



Aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano para determinar dodecilbenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos.

Ygmar Jiménez*, Mónica López

Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología,
 Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela

(*) yjimenez@uc.edu.ve

Recibido: 11/05/2011

Revisado: 31/05/2011

Aceptado: 02/06/2011

Resumen:

En este trabajo se estudió la aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS), para la determinación de dodecilbenceno sulfonato de sodio en diez tipos de limpiadores líquidos. Para la obtención de las curvas de calibración se aplicó una regresión de mínimos cuadrados parciales, debido a la presencia de interferencias espectrales. Se verificó la presencia de efecto matriz. El método cuenta con precisión y veracidad adecuadas. Se obtuvo una incertidumbre expandida de 0,0538, menor a la incertidumbre requerida (0,1708), lo que indica que se puede aplicar el método NIRS para determinar dodecilbenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos

Palabras clave: Espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano, dodecilbenceno sulfonato de sodio, limpiadores líquidos.

Abstract

In this work was studied the applicability of the near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to determine the sodium dodecylbenzene sulfonate in ten types of liquid cleaners. To obtain the calibration curve was applied partial least squares regression, due to the presence of the spectral interferences. Was confirmed the presence of matrix effect. The method has acceptable trueness and precision. Was found a expanded uncertainty of (0,0538), it is less than the required uncertainty (0,1708) indicating that the NIRS method can be applicable for determining sodium dodecylbenzene sulfonate in liquid cleaners.

Keywords: Reflectance spectroscopy in the near infrared, sodium dodecylbenzene sulfonate, liquid cleaners.

Introducción

La espectroscopia en el infrarrojo cercano se ha convertido en una técnica importante para determinaciones rutinarias, debido a que es uno de los métodos más rápidos para el análisis químico de muestras, siendo el rango de aplicación la industria petroquímica: en el control de calidad del Bioetanol¹ y del Biodiesel²; la industria farmacéutica, tanto para la verificación de la materia prima como para la determinación de ingredientes activos en el producto final^{3,4}, y la industria de alimentos^{5,6}. En la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) se trabaja en una región del espectro en el cual las muestras observan una baja absorción, ésta permite que la radiación infrarroja penetre muestras sin preparación, modificación o dilución³; por lo que esta técnica se caracteriza por ser no destructiva, no contaminante, rápida y permite la determinación simultánea de varios compuestos³. El desarrollo de esta técnica para análisis cuantitativo estuvo limitado debido a la complejidad de los espectros obtenidos y a las interferencias espectrales que se presentan, este

inconveniente fue superado con el desarrollo de la quimiometría⁷⁻¹¹. Fuller *et al.*^{12,13} emplearon mínimos cuadrados parciales (PLS) para determinar benzoato de sodio, 2-propanol, 1,2-propanodiol, glicol de polipropileno, y glicerol en detergente comercial. El modelo PLS creado en la calibración les dio excelentes resultados. También se ha aplicado NIRS para determinación de lauril sulfato de sodio y triclosan en crema dental comercial¹⁴, obteniendo buenos resultados.

El dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) corresponde a una de las presentaciones comerciales de los sulfonatos de alquilbenceno lineal (en inglés, Linear Alkylbenzene Sulphonate, LAS o LABS), y es un componente de los detergentes de lavandería y productos de limpieza, muy empleado por sus propiedades como surfactante y por ser completamente biodegradable tanto aerobia como anaerobiamente¹⁵. Es uno de los tensioactivos aniónicos más difundido a nivel mundial. En estos compuestos el anión está formado por tres partes¹⁶:

- Un anillo bencénico central disustituido en los carbonos 1 y 4, es decir en posición para.
- Uno de los sustituyentes es un grupo sulfónico ionizado (SO_3^-)
- El otro sustituyente es una cadena alquílica lineal, de 10 a 13 átomos de carbono, que puede estar unida al benceno en distintas posiciones.

