biol Chem* 280:42669-42675
- [3] Saltiel A R, Kahn C R (2001), *Nature* 414:799-806
- [4] Aboud M, Elgalib A, et al. (2007), *Int J Clin Pract* 61:463-472
- [5] Ganim Z, Jones K C, Tokmakoff A (2009) *Phys Chem Chem Phys* 12:3579-3588

ACKNOWLEDGEMENTS. We would like to acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CTQ2007-61474/BQU) for the economic support and the Universitat Rovira i Virgili, for providing Idoia Martí-Aluja with a doctoral fellowship.

APLICACIÓN DE MÉTODOS MULTIVARIANTES N-WAY PARA EL MODELADO DE DATOS DE FRACCIONAMIENTO QUÍMICO DE METALES EN SUELOS

Rafael Pardo Almudí y Marisol Vega Alegre
 Departamento de Química Analítica. Universidad de Valladolid
 Facultad de Ciencias. c/ Dr. Mergelina s/n. 47011 Valladolid

RESUMEN

La determinación de la movilidad/disponibilidad de los metales y metaloides tóxicos en muestras sólidas tales como suelos y sedimentos es un parámetro de gran interés a la hora de evaluar su verdadero impacto medio-ambiental. La movilidad de metales en matrices sólidas se puede evaluar aplicando métodos de fraccionamiento químico secuencial, que consisten en tratar la muestra sólida con una serie de reactivos elegidos de tal manera que las fracciones contengan metales con diferente movilidad/disponibilidad. Los

esquemas de extracción secuencial más ampliamente utilizados son los propuestos por Tessier y por el BCR, este último respaldado por diversos estudios de armonización que lo convierten en un estándar operacional *'de facto'*.

El esquema BCR consta de tres extracciones secuenciales (Fig. 1) que utilizan reactivos químicos de poder extractante creciente. La movilidad/disponibilidad de los elementos, y por tanto su impacto ambiental, disminuye según se avanza en el esquema, siendo la menos peligrosa la denominada *'Residual'* que se obtiene por diferencia.

Cuando el procedimiento BCR se aplica a diferentes muestras y se estudia el fraccionamiento de diferentes metales, se obtiene una matriz de datos tridimensional \underline{X} con dimensiones: [muestras x metales x fracciones]. La información existente en esta matriz se puede extraer mejor utilizando métodos multivariantes, como el Análisis en Componentes Principales (ACP) de 2 o más vías.

La estrategia que mejores resultados ha originado ha consistido en comenzar aplicando un ACP clásico, *Matrix Augmentation* (MA-ACP), para el cual la matriz \underline{X} debe *'desplegarse'* previamente en una matriz bidimensional \underline{X}_{AUG} [(muestras x fracciones) x metales]. Este estudio previo permite, sobre todo, conocer el número F de factores

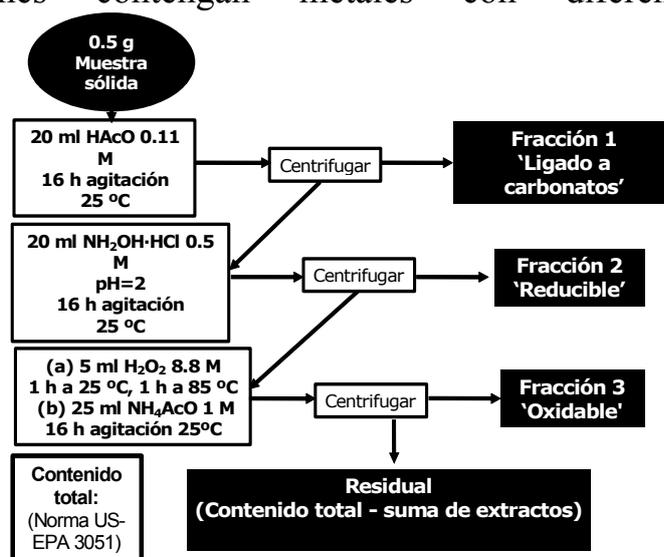


Fig. 1. Esquema de fraccionamiento B.C.R.

significativos que cabe esperar en el modelo final, pero no permite diferenciar la información relativa a muestras y fracciones.

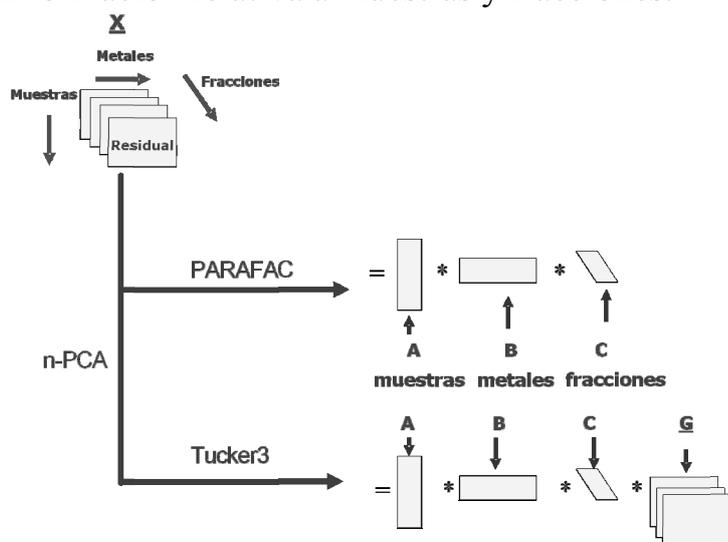


Fig. 2 Esquema de los procedimientos n-way

La aplicación posterior de procedimientos de n -vías (n -way) como PARAFAC y Tucker3 sobre la matriz \underline{X} , permite extraer esa información separándola en tres matrices (Fig. 2), \mathbf{A} [muestras \times F], \mathbf{B} [metales \times F] y \mathbf{C} [fracciones \times F] que contienen, respectivamente, la información presente en \underline{X} relativa a muestras, metales y fracciones.

Mientras que PARAFAC asigna el mismo número de dimensiones F a las tres matrices \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} , el modelo Tucker3 permite asignar un número diferente de dimensiones a cada vía,

simplificando así la interpretación del modelo.

La aplicación de esta estrategia por parte de nuestro grupo investigador al estudio del fraccionamiento químico de metales en suelos procedentes de diferentes zonas de Castilla y León ha permitido encontrar modelos de fraccionamiento poco complicados, cuya estructura sigue las siguientes pautas:

- (1) El número óptimo de factores F de PARAFAC es siempre igual a dos, y puede reducirse a uno en el Tucker3 para la vía correspondiente a las muestras.
- (2) El significado químico y ambiental de los factores puede asignarse mediante el estudio simultáneo de la composición y estructura de las cargas de las matrices \mathbf{B} y \mathbf{C} .
- (3) Uno de los factores ha resultado estar siempre relacionado con el contenido total de metales en las muestras. El otro lo está con el fraccionamiento particular de las muestras estudiadas en cada caso.
- (4) Este segundo factor se relaciona con la movilidad/disponibilidad de elementos tóxicos en las muestras y, por tanto, con la peligrosidad ambiental de las mismas.
- (5) Cuando la densidad de muestras por unidad de superficie era suficiente, la representación del adecuado factor de la matriz \mathbf{A} en el espacio físico ha permitido localizar las zonas de mayor peligrosidad.

Los métodos multivariantes n -way han demostrado ser una herramienta muy eficaz en estudios medioambientales relativos a la movilidad/disponibilidad de metales y metaloides tóxicos en suelos.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Junta de Castilla y León (VA022A10-2) y al M.E.C. (CTM2006-02249).

CHROMATHOGRAPHY. SOLVING CHROMATOGRAPHIC ISSUES WITH MATHEMATICAL MODELS AND INTUITIVE GRAPHICS. A PRACTITIONER PERSPECTIVE

José Manuel Amigo, Thomas Skov, Rasmus Bro*

Department of Food Science, Quality and Technology, Faculty of Life Sciences, University of Copenhagen, Rolighedsvej 30, DK-1958 Frederiksberg C, Denmark

**Corresponding author: jmar@life.ku.dk*

ABSTRACT

The evolution of hyphenated and hypernated chromatographic systems for the detection, quantification and/or identification of compounds has become one of the most important developments in various fields of chemistry in the last thirty years. Hyphenation and hypernation creates more complex data structures that make the data analysis more challenging but allows handling situations which could otherwise not be handled.

The ideal chromatographic signal (no matter the separation method(s) or detector(s) used) will have well-resolved peaks, adequate signal-to-noise ratios, no background contribution and a large linear response range between analyte concentration and detector signal for individual samples/runs. When more than one sample is measured, the ideal situation also includes reproducible retention times and well-defined peak shapes (preferably Gaussian profiles) for all analytes.

However, ideal chromatographic data are often not obtained. The problems can be related to the separation power of the analytical method and to the sample-to-sample reproducibility. To increase the separation power the chromatographer will most often re-parameterize the chromatographic method (new column, changed temperature gradient, different solvents etc). These operations are time-consuming and may generate other problems (e.g. changing the temperature gradient in GC may improve the separation of two analytes but result in worse separation for other analytes). The sample-to-sample reproducibility relies more on robustness of the individual instrumental parts.

Luckily, the data analytical community has provided tools to solve some of these problems post-measurement from a data handling perspective. Mathematical modeling (chemometrics) has been applied in chromatography from the last thirty years on, offering robust and reliable data analytical alternatives to handle problems derived from the instability of the chromatographic system (baseline/background correction), the lack of sample-to-sample reproducibility (alignment or normalization) or even the problems in quantifying overlapped peaks (co-elution).

The objective of this talk is to offer a broad perspective, always from a practitioner point of view, of the different mathematical techniques that can be applied for solving/modeling different chromatographic issues such as baseline drifts, elution time shifts, overlapping, etc. There are many methods that can be employed and we will introduce the most important ones with examples, as well as giving pointers to tutorials.

ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y APLICACIÓN DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS EN MATERIA PARTICULADA FINA URBANA (PM₁)

Marta Alier, Barend L. van Drooge, Manuel Dall'Osto, Joan O. Grimalt, Romà Tauler

*Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona, 18-26,
E-08034 Barcelona / España, marta.alier@idaea.csic.es*

RESUMEN

Se han analizado filtros de PM₁ de la campaña SAPUSS (*Solving Aerosol Problems Using Synergistic Strategies*). Estas muestras fueron recogidas con captadores de alto volumen de 12 horas de resolución desde el 20 de Septiembre 2010 hasta 18 de Octubre de 2010 en dos estaciones diferentes en la ciudad de Barcelona: una cercana a la calle y otra con tráfico urbano de fondo. Se cuantificaron diferentes compuestos orgánicos trazadores: ácidos dicarboxílicos (succínico, glutárico, málico y ftálico), sacarosa, α - y β -glucosa, levoglucosan, n-alcanos (n-C₂₀-n-C₃₈), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y hopanos. Muchos de estos compuestos se pueden utilizar como reparto de fuentes ya que son emitidos por fuentes específicas o están fuertemente relacionados con los aerosoles secundarios.

Para la especiación de compuestos orgánicos se ha utilizado un método mejorado en cuanto a tiempo y material utilizado. Se extrae una octava parte del filtro con 15 mL de una mezcla diclorometano y metanol (2:1), se filtra y se concentra a 1 mL. Para el análisis de compuestos orgánicos polares se derivatizan alícuotas de extractos de las muestras con bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSFTA) y piridina. Para el análisis de PAH y n-alcanos los extractos de la muestra se limpian con 1g de óxido de aluminio en columna cromatográfica. Ambos extractos se analizan por cromatografía de gases-espectrometría de masas y la cuantificación se obtiene con los estándares sustituto e interno aplicados en la extracción y en la inyección respectivamente.

Los diferentes compuestos cuantificados de las dos estaciones de muestreo se han analizado con los métodos quimiométricos PCA (Análisis de Componentes Principales) y MCR-ALS (Resolución Multivariante de Curvas por mínimos cuadrados alternados). Los resultados obtenidos con estos métodos se han utilizado para comparar la calidad atmosférica del aire en las dos estaciones de muestreo y estimar las influencias de las fuentes de emisión en PM₁ en Barcelona en el periodo estudiado.



ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE MARCADORES ASOCIADOS A MEDIDAS DE CAMBIO CLIMATICO

Mireia Farrés, Belen Martrat, Joan O. Grimalt, Romà Tauler
Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona, 18,
08034 Barcelona, mireia.farres@idaea.csic.es

RESUMEN

La presencia compuestos orgánicos fósiles sintetizados por la flora marina y terrestre puede utilizarse para estimar los cambios climáticos de temperatura superficial del agua del mar a lo largo del tiempo. El índice de instauración de alquenonas (UK'37) en los sedimentos marinos se utiliza para reconstruir la evolución de la temperatura en las épocas pasadas. Este índice se calcula a partir del análisis de las moléculas orgánicas contenidas en dichas muestras mediante Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) y se generan grandes matrices de datos. Los cromatogramas (*Total Ion Current*, TIC) se exportan al entorno de programación MALTAB y son preprocesados mediante diferentes procedimientos quimiométricos: interpolación en relación al tiempo de retención, corrección de línea de base mediante el algoritmo *Asymetric Least Squares Smoothing*, alineación mediante el algoritmo *Correlation Optimized Warping* (COW) y, por último, autoescalado a partir de un valor límite. A continuación se realiza el Análisis de Componentes Principales (PCA) de las matrices de datos obtenidas y se exploran las pautas de comportamiento de los diferentes compuestos analizados en relación a la temperatura. Posteriormente realiza un análisis de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para determinar la relación existente entre las variaciones de composición química de los sedimentos en función de la temperatura y a lo largo del tiempo.

STUDIES OF THE PHOTODEGRADATION OF 2-BROMOPHENOL UNDER UV AND SIMULATED SUNLIGHT BY SPECTROSCOPIC, CHROMATOGRAPHIC AND CHEMOMETRIC TECHNIQUES

Sílvia Mas^{1,2}, Anusha Jayaraman¹, Romà Tauler² and Anna de Juan¹

¹ *Chemometrics group. Universitat de Barcelona*

² *Environmental Chemometrics Group. IDAEA-CSIC. Barcelona*

RESUMEN

This work is focused on the study of the photodegradation of 2-bromophenol under the action of UV light and simulated sunlight. The photodegradation process has been monitored using UV-Vis spectroscopy and High Performance Liquid Chromatography coupled to diode array and mass spectrometry detectors in tandem (HPLC-DAD-MS). Multivariate resolution methods have been applied to the experimental data to obtain the information about the kinetic evolution and identity of the compounds involved in the photodegradation process [1]. From the HPLC-DAD results, the complexity of the photodegradation process has been confirmed. Ten compounds were found to be involved in parallel, second- or higher-order reactions, which could not be ascertained from the spectroscopic results. The HPLC-MS results allowed postulating the identity of some of the compounds (such as hydroxyderivatives and bromophenol homologs) which could have resulted from the reactions of photohydrolysis, debromination and bromine transfer to different position of the phenol ring, as reported in previous works [2]. The effect of the UV light and sunlight on the photodegradation process was found to affect mainly the rate of the reaction, but not the identity of the photoproducts formed.

The potential of combining spectroscopic and chromatographic data in a single multiset structure was also shown. This data structure allows taking advantage of the good definition of the process time axis from the spectroscopic experiment and the capability to distinguish among compounds linked to the chromatographic information.

In order to provide general strategies of monitoring and interpretation of photodegradation processes, the advantages and limitations of spectroscopic, chromatographic or spectroscopic/chromatographic analyses, is also discussed.

References

- [1] R. Tauler, S.C. Rutan, M. Maeder, A. de Juan. MCR chapters in 'Comprehensive chemometrics' s. Brown, R. Tauler and B. Walczak, eds. Elsevier (2009).
- [2] S. Mas, A. Carbó, S. Lacorte, A. de Juan, R. Tauler. *Talanta* , 83 (2011) 1134.

METABOLIC FLUX UNDERSTANDING: A GREY MODELING APPROACH

J.M. González-Martínez^a, A. Ferrer^a, F. Llaneras^b, M. Tortajada^c and J. Pico^b

^a*Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Edificio 7A, 46022, Valencia, Spain*

^b*Institut Universitari d'Automàtica i Informàtica Industrial, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 5C, 46022, Valencia, Spain*

^c*Biopolis, S.L., Parc Científic Universitat de València, C/ Catedrático Agustín Escardino Benlloch, 9, 46980, Paterna, Spain*

ABSTRACT

The emergent field of Systems Biology employs models of microbial systems to discern the principles that govern cellular behaviour and achieve a predictive understanding of cellular functions [1]. A metabolic reaction network of an organism can be modelled assuming that certain constraints operate at steady-state, such as mass balances or reactions irreversibilities; this is the so-called constraint-based modeling (or first-principles-based modeling). The imposed constraints define a solutions space that encloses all the possible states of the network (i.e., flux distribution through the reactions). A Monte Carlo sampling of the constrained solutions space yields a high dimensional data set that can be organized in a matrix of feasible flux vectors or metabolic states.

A simplified metabolic network of the yeast *Pichia pastoris* [2], a microbial system of industrial interest for recombinant protein expression, was studied. The network represents the main catabolic pathways for growth on glycerol, methanol and glucose. It consists of 45 metabolites, 36 internal ones, involved in 44 metabolic reactions. The COBRA toolbox [3] was used to perform a Monte Carlo sampling and obtain a large data set of flux vectors from the defined solutions space.

In this context, multivariate methods based on projection to latent structures (empirical models) may play an important role in biological system understanding and dimensionality reduction of metabolic networks. These techniques were applied in order to discover patterns of heterologous protein production, predict output variables that are extremely difficult to measure, and correlate intra and extracellular reactions in order to understand how the internal state of the cells determines their observed behaviour.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación and the Valencian regional Conselleria d'Educació under the projects **DPI2008-06880-C03-03** and **ACOMP/2011/192**, respectively.

REFERENCES

- [1] R. Steuer and B.H. Junker. Computational Models of Metabolism: Stability and Regulation in Metabolic Networks. *Advances in Chemical Physics*, pp.105-251, 2009. DOI: 10.1002/9780470475935.ch3
- [2] M. Tortajada, F. Llaneras, J. Picó, Validation of a constraint-based model of *Pichia pastoris* growth under data scarcity, *BMC Systems Biology*, 4:115, 2010.
- [3] S.A. Becker, A. M. Feist, M. L. Mo, G. Hannum, B. Ø. Palsson and M. J. Herrgard. Quantitative prediction of cellular metabolism with constraint-based models: the COBRA Toolbox. *Nature Protocols*, 2(3): 27–738, 2007.

MULTIVARIATE IMAGE ANALYSIS FOR AIDING PROSTATE CANCER DIAGNOSIS

*José Manuel Prats-Montalbán & Alberto Ferrer Riquelme
Departamento de Estadística e IO Aplicadas y Calidad,
Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain*

*Roberto Sanz Requena, Ángel Alberich Bayarri & Luis Martí Bonmati
Unidad de Diagnóstico pro la Imagen
Hospital Clínico Quirón, Valencia, Spain*

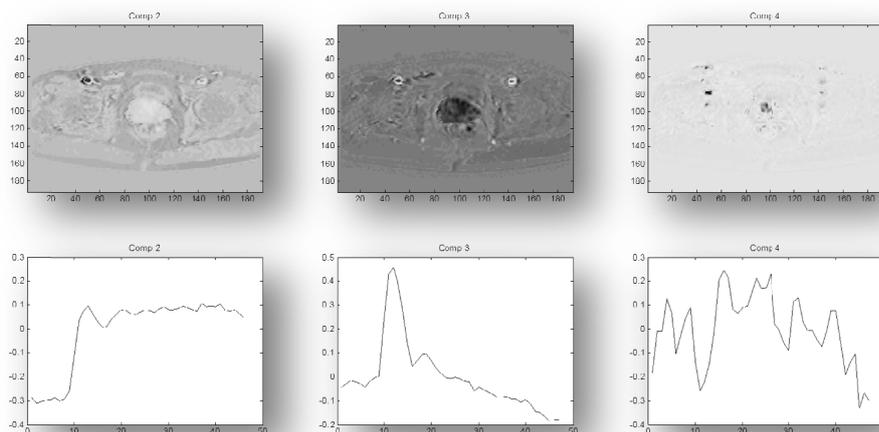
ABSTRACT

Medical Imaging must achieve greater effectiveness as a tool to make accurate diagnoses, assess the biological aggressiveness, and monitor the response to treatment of diseases. Biotechnology, Medical Engineering and Biostatistics have changed the approach to the diverse data associated with medical imaging.

Advanced Magnetic Resonance imaging techniques can exploit the different specific tissue properties in a quantitative way. “Hidden” parameters can be extracted after the application of a mathematical transformation to a group of images according to a specific model. Parametric maps are synthetic images on which signal intensity corresponds to the value of the specific parameter that is reflected by the map.

In order to improve these parameters values by better mathematical dynamic models, Multivariate Image Analysis can be applied for selecting those pixels more related to some specific phenomena extracted by the latent variables containing clinical information. By using these pixels as initial guess in the models determination algorithms, more efficient and noise free dynamics can be computed, yielding more robust parameters of interest.

Different dynamnic behaviours. General behaviour of the perfusion (left), perfusion in the arteries (middle), and perfusion in the prostate (right)



ACKNOWLEDGEMENTS

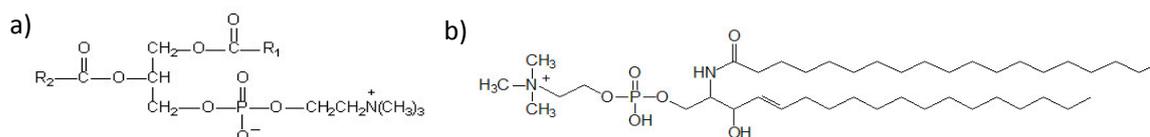
This work has been partially supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación and the Valencian regional Conselleria d'Educació under the projects **DPI2008-06880-C03-03** and **ACOMP/2011/192**, respectively.

LA CALIBRACIÓN MULTIVARIABLE PARA EL MODELADO DEL EFECTO MATRIZ EN LA DETERMINACIÓN DE ESFINGOMIELINA Y FOSFATIDILCOLINA EN SUERO POR ^1H -RMN

U. Aramberri, M. Ostra y C. Ubide

Universidad del País Vasco, Dpto. Química Aplicada, Facultad de Química, Manuel de Lardizábal 3, 20018-San Sebastián, Spain; e-mail: uaramberri@ehu.es

Los fosfolípidos (PPL) son constituyentes mayoritarios de las membranas celulares que cumplen múltiples funciones. Se clasifican según el grupo que forma la cabeza polar. Dentro de una misma clase de PPL se pueden encontrar una gran variedad de ácidos grasos formando las cadenas laterales. Los PPL más abundantes son la fosfatidilcolina (PC) y la esfingomielina (SM) (Esquema 1). El grupo que forma la cabeza polar en los dos casos es la colina. Los PPL y otros lípidos son utilizados como biomarcadores de enfermedades y cánceres. SM y PC han sido determinados tanto en alimentos como en fluidos y tejidos corporales.



Esquema 1. Estructura molecular de a) PC y b) SM. R_1 y R_2 son ácidos grasos.

Para la determinación de SM y PC predominan los métodos cromatográficos (HPLC, GC, CE) y el uso de *evaporative light scattering detector* (ELSD), ya que los PPL presentan una absorción escasa entre 200-215 nm. Debido a la similitud estructural de SM y PC, no se consigue, en general, una separación suficiente. En este trabajo se cuantifican SM y PC en muestras de suero por ^1H -RMN partiendo de las señales solapadas de los protones de la colina (Figura 1), ya que estas señales no varían con los diferentes ácidos grasos.

Se han realizado diferentes calibrados univariantes (calibración externa y adición de patrón) y multivariantes (PLS) con las señales ^1H -RMN. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos por ^{31}P -RMN (calibración univariante) que se toman aquí como referencia (Tabla 1). Las calibraciones ^1H -RMN univariantes se han realizado con los valores de área obtenidos mediante deconvolución (Global Spectral Deconvolution, GSD). Comparando estos resultados con los de ^{31}P -RMN se deduce que hay efecto de la matriz. Se ha intentado solucionar dicho problema aplicando la calibración multivariable a los espectros ^1H -RMN pretratados de dos maneras diferentes: por un lado, usando como referencia para los espectros la señal de PC a 3,150 ppm y por otro, realizando además la deconvolución y alineándolos con el algoritmo *icoshift*. Ninguno de estos modelos fue capaz de modelar la modificación que presentan las señales en la muestra.

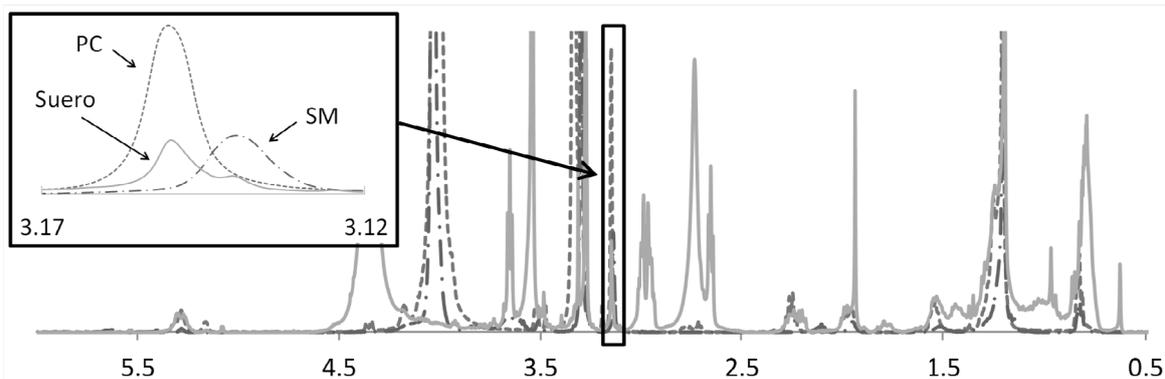


Figura 1. Espectros ^1H -RMN de PC (---), SM (-·-) y muestra de suero (—).

Por todo ello, se han creado modelos de calibrado introduciendo muestras de suero en el conjunto PLS de calibración. Los resultados obtenidos sin pretratamiento de los espectros con GSD difieren significativamente de los de referencia en el caso de PC, aunque no en el de SM (nivel de significación de 99%) (Tabla 1); sin embargo, si además se realiza el pretratamiento con GSD no hay diferencia significativa en ninguno de los dos casos, por lo que este último es el calibrado propuesto.

Tabla 1. Datos correspondientes a las rectas y modelos de calibración con ^1H -RMN, junto con el método de referencia con ^{31}P -RMN.

Método de calibrado	Pretratamiento	% SM en suero liofilizado	% PC en suero liofilizado
Calibración externa	GSD	0.63±0.06	2.91±0.23
Adición de patrón	GSD	0.62±0.08	1.61±0.29
PLS	PC como referencia	0.46±0.03	2.28±0.13
	PC como referencia + GSD + <i>icoshift</i>	0.81±0.08	2.35±0.13
PLS incluyendo muestras de suero en calibración	PC como referencia	0.52±0.03	1.79±0.10
	PC como referencia + GSD	0.58±0.06	1.74±0.17
Método de referencia ^{31}P -RMN	Sin corrección de línea base	0.50±0.05	1.62±0.08

En la Tabla 2 se recogen y comparan diferentes características que ofrece el uso de señales ^1H -RMN y ^{31}P -RMN, utilizando calibración multivariable en el primer caso y univariable en el segundo.

Tabla 2. Características de los métodos de resonancia de fósforo y protón.

^{31}P -RMN	^1H -RMN
<ul style="list-style-type: none"> • Información solo de moléculas con núcleo de P, de manera que se eliminan las interferencias. • Uso de calibración univariable. • No hay efecto de matriz. • Señales no solapadas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Información más completa de los analitos (señales de los ácidos grasos) y de más compuestos (ej.: colesterol, ésteres de colesterol...) de interés clínico. • Señal más intensa. • Menor tiempo de adquisición del espectro. • Preparación de muestra más simple. • LOD más bajos en la muestra.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a la DFG (GIU 07/58) y al MICINN (CTQ2008-06751-C02-02) por la ayuda concedida para este trabajo.

APLICACIÓN DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS PARA EL ANÁLISIS DE LA HIDROQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA CUENCA DEL ARROYO LANGUEYÚ, TANDIL, ARGENTINA

Rosario Soledad Barranquero¹; Rafael Pardo Almudi²; Marcelo Varni³; Alejandro Ruiz de Galarreta¹ y Marisol Vega²

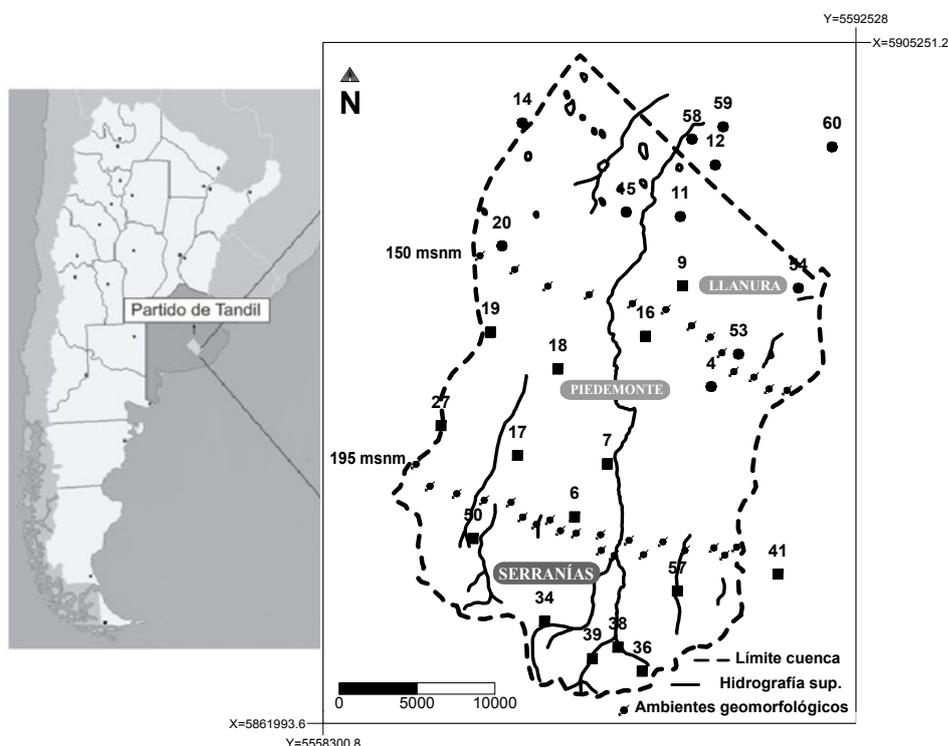
¹ Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales, Fac. de Ciencias Humanas, Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Buenos Aires (UNICEN), Tandil, Argentina. ² Departamento de Química Analítica, Fac. de Ciencias, Universidad de Valladolid, c/ Doctor Mergelina s/n 47011 Valladolid, España. ³ Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff", UNICEN, Azul, Argentina.

RESUMEN

La cuenca del arroyo Langueyú se localiza en el partido de Tandil, enmarcada por el sistema serrano denominado Tandilia (provincia de Buenos Aires, Argentina) y tiene una superficie aproximada de 600 km² (ver figura). El agua subterránea es el único recurso disponible para los distintos usos que requiere la población de Tandil (doméstico, industrial, agropecuario, etc.). En este contexto, el conocimiento de las características hidrogeológicas e hidroquímicas es imprescindible para la gestión del agua. El acuífero en estudio es freático multiunitario con recarga por precipitación directa, principalmente localizada en el sector de serranías al Sur de la cuenca.

El estudio tuvo por objetivo analizar un conjunto de datos hidroquímicos utilizando técnicas quimiométricas. Para el análisis regional de la hidrodinámica e hidroquímica, entre diciembre del 2006 y mayo del 2007, se realizó una campaña preliminar, registrando la profundidad del agua y tomando una muestra para determinación de parámetros físicoquímicos, en 60 perforaciones existentes.

A partir de dicha campaña, se definió una red monitorea de carácter estacional de 30 perforaciones que fue registrada con una frecuencia cuatrimestral. Se determinaron los parámetros: conductividad, pH, bicarbonato, cloruro, sulfato, nitrato, calcio, magnesio, sodio y potasio. Para el trabajo estadístico se consideraron estas 10 unidades, para 26 muestras, recolectadas durante 4 campañas (junio 2010, octubre 2010, febrero 2011 y junio 2011). Dichas campañas cubrieron el invierno, con escasas



precipitaciones pero con excesos en el balance hídrico, y el verano con mayores precipitaciones pero con un balance hídrico deficitario como consecuencia de valores de evapotranspiración elevados.

Para explicar el comportamiento espacial y temporal de los parámetros, se analizó el conjunto de datos en sus tres dimensiones (sitios de muestreo, **A**, x parámetros, **B**, x campañas, **C**) aplicando el análisis de componentes principales (MA-PCA) y el análisis de componentes principales N-way (N-PCA) utilizando los modelos Tucker y PARAFAC. El modelo MA-PCA extrajo 3 componentes que explicaron el 69% de la varianza total. El primer componente, conformado por las variables relacionadas con el aumento de la salinidad en el sentido de flujo, y el segundo vinculado con la actividad humana y el intercambio iónico.

Por otra parte, se probaron varios modelos PARAFAC y Tucker. Se seleccionaron PARAFAC 2 (2 factores para todas las dimensiones) y Tucker [2 2 1] (2 factores para sitios de muestreo y parámetros y 1 para campañas) porque fueron los que explicaron mayor cantidad de información. Aunque ambos modelos resultaron apropiados para interpretar la hidroquímica, se seleccionó el Tucker [2 2 1] por ser más robusto. El Factor 1 de **B**, formado por conductividad, bicarbonato, cloruro, sulfato y sodio, se vincula directamente con los sitios de muestreo 4, 11, 12, 14, 15, 20, 53, 54, 58, 59 y 60 (Factor 1 de **A**) localizados al Norte de la cuenca, sector de descarga (ver figura). Asimismo, el Factor 1 de **B** está representando por nitrato, calcio y magnesio con un comportamiento inverso al resto de los parámetros. Los sitios de muestreo asociados a este comportamiento son: 6, 7, 9, 16, 17, 18, 19, 27, 34, 36, 38, 39, 41, 50 y 57 (ver figura), que presentan como características comunes el haber registrado niveles de nitratos por encima de 50 mg/l en alguna instancia de su monitoreo y/o tener valores de calcio y magnesio por encima del promedio. Por tanto, el Factor 1 estaría conteniendo información principalmente acerca del aumento de la salinidad en el sentido del flujo y la contaminación por nitratos. En tanto el Factor 2 podría estar asociado al intercambio iónico, pero no muestra un comportamiento tan claro como el primero.

Con el modelo Tucker [2 2 1] se han podido diferenciar claramente las muestras con una evolución espacial en el sentido del flujo, de aquellas afectadas por contaminación con nitratos. Los resultados de los modelos MA-PCA y PARAFAC 2, fueron consistentes con aquellos obtenidos con el modelo Tucker [2 2 1]. Se concluye que las técnicas quimiométricas resultan un buen apoyo para la interpretación de este conjunto de datos hidroquímicos en función del modelo conceptual hidrodinámico. Por último, se considera necesario continuar trabajando para explicar el comportamiento de cada una de los sitios de muestreo y la variación temporal conjunta.

AGRADECIMIENTOS

Durante esta investigación Rosario Soledad Barranquero contó con una beca doctoral CONICET (Argentina) y una beca EADIC-ERASMUS MUNDUS para desarrollar su pasantía de investigación. Asimismo se agradece el apoyo a la Junta de Castilla y León (VA022A10-2).