Por tanto, se trata de una mezcla de 4 homólogos diferentes (con cadenas lineales de 10, 11, 12 y 13 átomos de carbono) y hasta un total de 20 isómeros (que varían según el átomo de carbono del benceno al cual está unida la cadena lineal), de los cuales 18 son de mezcla racémica¹⁶. En el sulfonato de 2-dodecibenceno lineal, el benceno se une al segundo átomo de carbono de una cadena lineal de 12 átomos de carbono. Su fórmula molecular es $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

En este trabajo se estudió la aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano NIRS para determinar el dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos comerciales, evaluando algunos de los parámetros de validación del método propuesto. La implementación de la técnica de espectroscopia de la reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) para la determinación del dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos, es de gran interés para la industria puesto que facilitará el control de calidad de estos productos debido a su rapidez y con la ventaja adicional de ser no contaminante porque no requiere el empleo de reactivos adicionales.

Parte experimental

Equipos

Para la obtención de los espectros en el NIRS se empleó un espectrofotómetro NIRSystems 5000, el cual es controlado por el software Vision Foss NIRSystem versión 2.50. Además posee un módulo para colocar la copa de cuarzo RCA (Rapid Content Analyzer), un controlador de temperatura y la fuente de energía es una lámpara de filamento de tungsteno-halógeno.

Reactivos

En la Tabla 1 se detallan las características de la materia prima empleada para preparar los estándares de limpiador líquidos, es de hacer notar que se emplearon los mismos reactivos empleados en la producción industrial.

Para la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) mediante volumetría (método de referencia) se emplearon los siguientes reactivos, todos en grado analítico: cloroformo (Merck), cloruro de benzetonio (Merck), azul de bisulfina (Merck) y bromuro de dimidium.

Tabla 1: Características de la materia prima empleada para preparar los estándares de los limpiadores líquidos.

| Materia Prima | Características |
|------------------------|--|
| Hidróxido de sodio | Cloruro de sodio: 1,2 % Hidróxido de sodio: 50% Carbonato de sodio: 1,6% Gravedad específica: 1,515 |
| Ácido maleico (acusol) | Sal ácida de policarboxílicos de sodio: 25% Sólidos: 25% pH: 10,25 |
| Ácido sulfónico | Ácido sulfúrico: 1% Ácido sulfónico: 96,5% |
| Glutaraldeído | Metanol, 0,5% Glutaraldeído, 50% Agua, 49,5% pH: 3,8 |
| EDTA | Ácido etilendiamintetraacético: 39% pH: 12 |

Procedimiento experimental

A continuación se describe como se determinaron los parámetros de validación, de acuerdo a lo recomendado en la bibliografía¹⁷⁻²⁰:

Método de referencia. Como no se dispone de material de referencia certificado de las distintas fórmulas de limpiadores líquidos, se empleó como método de referencia la titulación manual, según la norma venezolana COVENIN 1426-95^{21,22}. Se tituló 1 g de muestra con cloruro de benzetonio 0,05 N, empleando como indicador 10 mL de una mezcla de azul de bisulfina – bromuro de dimidium, observándose un cambio de color de rosado a gris.

Interferencias espectrales (selectividad). Se tomó un espectro a cada una de las materias primas, estos se superpusieron al espectro del analito para facilitar la comparación de los picos de absorción y la determinación de alguna interferencia espectral. Los espectros fueron obtenidos por medio de un barrido desde 1100nm hasta 2500nm siendo la región de mayor interés 1650nm a 1800nm, donde se presentan los principales picos de absorción del dodecibenceno sulfonato de sodio.

Respuesta instrumental. Se prepararon (por triplicado) ocho estándares acuosos de diferentes concentraciones (0,17; 0,67; 1,18; 1,68; 1,85; 2,18; 2,52; 3,02 %) a los cuales solo se les agrego hidróxido de sodio y ácido sulfónico que constituyen el ingrediente activo del limpiador. Estos estándares fueron analizados mediante NIRS y mediante el método de referencia (titulación manual) durante cinco días con replicas de cinco lecturas, para así, construir la curva de calibración.