USO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE DOS RÍAS GALLEGAS

Cristina Quelle^a Victoria Besada^a Jose Manuel Andrade^b Noemí Gutiérrez^b y Fernando Schultze^a

^a *Centro Oceanográfico de Vigo. IEO (Instituto Español de Oceanografía).*

Subida a Radio Faro 50, 36390. Vigo, España.

^b *Dept Química Analítica. Universidade da Coruña
Campus da Zapateira, E-15008, A Coruña, España*

RESUMEN

El estudio se ha centrado en la determinación de seis metales traza (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn y Ni) en sedimentos superficiales de la Ría de Pontevedra, RP, y Ría de Vigo, RV. La aplicación de técnicas quimiométricas a los resultados analíticos, así como la comparación con límites de toxicidad establecidos por directrices internacionales (ERL y ERM) han permitido interpretar la distribución de estos contaminantes en estas zonas y evaluar sus diferencias.

Se obtuvo un total de 23 y 36 muestras en estaciones situadas en RP y RV, respectivamente, utilizando una draga Box-Corer. Los análisis se efectuaron sobre la fracción "total" (inferior a 2 mm.), empleando espectrometría atómica y caracterizando la granulometría y el % de Carbono Orgánico Total (TOC). La validación de los resultados se realizó mediante el análisis simultáneo de muestras replicadas y material de referencia certificado y con la participación sistemática en ejercicios de intercalibración internacionales. Se observó que los sedimentos eran más homogéneos en la RV que en la RP, siendo el contenido medio de finos del 77.11% y 50.44% respectivamente. Análogamente sucedía para el TOC.

Se llevó a cabo la evaluación conjunta de ambas rías empleando análisis de componentes principales, rotación de Procrustes, agrupamientos cluster jerárquicos mediante "heatmaps", análisis lineal discriminante, árboles de clasificación (CART) y mapas autoorganizativos de Kohonen (SOM). En todos los casos se observó una diferenciación bastante clara entre ambas rías e, incluso, entre sus tres zonas morfológicas (bocana, zona intermedia y zona interior), excepto para las muestras intermedias y externas de la RP, que se unían en un grupo. Tres muestras de la RV presentaron comportamientos no acordes con su situación (parte externa), lo cual se interpretó fácilmente gracias a que su granulometría reveló la casi ausencia de sedimento fino.

La interpretación de los resultados se vio facilitada por la representación de curvas de iso-scores, las cuales resultaron muy análogas a los gráficos de iso-concentración de algunos de los metales.

Con objeto de establecer pautas sencillas de diferenciación de las rías (e incluso de sus zonas morfológicas) se procedió a seleccionar variables mediante CART, el cual demostró que Ni y Hg eran suficientes para este propósito (de hecho eran los más relevantes en los demás estudios realizados).

El análisis del contenido en metales traza en ambas rías muestra un patrón de contaminación diferenciado. Los niveles de estos elementos en RP no son tan elevados como en RV, excepto en el caso del Hg. En la RP, las zonas de mayor concentración de metales se localizan en las inmediaciones de la Isla de Tambo donde Cu, Zn, Ni and Pb presentan concentraciones por encima del ERL y Hg más allá del ERM. En la RV, las máximas concentraciones se obtuvieron en las proximidades de los astilleros y del puerto de Vigo, excepto para el Pb. Los valores de ERL se sobrepasan en la parte interna para Cu, Zn y Hg y en una zona más amplia para Pb y Ni. Los niveles de Pb exceden el límite ERM en la zona interna de la ría (Ensenada de San Simón).

Agradecimientos

Los autores agradecen su colaboración en la recogida y preparación de las muestras a la tripulación del B/O José María Navaz y el personal técnico del Departamento de Contaminación Marina del IEO. Asimismo, se agradece la financiación por parte del Programa Isabel Barreto la Dirección Xeral de Investigación, Desenvolvemento e Innovación de la Xunta de Galicia.

CLASIFICACIÓN DE VERTIDOS DE HIDROCARBUROS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA MEDIA Y MÉTODOS MULTIVARIABLES SUPERVISADOS

M.P. Gómez-Carracedo^a, R. Fernández-Varela^a, D. Ballabio^b, J.M. Andrade^a

^aDepartamento de Química Analítica, Universidade da Coruña,

Campus da Zapateira s/n, E-15071 A Coruña.

^bMilano Chemometrics and QSAR Research Group, Department of Environmental Sciences, University of Milano-Bicocca, P.za della Scienza, I-20126 Milano, Italy

RESUMEN

Con objeto de caracterizar la tipología de láminas de hidrocarburos vertidas en el medio marino se desarrolló un método analítico basado en la espectrometría IR en la zona media, empleando reflectancia total atenuada (mid-IR-ATR). Para ello se llevaron a cabo simulaciones de vertidos controlados de seis productos típicos procedentes del refinado petroquímico, los cuales caracterizaban las cargas típicas que transportaban los buques-tanque frente a las costas gallegas.

Los vertidos se monitorizaron durante casi cuatro meses tomando alícuotas a intervalos de tiempo pre-establecidos (en total, 16 muestras envejecidas para cada producto, además del original sin sufrir procesos de envejecimiento). Se registraron los espectros de las alícuotas y se calcularon 10 índices a partir de relaciones de bandas con objeto de interpretar químicamente la evolución de los productos vertidos.

Para el tratamiento multivariante de los datos se aplicaron cinco métodos supervisados de reconocimiento de pautas: Análisis Lineal Discriminante (LDA), Análisis de Componentes Principales combinados con Análisis Lineal Discriminante (PCA-LDA), SIMCA, KNN y redes de neuronas artificiales de retropropagación (CPANN). Adicionalmente, se determinó también el consenso de las clasificaciones obtenidas mediante estos 5 métodos supervisados independientes. Por último se clasificaron 45 muestras recogidas en las playas de la costa de Galicia aplicando los modelos obtenidos. El éxito en el modelo de clasificación de los vertidos controlados fue prácticamente del 100%; medido a través de los parámetros de precisión, sensibilidad y especificidad. La clasificación de las 45 muestras de playas presentaba menos de un 5% de falsos positivos y falsos negativos. Para establecer la clasificación “satisfactoria” (o de referencia) de cada una de las muestras de playas se utilizó el protocolo estándar internacional para comparación de resultados cromatográficos de vertidos de hidrocarburos.

El modelo que mostró los mejores resultados fue el de CPANN, el cual presentaba sólo 3 errores en clasificación. Este método superó, incluso, al que empleaba el consenso

entre las cinco técnicas (que tuvo 4 errores). CPANN presentó un 2.2% y un 4.4% de falsos positivos y negativos, respectivamente. Los dos métodos supervisados que se comportaron de forma más similar a CPANN fueron PCA-LDA y KNN.

AGRADECIMIENTOS

M.P.G-C agradece a la Xunta de Galicia (“Ángeles Alvariño” y “Estadías de Investigación”, parcialmente financiado por el fondo EU FEDER) y al Ministerio de Educación (beca “José Castillejo”) para realizar una estancia en la Università degli Studi di Milano-Bicocca.

COMPARACIÓN DE MÉTODOS DIRECTOS Y EMBEBIDOS PARA SELECCIÓN DE VARIABLES

M.P. Gómez-Carracedo^a, R. Fernández-Varela^a, J. Ferré^b, R. Boqué^b, J.M. Andrade^a

^aDepartamento de Química Analítica, Universidade da Coruña,
Campus da Zapateira s/n, E-15071 A Coruña.

^bDepartamento de Química Analítica y Química Orgánica, Universidad Rovira i Virgili,
Campus Sescelades, E-43007 Tarragona.

RESUMEN

En este trabajo se comparan tres procedimientos de selección de variables para clasificación con el objetivo final de determinar el origen de vertidos de hidrocarburos recogidos en el medio marino.

Los métodos de selección de variables se pueden agrupar en tres grandes tipos: métodos indirectos o de filtro (la selección de variables forma parte del preprocesado de datos y es independiente de la predicción [1]), métodos directos o “*wrapper*” (se emplea un clasificador para asignar puntuaciones a (subconjuntos de) variables de acuerdo a su poder de clasificación [2]) y métodos embebidos (la selección de variables se realiza en el proceso de entrenamiento del clasificador, a partir del valor de la función objetivo a optimizar para distintos subconjuntos de datos). En este trabajo se comparan dos procedimientos embebidos basados en árboles de clasificación y regresión (CART) y el índice “cociente de selectividad” (*selectivity ratio index*, SRI) y un método directo (rotación de Procustes).

CART es un método no paramétrico para clasificación y regresión el cual busca regiones exclusivas del espacio de las variables que contengan subgrupos de datos [3,4]. Se caracteriza por realizar particiones binarias y utilizar una estrategia de parada (“poda”) basada en la relación complejidad del árbol/ aumento en la exactitud; cuando el incremento en la complejidad es mayor que el incremento en la exactitud se para la inclusión de ramas.

SRI se ha empleado conjuntamente con PLS discriminante (PLS-DA) [5,6]. Para cada variable, SRI calcula la relación entre la varianza de la variable que es explicada por el modelo y su varianza residual, lo que mide la capacidad de una variable para discriminar diferentes grupos de muestras. Cuanto mayor sea el SRI de la variable, mejor capacidad para separar entre los grupos considerados.

La rotación de Procustes (PR) determina la importancia de cada variable mediante su eliminación del conjunto de datos, recálculo del subespacio de los primeros componentes principales y comparación con el subespacio original (considerando todas las variables) de los componentes principales. De ahí se calcula el índice PRESS

(*predicted residual sum of squares*). En cada iteración se elimina la variable que conduce al menor PRESS. El proceso finaliza cuando se ha alcanzado el mismo número de variables que el de componentes principales considerado para describir el sistema [7]. Las variables seleccionadas se utilizaron en un modelo de clasificación PLS-DA.

Se monitorizó en el tiempo el vertido de 6 productos diferentes en condiciones controladas. Se obtuvieron así 102 muestras (17 de cada vertido a lo largo del tiempo) y en las que se determinaron 153 variables cromatográficas (32 hidrocarburos alifáticos, 4 relaciones de hidrocarburos alifáticos, 50 PAHs, 39 biomarcadores y 28 relaciones diagnóstico); 78 muestras constituyeron la calibración y 24 se dejaron para validación.

Para determinar los SRI de las variables, se partió de un modelo PLS-DA preliminar que hacía uso de tres variables latentes (determinadas por validación cruzada). Los SRI mostraron la “predominancia” de una variable, la cual coincidía con la seleccionada por CART: el PAH indeno(123-cd-pireno). Por su parte, el método de Procustes seleccionó 5 variables (un alifático (C21), 2 aromáticos (C1-naftaleno y pireno) y 2 biomarcadores (29ab y 30O). Se compararon los resultados obtenidos en calibración y validación para los tres procedimientos, obteniendo entre un 82 y un 100% en precisión, sensibilidad y especificidad (SRI presentó peores porcentajes en el modelado). Por último se clasificaron 45 muestras recogidas en las playas de la costa de Galicia. La clase utilizada como valor de referencia se obtuvo mediante un protocolo estándar internacional de identificación de vertidos [8]. El modelo que obtenía mejores clasificaciones para las muestras de playas fue SRI-PLS-DA.

REFERENCIAS

- [1] Forman, G., (2003). *J. Mach. Learn. Res.* 3, 1289–1305.
- [2] Kohavi, R., John, G.H. (1997). *Artificial Intelligence* 97(1-2), 273-324.
- [3] Daszykowski, M, Walczak, B., Xu, Q.-S., Daeyaert, F., de Jonge, M.R., Heeres, J., Koymans, L.M.H., Lewi, P.J., Vinkers, H.M., Janssen, P.A., Massart, D.L. (2004). *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 44, 716-726.
- [4] Breiman, L., Friedman, J.H., Olsen, R.A., Stone, C.J. (1984). *Classification and Regression Trees*. Wadsworth International.
- [5] Rajalahti, T., Arneberg, R., Berven, F.S., Myhr, K.-M., Ulvik, R.J., Kvalheim, O.M. (2009). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 95, 35-48.
- [6] Rajalahti, T., Arneberg, R., Kroksveen, A.C., Berle, M., Myhr, K.-M., Kvalheim, O.M. (2009). *Analytical Chemistry* 81, 2581-2590.
- [7] Andrade, J.M., Gómez-Carracedo, M.P., Krzanowski, W., Kubista, M. (2004). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 72, 123– 132
- [8] CEN/TR 15522-2 (2006). *Oil Spill Identification. Waterborne petroleum and petroleum products. Part 2: Analytical methodology and interpretation of results. Technical Report.*

AGRADECIMIENTOS

M.P.G-C agradece a la Xunta de Galicia (“Ángeles Alvariño” y “Estadías de Investigación” parcialmente subvencionada por fondos EU FEDER) y a la Universidade da Coruña (bolsa de “Estadías curtas de investigación”) para realizar una estancia en la URV.