Límite de cuantificación del método. Se prepararon tres estándares acuosos al 10% del valor esperado (0,17%) del analito. Se determinó la concentración del analito mediante

el método de referencia y el método NIRS, las mediciones se realizaron por triplicado, 10 veces por día, durante cinco días, respectivamente²³.

Linealidad e intervalo de trabajo. La linealidad se estudió en función de la respuesta instrumental a partir del límite de cuantificación, confirmándose con la prueba de linealidad si la función de respuesta es lineal en todo el intervalo²⁴.

Veracidad. Para tal fin se prepararon por triplicado estándares de diez limpiadores líquidos a tres niveles de concentración (70, 100 y 130% del valor esperado) del analito, solo se manipuló el porcentaje del agua suavizada requerida en fórmula (esto se aplicó para todos los estándares preparados para la metodología). Las muestras se midieron tanto por el método NIRS como por el método de referencia (titulación manual) validado y se compararon las medias experimentales de ambos métodos a través de una prueba de significancia a un nivel de confianza de 99%.

Precisión. Se utilizaron los mismos estándares que se prepararon para determinar la veracidad, pero en este caso se evaluó la repetibilidad y la precisión intermedia en función de los coeficientes de variación obtenidos a partir de los datos registrados en las mediciones, las cuales se realizaron durante cinco días con replicas de cinco lecturas diarias.

Efecto Matriz. Se determinó mediante comparación de resultados. Para ello, se ajustó la curva de calibración acuosa con estándares de los diez limpiadores líquidos estudiados. Fue necesario construir tres curvas ajustadas debido a la variación del porcentaje de ingrediente activo y otros componentes en los limpiadores líquidos. La primera curva fue ajustada con estándares de los siguientes limpiadores líquidos Flores Provenza (FP), Flores del Campo (FC), Flores del Sol (FS), Cítricos y Frutas (CF), Toronja Mandarina (TM), Naranja Limón (NL), Bebe (BB), la segunda curva fue ajustada con Fresco Aroma (FA) y Fresco Limón (FL) y la curva numero 3 fue ajusta con Lavanda Cítrica (LC).

Luego, se prepararon estándares de los diez limpiadores líquidos por triplicado a tres niveles de concentración (70, 100 y 130% del valor esperado) de analito, estos se analizaron a través de las dos curvas (ajustada y sin ajustar) durante cinco días por quintuplicado, los resultados obtenidos por ambas curvas se compararon a través de una prueba de significancia al 99% de confianza.

Resultados y discusión

Interferencias espectrales

En la Figura 1 se puede ver claramente que el ácido graso de coco (que es uno de los ingredientes añadidos a algunos de los limpiadores líquidos) presenta un pico de absorción a una longitud de onda de 1724 nm zona donde el analito absorbe,

por lo que se puede afirmar que existe interferencia espectral. También se identificó la interferencia de otros componentes tales como: el alcohol etoxilado, glutaraldehído, magnafloc, y todas las fragancias empleadas las cuales se denominan citrusfruit, flirt, fancylemon, citruslavander, mandarina-dreams, nicky, cilime, amarello, interview y babymatter, los cuales presentan absorción importante a 1725 nm, longitud de onda donde se obtienen los mejores resultados para la curva de calibración del SDBS.

Para poder realizar la determinación de SDBS en presencia de las interferencias espectrales se aplicó una regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS por sus siglas en inglés, Partial Least Square) la cual permite cuantificar a partir de medidas no selectivas, es decir, en presencia de interferencias²⁵.

Respuesta instrumental

Para la construcción de la curva los estándares se leyeron por cinco días en el equipo NIRSystem 5000, los métodos aplicados fueron: (a) la distancia de Mahalanobis, debido a que es una forma de determinar la similitud entre dos variables aleatorias multidimensionales²⁶; (b) mínimos cuadrados parciales, debido a que es un método de regresión que permite el uso de muchas longitudes de ondas²⁷; (c) la segunda derivada, debido a que facilita la resolución de los picos solapados²⁸; y (d) standard normal variate (SNV), para eliminar las interferencias multiplicativas producidas por la difracción.

La Standard Normal Variate opera sobre cada espectro de manera individual, centra el espectro y lo escala con su propia desviación estándar^{29,30} y es un método de corrección de la dispersión usado comúnmente para normalizar el espectro cuando el camino efectivo de la longitud varía entre las muestras en un conjunto de datos²⁷. Se aplicaron todos estos métodos debido a la cantidad de interferencias que se presentan. En la figura 2 se muestra la curva de la segunda derivada del espectro de reflectancia NIR del SDBS.

Al aplicar mínimos cuadrados parciales para desarrollar las ecuaciones de calibración se reducen los datos a una serie de variables fundamentales conocidos como factores, los cuales son una combinación lineal de las variables iniciales y son independientes entre sí³¹, de allí que la ecuación de la curva de calibración obtenida no es la ecuación simple de una recta sino una ecuación más compleja que depende de varios factores.

Se obtuvo la curva de calibración con un numero de factores de 6, un coeficiente de correlación de 0,9991 y un error estándar de calibración de 0,0269. En este caso la curva de calibración no es graficable porque se está trabajando con 6 factores (habría que graficar en 7 dimensiones). En todo caso, lo que se puede presentar es una representación gráfica de los valores teóricos versus los valores experimentales de la concentración del analito (Figura 3).

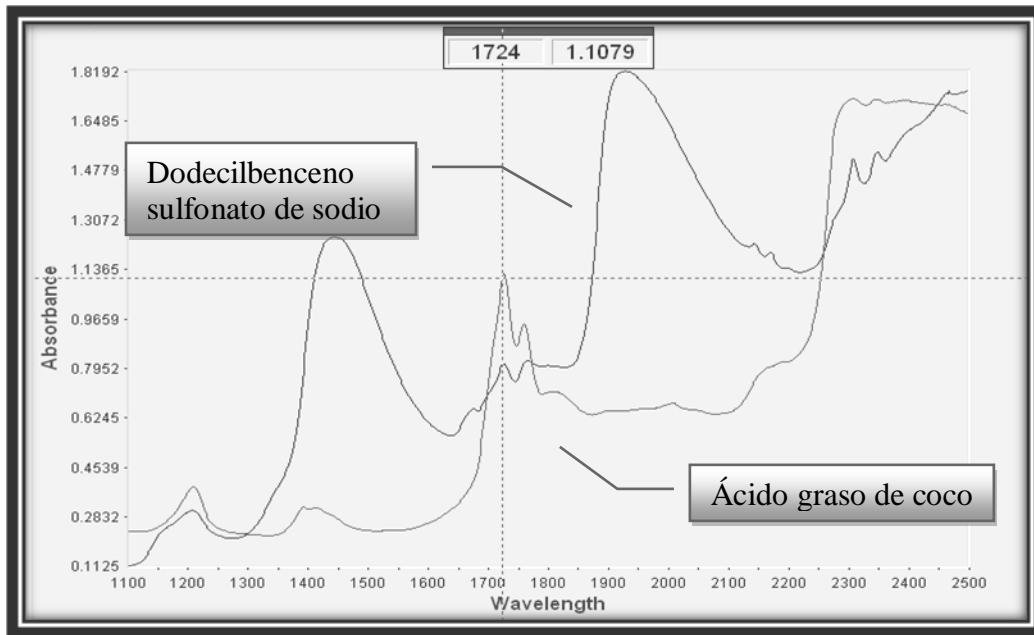


Figura 1: Espectro del dodecibenceno sulfonato de sodio superpuesto con el espectro del ácido graso de coco.