APLICACIÓN DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NO SUPERVISADOS AL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE VERTIDOS DE HIDROCARBUROS

*T. Caramés-Alfaya, M.P. Gómez-Carracedo, J.M. Andrade
Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña,
Campus da Zapateira s/n, E-15071 A Coruña.*

RESUMEN

Durante los últimos treinta años la costa gallega ha sido el escenario trágico de un gran número de accidentes de buques de transporte. Muchos de ellos portaban hidrocarburos, tanto sin refinar como productos comerciales, que en su mayor parte acabaron liberados al medio natural. Aunque esta situación no es de extrañar, ya que la fachada atlántica gallega posee uno de los principales corredores marítimos internacionales en el transporte de mercancías peligrosas y contaminantes, se trata de una situación crónica que exige disponer de métodos analíticos para su evaluación y control, tanto de tipo específico como no específico [1].

Para la caracterización de muestras de hidrocarburos pesados (destilados pesados del petróleo conocidos como fuel oils, el fuel oil del Prestige –vertido en 2002- y un fuel pesado similar, IFO) se ha puesto a punto un método de análisis termogravimétrico, el cual puede clasificarse en la segunda categoría arriba mencionada. Con él se caracterizaron dos productos similares con objeto de evaluar la capacidad discriminante de la metodología implementada.

El estudio visual de los termogramas no permitió establecer conclusiones finales por lo cual fue necesaria la aplicación de técnicas multivariantes no supervisadas de reconocimiento de pautas para determinar la viabilidad de la metodología desarrollada. En particular, se aplicaron el análisis de componentes principales (PCA), el análisis cluster jerárquico (tanto el clásico como la modalidad “*heatmap*” [2]) y las redes de neuronas artificiales de Kohonen (o mapas autoorganizativos).

El análisis de componentes principales determinó que era posible una separación bastante buena de los dos tipos de fuel oil, especialmente gracias al segundo componente principal. Por otro lado el análisis cluster condujo a la misma información general que el PCA aunque con una diferenciación ligeramente defectuosa entre los grupos. Esto sucedió tanto para el análisis cluster jerárquico clásico como para el análisis cluster “*heatmap*”. Finalmente la clasificación mediante redes neuronales de Kohonen permitió una buena separación de los dos productos.

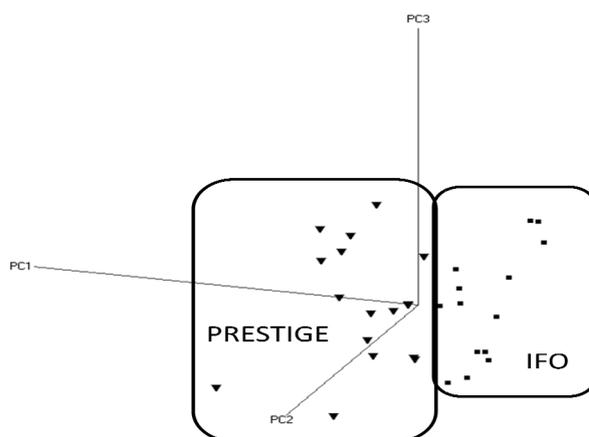


Fig. 1. Análisis de componentes principales de los termogramas

B13			B11	A3 A6	
B14	B6 B7	B15		A2 A4 A14	
B2 B3 B8	B9	B12	B16	A1	A5 A10
B0 B1		B5	B4		
A7 A13				A9	A12
A16		A8	A11 A15		

Fig.2. SOM de los termogramas de IFO

REFERENCIAS

- [1] Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S. (1999), J. Chromat. A, 843, 369-411.
- [2] Wilkinson, L.; Friendly, M. (2009), Am. Stat., 63, 179-184.

SESIÓN	PANEL	CÓDIGO	P-11
--------	-------	--------	------

TÉCNICAS DE RECONOCIMIENTO DE PAUTAS NO SUPERVISADAS APLICADAS AL ESTUDIO DEL PERFIL CROMATOGRÁFICO DE FITOESTEROLES EN ACEITES VEGETALES.

*E. Pérez Castaño, M.G. Bagur González, D. Gázquez Evangelista y M. Sánchez Viñas.
Dpto. de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s.n.,
E-18071 Granada (España). e-mail: stefani@correo.ugr.es. Web: <http://fqm232.ugr.es/>*

RESUMEN

Mediante un análisis off-line HPLC-GC/FID empleando una modificación del método oficial propuesto por el Consejo Oleico Internacional (COI) se han obtenido los perfiles cromatográficos de los trimetilsililderivados de los fitoesterole presentes en 75 muestras de diferentes aceites vegetales procedentes de semillas y frutos.

Con dichos perfiles, se ha construido una matriz de datos que ha sido sometida a diferentes estudios quimiométricos (análisis de clusters jerárquizado (HCA) y análisis de componentes principales (PCA)). Para ello, se procedió previamente a un preprocesado de los datos originales, siguiendo dos procedimientos independientes que se diferencian en el orden en el que se lleva a cabo el ajuste de la línea base y en el alineamiento de las señales.

En ambos casos, se ha realizado un HCA, en el que como criterio de aglomeración se ha utilizado el método de Ward, y se ha procedido a la evaluación de diferentes tipos de distancia de aglomeración, seleccionando la Euclídea para el análisis de la matriz de datos originales y la matriz de “loadings” obtenida al realizar un PCA. En este último caso también se ha evaluado la distancia de Mahalanobis.

De los dos procedimientos utilizados en la etapa de preprocesado para el agrupamiento posterior de las muestras estudiadas, el que mejores resultados produce es el que primero aplica el alineamiento independiente de la señal mediante el algoritmo Icoshift, seguido de un ajuste de la línea base y un centrado de medias.

La generación de la matriz de “loadings” procedentes del PCA se ha realizado atendiendo a la selección de tres componentes principales, aplicando como criterio para la elección el que considera como significativas aquellas que presentan un autovalor mayor de uno. En estas condiciones, la matriz de “loadings” explica el 85.38 % de la varianza de los datos originales.

El estudio comparativo de los dendogramas indica que los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza la distancia de Mahalanobis como distancia de aglomeración. Utilizando como distancia para la selección del número de clusters $D_{\text{linkage}} = 0.66 D_{\text{máxima}}$, se obtienen cuatro agrupamientos (Fig. 1). Dos de ellos corresponden a las

muestras de aceite de oliva virgen extra y a las muestras de aceites de colza y cáñola, respectivamente, lo que confirma que la utilización de la huella digital instrumental (instrumental fingerprint) obtenida en el preprocesado de los perfiles cromatográficos, constituye una fuente de datos adecuada para la aplicación de técnicas de reconocimiento de pautas a la caracterización de las muestras analizadas.

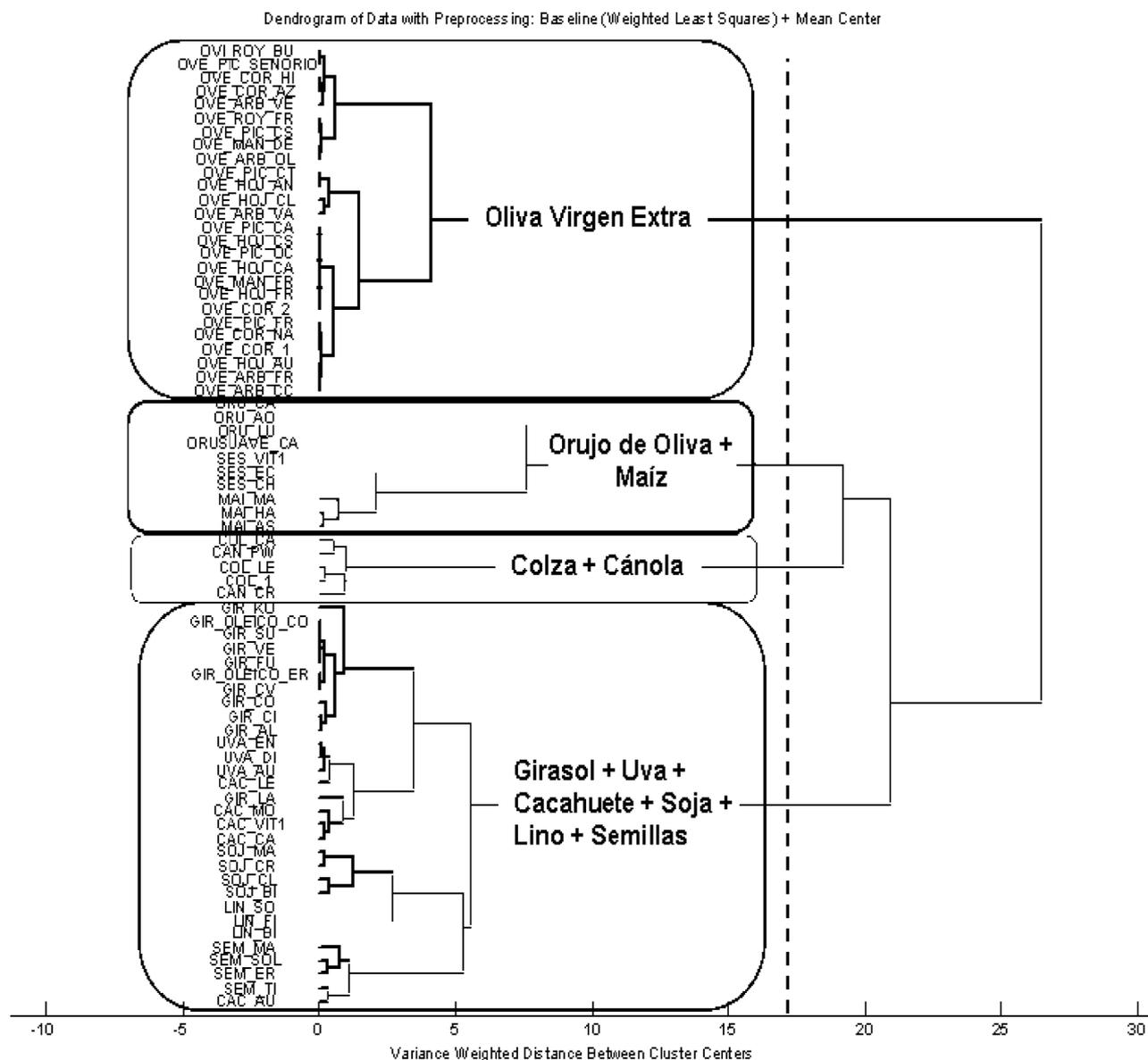


Figura 1. Dendrograma obtenido a partir de la distancia Mahalanobis y método de Ward.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Consejería de Innovación Ciencia y Empresa (Proyecto N° P07-FQM-02667 y grupo de investigación FQM-232) y a la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía por su financiación. Así mismo, este trabajo ha sido parcialmente financiado por fondos FEDER.

APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE RECONOCIMIENTO DE PAUTAS NO SUPERVISADAS EN LA ETAPA PREVIA DE SELECCIÓN DEL NÚMERO DE MUESTRAS EFECTIVAS PARA EL ESTUDIO MEDIOAMBIENTAL DE ZONAS MINERAS ABANDONADAS

Estepa Molina, C. ⁽¹⁾, *Bagur González, M. G.* ^(2,3), *Morales Ruano, S.* ^(1,3), *Martín Peinado, F.J.* ⁽⁴⁾

⁽¹⁾Dpto. de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
(carmenem@ugr.es; smorales@ugr.es)

⁽²⁾Dpto. de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (mgbagur@ugr.es)

⁽³⁾Instituto Andaluz Ciencias de la Tierra, Universidad de Granada-CSIC.