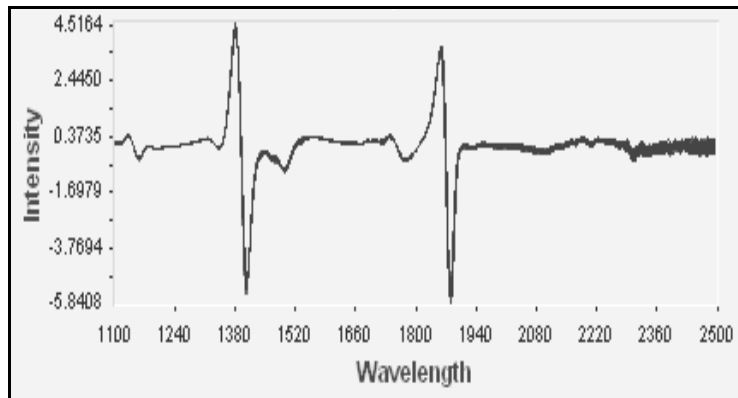
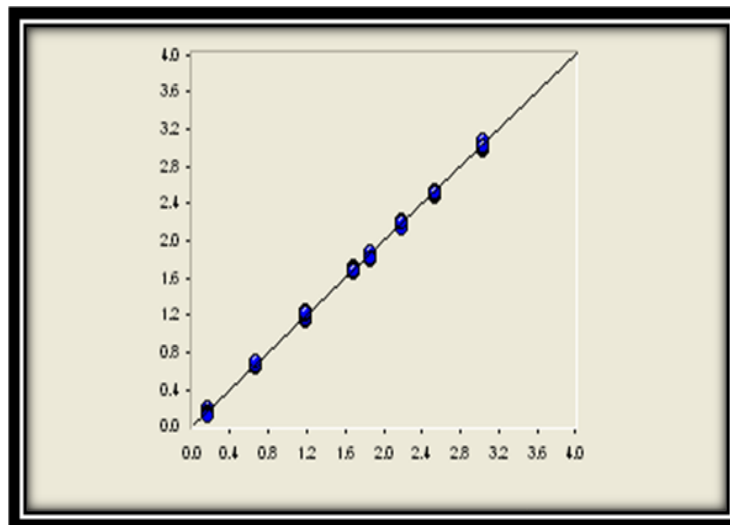


Figura 2: Segunda derivada del espectro de reflectancia en el infrarrojo cercano del dodecibenceno sulfonato de sodio.



Eje Y: Concentraciones teóricas de SDBS (%). Eje X: Concentraciones experimentales de SDBS (%).

Figura 3: Representación gráfica de la concentración de los valores teóricos versus los valores experimentales del dodecibenceno sulfonato de sodio

Linealidad e intervalo de trabajo

El coeficiente de correlación obtenido para la curva de calibración fue de 0,9991 y el coeficiente de determinación de 0,9982, sin embargo, es bien conocido que curvas de respuestas no lineales pueden tener asociados coeficientes de regresión mayores a 0,9³², por lo que su sola determinación no es suficiente para verificar la linealidad. Debido a esto se aplicó un contraste estadístico mejor conocido como prueba de linealidad²⁴. Para la prueba de linealidad se obtuvo un valor de $t_{\text{calculada}}$ de 251,49; el cual es mayor que el valor de t_{tabulada} (2,58), concluyendo que la curva tiene un comportamiento lineal en el rango de concentraciones estudiado (0,17 a 3,02% de SDBS).

Estudio del efecto matriz

En la Tabla 2 se muestran los coeficientes de determinación obtenidos para las curvas ajustadas junto con el valor del error estándar de calibración, la $t_{\text{calculada}}$ obtenido para la prueba de linealidad la cual para todos los casos es mayor a la t_{tabulada} lo que indica que las curvas ajustadas tienen un comportamiento lineal rechazándose la hipótesis nula con un 99% de confianza de que no existe correlación entre x y y .