⁽⁴⁾Dpto. de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Univ. Granada (fjmartin@ugr.es)

RESUMEN

El contenido de un determinado elemento potencialmente contaminante para el medioambiente no necesariamente indica que éste provoque efectos negativos en el mismo, sino que además intervienen otros factores como la movilidad, biodisponibilidad, etc. que condicionan el resultado final sobre el medio. Para ello se requiere realizar un estudio sistemático más complejo, en el que la selección del número adecuado de muestras sobre el cual realizar ensayos posteriores al muestreo de campo, es fundamental. En este sentido, la aplicación de técnicas de reconocimiento de pautas no supervisadas puede resultar una herramienta interesante para realizar un escrutinio del conjunto de muestras recibido en el laboratorio. En este trabajo se aplican algunas de estas técnicas, análisis de conglomerados jerarquizado (HCA) y análisis de componentes principales (PCA), al estudio previo de diferentes tipos de muestras relacionadas con minería metálica abandonada procedentes del cinturón volcánico del sureste de España.

Con este objetivo se tomaron un total de 86 muestras de suelos y, una vez pretratadas convenientemente en el laboratorio, se procedió en cada una de ellas a la determinación de la concentración de metales mediante fluorescencia de rayos X con un analizador portátil y a la medida del pH. Con los resultados analíticos obtenidos se construyó la matriz de datos originales sobre la que se ha llevado a cabo el estudio. El análisis exploratorio de los datos (EDA) puso de manifiesto la falta de normalidad de los mismos, lo cual hizo necesario proceder a su normalización con objeto de minimizar la posible influencia de datos anómalos.

Para tal fin se aplicó la transformación de Box-Cox con objeto de obtener una matriz normalizada de datos, que se seleccionó como matriz para los estudios quimiométricos posteriores. Para el HCA se seleccionaron la distancia “city-block” o distancia de Manhattan como parámetro de similitud y el método de Ward como criterio de aglomeración. En el caso del PCA se tomó como criterio de adjudicación del número de componentes principales óptimas, el que considera aquellas que originan un autovalor mayor de 1.

En el dendograma obtenido (Fig. 1) como resultado del análisis de conglomerados y tomando como $D_{\text{linkage}} = 0.75 D_{\text{máxima}}$, se puede observar la existencia de tres clusters o conglomerados. Como resultado del PCA se obtienen 3 componentes principales que explican el 74.76% de la varianza de los datos. En la Fig. 2 se representa el bigráfico obtenido para las componentes 1 y 2, en él que se observa de nuevo el agrupamiento de las muestras en tres grupos (A, B y C). La observación detallada de ambas figuras pone de manifiesto la concordancia de las agrupaciones obtenidas, así Cluster I = Grupo A, Cluster II = Grupo B y Cluster III = Grupo C, lo que implicaría en principio la posibilidad de seleccionar en cada uno de ellos un número de muestras como representativo del grupo y así minimizar el número de muestras a utilizar en los ensayos posteriores a realizar.

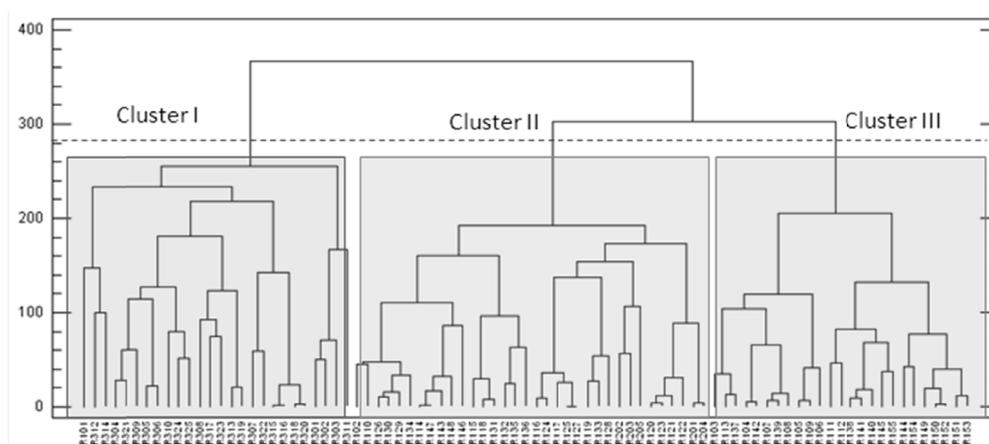


Figura 1. Dendrograma obtenido empleando la distancia Manhattan y el método Ward.

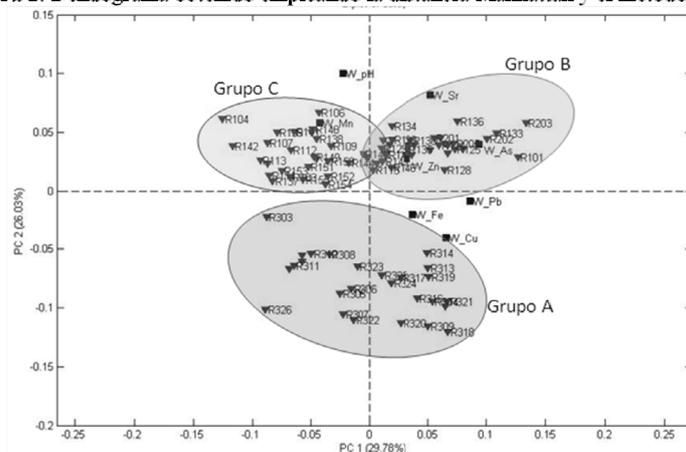


Figura 2. Bigráfico de las componentes principales 1 y 2.

Por tanto, se puede concluir que el empleo de técnicas quimiométricas ha resultado de utilidad para decidir el conjunto de muestras seleccionadas para posteriores análisis relacionados con la problemática ambiental, ya que permite la reducción del número de análisis sin disminuir la representatividad de las muestras, ahorrando así tiempo y costes.

VISUALIZACIÓN DEL FRENTE PARETO USANDO COORDENADAS PARALELAS.

*M. S. Sánchez¹, C. Reguera², L. Sarabia¹, M.C. Ortiz²
¹Dpto. Matemáticas y Computación y ²Dpto. de Química
Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos, España*

RESUMEN

El análisis químico siempre es dirigido (*'fit for purpose'* [1,2 y las referencias en él incluidas]), por lo que para elegir un procedimiento han de tenerse en cuenta varios criterios. Esta es la situación habitual en Química Analítica donde los procedimientos experimentales dependen de varios factores y estos factores además afectan a varias respuestas y, en general, de manera diferente. Así, la situación general cuando se buscan condiciones experimentales para optimizar varias respuestas analíticas es que éstas estén en conflicto y sea necesario adoptar una solución de compromiso.

En este trabajo se muestra cómo visualizar e interpretar el efecto que pueden ejercer varios factores experimentales sobre diferentes respuestas analíticas cuando se necesita optimizarlas todas. El estudio del alcance del conflicto entre las respuestas se hace mediante la estimación del frente Pareto de soluciones optimales, es decir, condiciones experimentales para las que al menos una de las respuestas alcanza el mejor valor posible. En general, el frente Pareto es una curva en el espacio en el que varían las respuestas y cada uno de los puntos de la curva se corresponde con condiciones experimentales distintas (en número igual al de factores experimentales considerados en el procedimiento). Así que se necesita poder estudiar el frente Pareto pero conjuntamente con las condiciones experimentales que proporcionan esos valores. Eso implica manejar puntos en la dimensión resultante de sumar el número de factores y el número de respuestas. Esto se hace mediante los gráficos de coordenadas paralelas (CoP) que, contrariamente a las representaciones cartesianas, no tienen límite sobre la dimensión en la que varían los puntos.

Las CoP son una representación bidimensional (no cartesiana) en la que se construyen tantas rectas verticales paralelas entre sí, equiespaciadas, como la dimensión de los puntos a representar. Cada recta se corresponde con una coordenada (factor o respuesta) en la que se señala el valor correspondiente, los valores se unen mediante una línea quebrada. Las relaciones entre los diferentes puntos se revelan en el comportamiento relativo de las líneas que unen sus coordenadas. Las CoP permiten analizar muchas propiedades (en [3] se explican varias) pero a los efectos de este trabajo, basta estudiar el comportamiento conjunto de las coordenadas, por ejemplo, que dos variables o dos respuestas crecen o decrecen de la misma manera o de manera distinta (están en conflicto). Esto se ve en las líneas que unen las coordenadas. La figura 1 muestra el gráfico de coordenadas paralelas de 4 puntos en 7 dimensiones, que son $A = (6.5, 2.8, 6.9, 4.4, 1.9, 7, 6.5)$, $B = (1.7, 0.5, 3.2, 3.8, 4.9, 7.5, 1.6)$, $C = (7.1, 1, 9.5, 7.6, 4.5, 2.8, 1.2)$, $D = (0.3, 8.2, 0.3, 8, 6.5, 6.8, 5)$. Por ejemplo, los segmentos que unen las dos

primeras coordenadas de A y D en la figura 1 se cortan entre los dos ejes paralelos indicando que esas variables se comportan de forma contrapuesta, y ese comportamiento se mantiene entre la segunda, tercera y cuarta coordenadas pero no para la cuarta y la quinta o la sexta y séptima. Por otro lado, si las líneas no se cortan, las variables crecen o decrecen simultáneamente, por ejemplo, las cuatro primeras coordenadas de A y B.

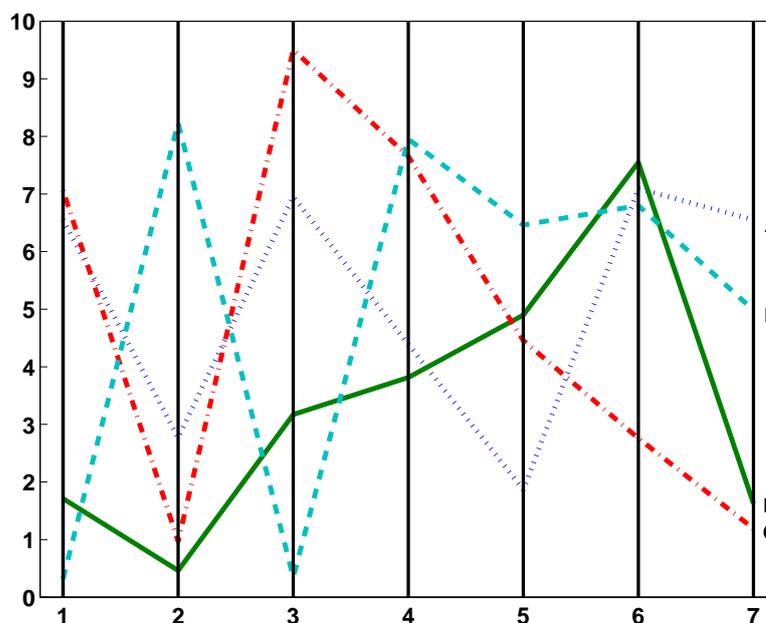


Figura 1. Representación de los puntos A (línea punteada), B (línea continua), C (línea a punto y raya), D (rayas) en coordenadas paralelas.

Esto se mostrará mediante problemas analíticos, por ejemplo, en la determinación conjunta de Pb (II) y Cd (II) en mejillones mediante voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica. Buscando las condiciones que proporcionan la señal del blanco menor y la mayor de cada analito (cuatro respuestas) en función de dos factores: potencial y tiempo de deposición. Una vez obtenidas las cuatro superficies de respuesta, la representación conjunta del frente Pareto con los factores experimentales exige manejar seis CoP, cuyo análisis revela los aspectos de interés analítico.

Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-02264) y de la Junta de Castilla y León (BU108A11-2), ambos con fondos FEDER.