El efecto matriz se evaluó mediante la comparación estadística de los resultados obtenidos empleando las curvas ajustadas, con los resultados obtenidos empleando la curva acuosa, para tres estándares de diferentes concentraciones (por cada limpiador líquido). La prueba t se realizó con un nivel de significancia del 99%. Los resultados de la comparación se muestran en la Tabla 3. En todos los casos $t_{\text{calculada}}$ es mucho mayor que t_{tabulada} manifestándose una diferencia significativa, rechazando la hipótesis nula que indica que los métodos proporcionan el mismo resultado, lo cual indica la presencia del efecto matriz en la determinación del dodecilbenzeno sulfonato de sodio a través de NIRS para cada uno de los limpiadores líquidos comerciales.

Límite de detección y cuantificación

El método para la determinación del SDBS desarrollado en este trabajo se aplicará para el control de calidad del mismo y verificar que cumpla con las especificaciones establecidas (1,30 – 2,05% de SDBS).

El SDBS es un tensoactivo (lo cual hace que cambien sus propiedades y comportamiento al someterse a concentraciones extremadamente pequeñas), por lo tanto en este estudio no se determinó el límite de detección, sino que se verificó la precisión a una concentración pequeña (10% del valor esperado) con la que se pudiera determinar alteraciones si el limpiador estuviera fuera de especificación.

El coeficiente de variación obtenido en el estudio de la repetibilidad fue de 5,4; 5,3 y 5,5% para cada una de las tres curvas ajustadas, asimismo el porcentaje del coeficiente de variación para el estudio de la precisión intermedia es de 5,4; 5,2 y 5,4% los cuales se encuentran por debajo del coeficiente de variación máximo aceptable (el cual es 5,7) para un método analítico, en función del porcentaje del analito en la muestra, de acuerdo a la teoría de Horwitz^{33,34}.

Adicionalmente, según la bibliografía²³ el límite de cuantificación corresponde a un coeficiente de variación de 10%, el cual no se llega a alcanzar al nivel mínimo de concentración considerado. Estos resultados indican que el método tiene la sensibilidad adecuada para la determinación de SDBS en limpiadores líquidos.

Precisión del método

En la Tabla 4 se observan los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los estándares de limpiadores líquidos estudiados. En todos los casos los coeficientes de variación son menores a 4% y menores a los valores esperados de acuerdo con la teoría de Horwitz³³, por lo que se puede decir que el método tiene una buena repetibilidad.

Se aplicó la prueba F para comparar si existe diferencia significativa entre las desviaciones estándar obtenidas para la repetibilidad con las obtenidas para la precisión intermedia, verificándose que no existe diferencia significativa. Esto parece indicar que el método para determinar SDBS en limpiadores líquidos por NIRS es robusto, es decir, no existen factores externos que alteren de manera importante los resultados de la determinación.

Exactitud del método

En este caso no se dispuso de patrones certificados para evaluar la exactitud del método, sin embargo, se realizó una comparación estadística entre los resultados obtenidos con el método propuesto y los obtenidos mediante el método de referencia, el cual es un método ampliamente utilizado para la determinación de SDBS en limpiadores líquidos. En la Tabla 4 se pueden observar los resultados de $F_{\text{calculada}}$ y $T_{\text{calculada}}$ obtenidos, al comparar las desviaciones estándar y las medias obtenidas por ambos métodos. Estos resultados demuestran que con un 99% de confianza y 6 grados de libertad el valor crítico de T_{tabulada} es mayor que el valor de $T_{\text{calculada}}$ en todos los casos, aceptándose por tanto la hipótesis nula la cual se refiere a que los dos métodos proporcionan el mismo resultado, ya que no se encuentra evidencia de que exista diferencia significativa entre las medias de ambos métodos.