Referencias

- [1] EURACHEM/CITAC. Guide CG4 in *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd ed.: Ellison, S.L.R., Rosslein, M., Williams, A.(Eds.): 2000. ISBN 0-948926-15-5. Available from <http://www.eurachem.org>
- [2] M.C. Ortiz, L. Sarabia, M.S. Sánchez, A. Herrero, in: S. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.), *Comprehensive Chemometrics*, vol 1, Elsevier, Oxford, 2009, pp. 17-76.
- [3] A. Inselberg, *Parallel Coordinates. Visual multidimensional geometry and its applications*, Springer, 2009

VENTAJA DEL CALIBRADO PARAFAC DE LAS SEÑALES DE N-VÍAS EN EL ANÁLISIS REGULADO POR CROMATOGRAFÍA CON DETECCIÓN MULTIVARIANTE.

*R. Morales¹, L. Oca¹, L. Rubio¹, A. Herrero¹, L. Sarabia², M.C. Ortiz¹
¹Dpto. de Química y ²Dpto. Matemáticas y Computación
Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos, España*

RESUMEN

Algunas normativas sobre el control de pesticidas, migrantes y residuos de tratamientos veterinarios en alimentos exigen que los procedimientos de análisis utilizados para la identificación y cuantificación de analitos cumplan criterios estrictos. En estas normativas se propone utilizar técnicas cromatográficas con detectores multivariantes, de modo que la identificación se haga en base al tiempo de retención y también al espectro registrado. En particular el tiempo de retención no debe sobrepasar un porcentaje del que el analito tiene en una muestra patrón (0.5% en CG y 2.5% en CL). Se exige un número mínimo de puntos de identificación (iones m/z) según las características del detector (MS, MS/MS) y el modo de registro (SIM, SCAN). Los iones utilizados para la identificación del analito han de cumplir: (1) que su abundancia supere el 10% la del pico base y (2) que su abundancia relativa respecto de la del pico base se mantenga en un intervalo de tolerancia definido en las propias normas.

La primera consecuencia de esta norma es que siempre se dispone de una matriz de datos para cada analito en cada muestra: las abundancias x_{ij} registradas en los $i=1, \dots, I$ tiempos de elución en el entorno de su tiempo de retención, a los $j=1, \dots, J$ iones seleccionados. Variando las muestras $k=1 \dots K$ se tiene un tensor de tres vías $\underline{\mathbf{X}} = (x_{ijk})$.

En el contexto de la normativa antes señalada no son válidos cromatogramas con severos desplazamientos en los tiempos de retención y por tanto es esperable que se cumplan las condiciones de trilinealidad. Una vez verificada esta propiedad para el tensor experimental, PARAFAC (en algunos casos PARAFAC2) será adecuado para el análisis del tensor de datos obtenido para cada pico cromatográfico. Después se procederá a la identificación y cuantificación utilizando la propiedad de segundo orden. La identificación del factor único asociado a cada analito y al estándar interno, mediante la descomposición PARAFAC, permite la estandarización interna multivía de los analitos. Una revisión del procedimiento puede consultarse en [1].

La ventaja que aporta el calibrado basado en PARAFAC (o PARAFAC2) es que la identificación y el calibrado se hace con toda la información multivariante y para ambas tareas se utiliza el espectro común en todas las muestras que intervienen (calibrado y test). Habiéndose generalizado la capacidad de detección y el límite de decisión a calibrados multivía [2] es posible evaluar mediante las probabilidades de falso positivo y falso negativo la capacidad de detección del método, tal como exige la ISO, IUPAC y la Decisión 2002/657 sobre residuos de tratamientos veterinarios.

Una consecuencia importante es la solución al problema, detectado por varios investigadores, de que muestras con concentración de analito por encima del límite de decisión presentan un espectro cuyas abundancias no cumplen las tolerancias que les corresponden. Esto conduce a falsos negativos. La causa se debe a que la identificación es multivariante, pero el límite de decisión se calcula, como la cuantificación, con la abundancia del pico base, es decir es univariante. El calibrado y el límite de detección basado en los loadings del perfil muestral solucionan este problema.

En el modo muestral del tensor $\underline{\mathbf{X}}$ se puede incorporar información muy diversa, lo que unido a la identificación única de cada analito permite: 1) Obtener modelos de calibrado más estables en el tiempo 2) Optimizar las etapas de preparación de la muestra previas a la cromatografía sin necesidad de hacer un calibrado en cada una de ellas 3) Incorporar la cinética de la extracción para determinar la fibra adecuada en SPME 4) Hacer análisis con identificación inequívoca y cuantificación en presencia de coeluyentes inyectando volúmenes variables mediante un inyector PTV .

Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-02264) y de la Junta de Castilla y León (BU108A11-2), ambos con fondos FEDER.

Referencias

- [1] M.C. Ortiz, L. Sarabia, *Quantitative determination in chromatographic analysis based on n-way calibration strategies*, Journal of Chromatography A, 1158 (2007) 94–110.
- [2] M.C. Ortiz, L. Sarabia, *Quantitative determination in chromatographic analysis based on n-way calibration strategies*, Journal of Chromatography A, 1158 (2007) 94–110.

DATACIÓN DE TINTAS ENVEJECIDAS BAJO CONDICIONES DE DEGRADACIÓN ACELERADA MEDIANTE MODELIZACIÓN MULTIVARIANTE DE MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS (UV-vis-NIR) NO INVASIVAS.

Itxaso Velasco, Luis Bartolomé, Magdalena Ezcurra, Itxaso Maguregui*
**Servicio Central de Análisis de Bizkaia (SCAB),*
Servicios Generales de Investigación (SGiker). Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)
luis.bartolome@ehu.es Tel. 946013473

RESUMEN

La determinación del momento en el que una tinta ha sido depositada en un documento ha sido siempre uno de los mayores problemas a los que se han tenido que enfrentar el cuerpo de analistas forenses. El uso de técnicas espectrofotométricas como las medidas de reflectancia difusa (DR/UV-vis-NIR) directamente sobre el papel, permite el análisis directo de las tintas evitando destruir o alterar el documento. Una vez recogidos los datos, estos pueden ser tratados con el fin de realizar una estimación sobre la edad del trazo de tinta obrante en un documento dado.

El objetivo de este trabajo es la datación de tintas envejecidas artificialmente a través del estudio quimiométrico de los espectros de reflectancia difusa obtenidos.

Para ello, se impregnaron 43 muestras del mismo papel con tinta viscosa de las empleadas en bolígrafos azules de la marca Inoxcrom®, aplicadas directamente desde los depósitos facilitados por la empresa manufacturera y fueron introducidas en una cámara de envejecimiento siguiendo un sistema isócrono.

Una vez envejecidas todas las muestras de forma acelerada, se realizaron los espectros de cada una de ellas. Para ello, se toma la muestra de papel con tinta y se coloca en la esfera integradora. Se toma el espectro DR/UV-vis-NIR en un rango entre 200-2500nm. Se realizaron 43 muestras repartidas de forma aleatoria en un intervalo de 240 horas de degradación controlada. A todas las medidas realizadas se restó la medida del blanco. Para el blanco se tomó un trozo de papel de similares características al que soportaba las muestras de tinta.

Los espectros fueron posteriormente suavizados (1:50) y transformados matemáticamente a medidas de Absorbancia (A). Los datos fueron tratados quimiométricamente mediante el programa estadístico Unscrambler® realizando una regresión multivariante de mínimos cuadrados (PLS) entre los datos espectrofotométricos y el tiempo de envejecimiento (1-240 h). Para asegurarnos de la fiabilidad de la respuesta, realizamos 3 modelos de tratamiento previo a estos datos. En el primer modelo el tratamiento de los espectros fue mediante la primera derivada de Savitzky-Goley, mientras que en el segundo y en el tercero se realizó una segunda derivada y en una corrección de la luz dispersa (MSC/EMSC) respectivamente. A todos los modelos, una vez tratados, se les aplicó una regresión multivariante de mínimos

cuadrados parciales (PLS) con eliminación de posibles espurios y validación cruzada completa.

Se pudo observar que el primer componente principal en los tres modelos estudiados estaba ampliamente relacionado con la temporalidad ya que distribuye las muestras (*scores*) de izquierda a derecha según su envejecimiento (horas, h) explicando en todos los modelos más del 97% de la varianza de la población de muestras. En la representación de los *scores* y *loadings* se puede observar que parte del espectro estaba más relacionada con las muestras más degradadas (rango desde los 660-680 nm) y que parte estaba relacionada con las muestras con menor degradación (rango de los 690-720 nm). Los valores de correlación obtenidos en los diferentes modelos fueron de 0.988, 0.993 y 0.998 respectivamente. Los valores de error de predicción de las medidas (RMSEP) fueron decreciendo según avanzamos del primer modelo al tercero, aunque en todos ellos se obtuvieron resultados aceptables. Una vez calibrado y validado el método de regresión, se aplicó a 3 muestras problema (R1, R2, R3) con tres tiempos de degradación definidos. Como se muestra en la tabla 1, la predicción se acercó al valor real en todos los casos excepto en el de menor tiempo de degradación donde los dos primeros modelos no dieron resultados aceptables.

Tabla 1: Valores reales y estimados mediante los tres modelos quimiométricos para tres muestras “problema” envejecidas en cámara de envejecimiento.

Muestra	Time (real)	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3	
		Predicción	s	Predicción	s	Predicción	s
R1	210	214	11	210	8	210	7
R2	95	103	12	104	8	100	6
R3	1	-35	19	-47	24	-10	18

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio, podemos concluir que se ha posibilitado la datación de tintas sobre papel, envejecidas artificialmente, mediante medidas DR/UV-vis-NIR con un posterior tratamiento quimiométrico. Se han definido las partes del espectro que más influían en la degradación de las tintas y, a su vez, fueron probados y comparados varios modelos de tratamiento de los espectros obtenidos. En todos los casos, se obtuvieron resultados aceptables excepto en el análisis de tintas con pocas horas de degradación (R3). Finalmente, se recomienda el uso del tercer modelo debido a que se aprecia significativamente una reducción de ruido espectral debido a la dispersión de la luz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, FEDER y FSE) y del departamento de investigación de la empresa LEYAS, S.L. Los autores también agradecen el soporte económico recibido gracias al proyecto Universidad-Empresa UE 09+56.

INTERPRETACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE SEDIMENTOS DEL RÍO NEGRO (PROV. DEL CHACO – ARGENTINA) MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIANTE

Suárez, Paola^a; Vega, Marisol^b, Pardo, Rafael^b

^aCECOAL – CONICET, Corrientes, Argentina. suarezpao2@hotmail.com

^bDepartamento de Química Analítica. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid, España

RESUMEN

Las herramientas quimiométricas son de uso indispensable para la interpretación y visualización de análisis ambientales, donde existe una gran variedad y cantidad de datos que deben ser relacionados.

Estudios cuali-cuantitativos de la carga detrítica y de los materiales transportados en solución por los ríos así como de los mecanismos de transporte dominantes, proporcionan información para la evaluación ambientales y la determinación de tendencias evolutivas de una región (Perillo, 2003). Los ríos son fuente importante de energía que participan activamente modificando la configuración del paisaje, proporcionando agua para consumo humano y sustentando diversas actividades económicas en su cuenca. Sus sedimentos, así como sus aguas, pueden transportar tanto nutrientes como contaminantes, por lo que conocer los parámetros que rigen su dinámica es de vital interés.

El río Negro es un río típico de áreas de escasa pendiente. Se localiza entre los 27° 04'32" S - 59° 27'23" O and 27° 25'42" S - 58°57'42" O. Es un curso autónomo que se alimenta de las lluvias locales, aunque en su tramo final se encuentra bajo la influencia del régimen de crecidas del río Paraná, su colector final (Poi de Neiff *et al.*, 2003). La superficie por la cual drena el río negro comprende suelos salinos y salino-alcalinos, con alta proporción de sodio combinado con sulfato y cloruro en el complejo de intercambio (Ledesma y Zurita, 1995). El clima subtropical de la región presenta un régimen pluviométrico que oscila aproximadamente entre los 900 mm y 1200 mm anuales.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar las relaciones entre las características físicas y químicas de los sedimentos del río Negro, así como con las propiedades químicas del agente de transporte. Para ello se han utilizado herramientas quimiométricas multivariantes como Análisis en Componentes Principales (ACP) y Análisis Clúster, que ayudan a relacionar éstos parámetros e interpretar consecuentemente como afectan a los procesos de movilización del material sedimentario y las consecuencias ambientales de dichos fenómenos.