Tabla 2. Coeficientes de determinación obtenidos y prueba de significancia de la correlación lineal que siguen las curvas ajustadas en la determinación de dodecilbenzeno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos comerciales

| Curva para los Limpiadores Líquidos | Coeficiente de Determinación | Error Estándar de Calibración | Grados de Libertad | Prueba T | |
|--|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | | | | T _{calculada} | T _{tabulada} |
| FP-FC-FS-CF-TM-NL-BB | 0,9610 | 0,0802 | 19 | 21,63 | 2,54 |
| FA-FL | 0,9938 | 0,0655 | 4 | 8,07 | 3,75 |
| LC | 0,9994 | 0,0352 | 1 | 40,82 | 31,82 |

Tabla 3: Medias experimentales obtenidas en la determinación de dodecilbenzeno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos durante cinco días a través de la curva acuosa y las curvas ajustadas.

| Limpiador | Concentración de SDBS (%) | | Prueba T | |
|----------------------|---------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| | Curva acuosa | Curva Ajustada | T _{calculada} | T _{tabulada} |
| Bebe | 1,90 ± 0,09 | 1,13 ± 0,09 | 29,24 | 2,68 |
| | 2,41 ± 0,08 | 1,65 ± 0,08 | 33,97 | |
| | 2,9 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 | 25,64 | |
| Flores del Campo | 1,87 ± 0,07 | 1,10 ± 0,07 | 36,83 | 2,68 |
| | 2,35 ± 0,06 | 1,59 ± 0,06 | 47,58 | |
| | 2,7 ± 0,1 | 1,96 ± 0,09 | 28,26 | |
| Toronja Mandarina | 1,82 ± 0,07 | 1,06 ± 0,07 | 36,59 | 2,68 |
| | 2,32 ± 0,04 | 1,55 ± 0,04 | 63,73 | |
| | 2,78 ± 0,08 | 2,02 ± 0,08 | 32,35 | |
| Flores Provenza | 1,82 ± 0,06 | 1,05 ± 0,05 | 49,19 | 2,68 |
| | 2,29 ± 0,08 | 1,52 ± 0,08 | 34,93 | |
| | 2,72 ± 0,07 | 1,96 ± 0,07 | 37,16 | |
| Cítricos y Frutas | 1,85 ± 0,06 | 1,08 ± 0,06 | 47,10 | 2,68 |
| | 2,34 ± 0,06 | 1,57 ± 0,06 | 44,02 | |
| | 2,79 ± 0,07 | 2,03 ± 0,07 | 41,18 | |
| Naranja Limón | 1,68 ± 0,08 | 0,92 ± 0,08 | 35,08 | 2,68 |
| | 2,1 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 | 27,73 | |
| | 2,65 ± 0,09 | 1,89 ± 0,09 | 31,13 | |
| Flores del Sol | 1,72 ± 0,05 | 0,95 ± 0,05 | 56,35 | 2,68 |
| | 2,23 ± 0,04 | 1,47 ± 0,04 | 67,24 | |
| | 2,70 ± 0,09 | 1,93 ± 0,09 | 29,64 | |
| Fresco Aroma | 4,0 ± 0,1 | 1,4 ± 0,10 | 96,21 | 2,68 |
| | 4,40 ± 0,08 | 1,77 ± 0,08 | 117,27 | |
| | 4,73 ± 0,07 | 2,10 ± 0,07 | 133,14 | |
| Fresco Limón | 3,76 ± 0,09 | 1,12 ± 0,09 | 100,50 | 2,68 |
| | 4,3 ± 0,2 | 1,58 ± 0,08 | 62,95 | |
| | 4,71 ± 0,09 | 2,07 ± 0,08 | 109,90 | |
| Lavanda Cítrica | 1,60 ± 0,06 | 1,03 ± 0,06 | 35,62 | 2,68 |
| | 2,08 ± 0,08 | 1,51 ± 0,08 | 24,73 | |
| | 2,49 ± 0,07 | 1,93 ± 0,07 | 29,22 | |