Se realizaron muestreos estacionales en cuatro secciones preestablecidas del río, las cuales se corresponden con área de nacientes, tramo medio encauzado, tramo cercano a

la desembocadura. En cada punto se tomaron muestras de sedimentos de fondo, sedimentos suspendidos y agua, en el cauce central y en ambas márgenes. Los análisis de laboratorio constaron de métodos físicos (concentración media de sólidos suspendidos y granulometría) y métodos químicos (identificación de aniones y cationes).

Los resultados preliminares obtenidos por ACP y análisis Clúster con las muestras disponibles hasta el momento muestran un número reducido de factores latentes con significado hidrogeoquímico. Se observa que las variables analizadas en el agua están correlacionadas significativamente entre sí, y con los contenidos de algunos iones fácilmente movilizables de los sedimentos. El ACP y el análisis Clúster han permitido clasificar también las muestras de acuerdo con estos factores latentes. Se observa que la variabilidad entre las muestras responde tanto a una componente estacional relacionada con la pluviometría como a la componente espacial, con una clara diferenciación entre los sedimentos de cabecera y los sedimentos próximos a la desembocadura.

Referencias

- Ledesma, L.L.; J.J. Zurita. 1995. Los suelos de la provincia del Chaco. Convenio INTA (EERA Saenz Peña) – Gobierno de la Provincia del Chaco
- Perillo, G.M.E. 2003. Dinámica de transporte de sedimentos. Publicación especial N° 2 de la Asociación Argentina de Sedimentología.
- Poi de Neiff, A.; Patiñi, C.; Neiff, J.J.; Ramos, A. O. 2003. Calidad del agua en el tramo bajo del río Negro (Chaco, Argentina). FACENA, 19: 67-85



***RELACIONES DE
AUTORES y ASISTENTES***

Relación de Autores

APELLIDOS	NOMBRE	UNIVERSIDAD/CENTRO	CODIGOS
Alier Pedemonte	Marta	IDAEA-CSIC Barcelona	O-II-7
Amigo	José Manuel	U. Copenhagen	O-II-6
Andrade Garda	José Manuel	U. Coruña	PL-4, P-7 P-8, P-9, P-10
Aramberri Isasti	Uxo	U. País Vasco	P-5
Bagur González	María Gracia	U. Granada	P-11, P-12
Ballabio	Davide	U. Milano-Bicocca	P-8
Barranquero	Rosario Soledad	U. Nacional Provincia de Buenos Aires	P-6
Bartolomé Moro	Luis	Servicio Central de Análisis de Bizkaia	P-15
Besada	Victoria	Centro Oceanografía de Vigo, IEO	P-7
Boqué Martí	Ricard	U. Rovira i Virgili	P-9
Bro	Rasmus	U. Copenhagen	O-II-6
Callao Lasmarías	Pilar	U. Rovira i Virgili	O-I-4
Caramés Alfaya	Tania	U. Coruña	P-10
Cuadros Rodríguez	Luis	U. Granada	O-I-3
Dall'Osto	Manuel	IDAEA-CSIC Barcelona	O-II-7
de Juan	Anna	U. Barcelona	O-I-4, O-II-2, P-2
Duponchel	Ludovic	U. des Sciences et Technologies de Lille	O-II-2
Durán Martín-Merás	Isabel	U. Extremadura	O-II-3
Espinosa Mansilla	Anunciación	U. Extremadura	O-II-3
Estepa Molina	C.	U. Granada	P-12
Ezcurra	Magdalena	SGiker, U. País Vasco	P-15
Farrés	Mireia	IDAEA-CSIC Barcelona	P-1
Fernández Barrat	Cristina	U. Rovira i Virgili	O-I-4
Fernández Varela	Raquel	U. Coruña	P-8, P-9
Ferré Baldrich	Joan	U. Rovira i Virgili	P-9
Ferrer Riquelme	Alberto	U. Politécnica de Valencia	O-II-1, P-3, P-4
García	Eva	Centro Tecnologías Electroquímicas, San Sebastián	O-I-1
Gázquez Evangelista	D.	U. Granada	P-11
Gómez Carracedo	María Paz	U. Coruña	P-8, P-9, P-10
González Casado	Antonio	U. Granada	O-I-3
González Martínez	José María	U. Politécnica de Valencia	O-II-1, P-3
Grimalt	Joan O.	IDAEA-CSIC Barcelona	O-II-7, P-1
Gutiérrez Ramón	Noemí	U. Coruña	P-7
Herrero	Ana	U. Burgos	P-14
Imaz	Naroa	Centro Tecnologías Electroquímicas, San Sebastián	O-I-1
Jayaraman	Anusha	U. Barcelona	P-2
Jiménez Girón	Ana	U. Extremadura	O-II-3
Larrechi	María Soledad	U. Rovira i Virgili	O-I-4, O-II-4
Llaneras	F.	U. Politécnica de Valencia	P-3
Maguregui	Itxaso	SGiker, U. País Vasco	P-15
Marini	Federico	U. Roma	O-I-3
Martí i Aluja	Idoia	U. Rovira i Virgili	O-II-4
Martín Peinado	F.J.	U. Granada	P-12
Martrat	Belén	IDAEA-CSIC Barcelona	P-1

Mas García	Sílvia	U. Barcelona	P-2
Maspoch Andrés	Santiago	U. Autónoma de Barcelona	PL-3
Morales Martín	Rocío	U. Burgos	O-I-2, P-14
Morales Ruano	S.	U. Granada	P-12
Muñoz de la Peña	Arsenio	U. Extremadura	O-II-3
Oca	L.	U. Burgos	P-14
Offroy	Marc	U. des Sciences et Technologies de Lille	O-II-2
Ortiz Fernández	María Cruz	U. Burgos	O-I-2, P-13 P-14
Ostra Beldarrain	Miren	U. País Vasco	O-I-1, P-5
Pardo Almodí	Rafael	U. Valladolid	O-II-5, P-6 P-16
Pérez Castaño	Estefanía	U. Granada	P-11
Picó	J.	U. Politécnica de Valencia	P-3
Piqueras Solsona	Sara	U. Barcelona	O-II-2
Prats Montalbán	José Manuel	U. Politécnica de Valencia	P-4
Quelle	Cristina	Centro Oceanografía de Vigo, IEO	P-7
Reguera	Celia	U. Burgos	P-13
Rubio	L.	U. Burgos	P-14
Ruisánchez	Itziar	U. Rovira i Virgili	O-II-4
Ruiz de la Galarreta	Alejandro	U. Nacional Provincia de Buenos Aires	P-6
Ruíz Sanblás	Cristina	U. Granada	O-I-3
Sánchez	M. Sagrario	U. Burgos	P-13
Sánchez Viñas	M.	U. Granada	P-11
Sarabia Peinador	Luis	U. Burgos	O-I-2, P-13 P-14
Schultze	Fernando	Centro Oceanografía de Vigo, IEO	P-7
Skov	Thomas	U. Copenhagen	O-II-6
Suárez	Paola	CECOAL-CONICET, Corrientes, Argentina	P-16
Tauler	Romá	IDAEA-CSIC Barcelona	O-II-2, O-II-7, P1, P-2
Tomás i Morer	Xavier	U. Ramón Llull	PL-1
Tortajada	M.	U. Politécnica de Valencia	P-3
Ubide Sebastián	Carlos	U. País Vasco	O-I-1, P-5
van Drooge	Barend L.	IDAEA-CSIC Barcelona	O-II-7
Vandeginste	Bernard G.M.	(retired from) Unilever R&D Center, The Netherlands	PL-2
Varni	Marcelo	Instituto de Hidrología de Llanuras, Argentina	P-6
Vega Alegre	Marisol	U. Valladolid	O-II-5, P-6 P-16
Velasco	Itxaso	SGiker, U. País Vasco	P-15
Vidal	Maidier	U. País Vasco	O-I-1

Relación de Asistentes

APELLIDOS	NOMBRE	UNIVERSIDAD/CENTRO	e-MAIL
Alier Pedemonte	Marta	IDAEA-CSIC Barcelona	marqam@cid.csic.es
Amigo	José Manuel	U. Copenhagen	jmar@life.ku.dk
Andrade Garda	José Manuel	U. Coruña	andrade@udc.es
Bagur González	María Gracia	U. Granada	
Barranquero	Rosario S	U. Nacional Provincia de Buenos Aires	rosariobarranquero@yahoo.com.ar
Bartolomé Moro	Luis	Servicio Central de Análisis de Bizkaia	luis.bartolome@ehu.es
Besada	Victoria	Centro Oceanografía de Vigo, IEO	victoria.besada@vi.ieo.es
Boqué Martí	Ricard	U. Rovira i Virgili	ricard.boque@urv.net
Callao Lasmariás	Pilar	U. Rovira i Virgili	callao@urv.cat
Caramés Alfaya	Tania	U. Coruña	quitca01@udc.es
Cela Torrijos	Rafael	U. Santiago Compostela	rafael.cela@usc.es
Cuadros Rodríguez	Luis	U. Granada	lcuadros@ugr.es
de Juan	Anna	U. Barcelona	anna.dejuan@ub.edu
Durán Martín-Merás	Isabel	U. Extremadura	iduran@unex.es
Espinosa Mansilla	Anunciación	U. Extremadura	
Farrés	Mireia	IDAEA-CSIC Barcelona	mireia.farres@idaea.csic.es
Fernández Barrat	Cristina	U. Rovira i Virgili	cristina.fernandez@urv.cat
Ferré Baldrich	Joan	U. Rovira i Virgili	joan.ferre@urv.cat
Ferrer Riquelme	Alberto	U. Politécnica de Valencia	aferrer@eio.upv.es
Gómez Carracedo	María Paz	U. Coruña	mpgomez@udc.es
González Martínez	José María	U. Politécnica de Valencia	jogonmar@doctor.upv.es
Herrero	Ana	U. Burgos	aherrero@ubu.es
Martí i Aluja	Idoia	U. Rovira i Virgili	idoia.marti@urv.cat
Mas García	Sílvia	U. Barcelona	smgqam@cid.csic.es
Maspoch Andrés	Santiago	U. Autónoma de Barcelona	santiago.maspoch@uab.es
Morales Martín	Rocío	U. Burgos	
Muñoz de la Peña	Arsenio	U. Extremadura	arsenio@unex.es
Ortiz Fernández	María Cruz	U. Burgos	mcortiz@ubu.es
Ostra Beldarrain	Miren	U. País Vasco	
Pardo Almudí	Rafael	U. Valladolid	rpardo@qa.uva.es
Pérez Castaño	Estefanía	U. Granada	
Piqueras Solsona	Sara	U. Barcelona	piqueras.sara@gmail.com
Prats Montalbán	José Manuel	U. Politécnica de Valencia	jopraron@eio.upv.es
Quelle	Cristina	Centro Oceanografía de Vigo, IEO	cristina.quelle@vi.ieo.es
Reguera	Celia	U. Burgos	cregue@ubu.es
Ruíz Sanblás	Cristina	U. Granada	
Sánchez	M. Sagrario	U. Burgos	ssanchez@ubu.es

Sarabia Peinador	Luis	U. Burgos	lsarabia@ubu.es
Suárez	Paola	CECOAL-CONICET, Corrientes, Argentina	suarezpao2@hotmail.com
Tauler	Romá	IDAEA-CSIC Barcelona	Roma.Tauler@idaea.csic.es
Tomás i Morer	Xavier	U. Ramón Llull	xavier.tomas@iqs.url.edu
Ubide Sebastián	Carlos	U. País Vasco	carlos.ubide@ehu.es
Vandeginste	Bernard G.M.	(retired from) Unilever R&D Center, The Netherlands	bernard.vandeginste@xs4all.nl
Vega Alegre	Marisol	U. Valladolid	solvega@qa.uva.es
Vidal	Maidier	U. País Vasco	maider.vidal@gmail.com
Villar	Alberto	Tekniker, País Vasco	avillar@tekniker.es