En la Figura 4 se muestra gráficamente que existe mucha similitud entre los resultados obtenidos mediante NIRS y mediante el método de referencia, también se puede observar en dicha figura que los resultados obtenidos mediante NIRS se acercan más a la concentración esperada de SDBS, es decir, el porcentaje de recuperación obtenido mediante este método es mayor

Incertidumbre del método

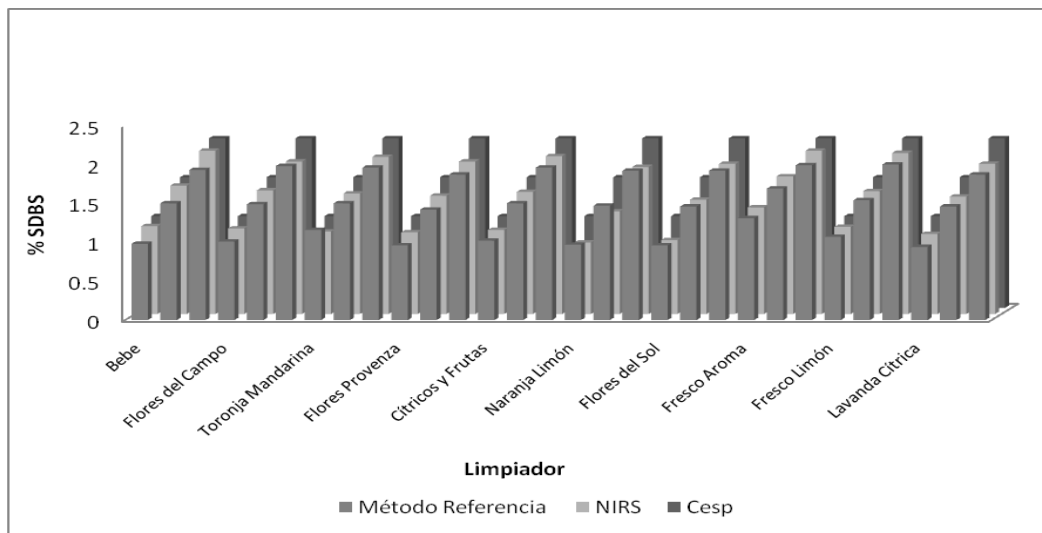
Se calculó la incertidumbre expandida a partir de la incertidumbre combinada y un factor de expansión igual a 2

para un nivel de confianza del 95%³⁵. Por su parte la incertidumbre combinada se obtuvo partiendo del error estándar de la curva de calibración. La incertidumbre requerida se calculó empleando un límite de control de 2,05 y 4 como valor para el factor riesgo, (debido a que el analito que se está determinando le da la funcionalidad al producto la cual causaría pérdidas moderadas y reclamos de clientes)³⁶. La incertidumbre expandida obtenida fue 0,0538; el cual es menor que la incertidumbre requerida (0,1708), lo que indica que se puede aplicar el método propuesto para determinar SDBS en limpiadores líquidos.

Tabla 4: Coeficientes de variación obtenidos para la repetibilidad y precisión intermedia por NIRS y medias experimentales obtenidas en la determinación de dodecilbenceno sulfonato de sodio mediante NIRS y mediante el método de referencia.

| Limpiador | C _{esp} (%) | Repetibilidad (CV)% | Precisión Intermedia (CV)% | NIRS ($\bar{X} \pm s$) % SDBS | Método de referencia ($\bar{X} \pm s$) % SDBS | F cal | T cal ^c |
|-------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------------|---|-------------------|--------------------|
| Bebe | 1,18 | 3,87 | 3,93 | 1,13 ± 0,08 | 0,98 ± 0,02 | 28,7 ^a | 3,13 |
| | 1,68 | 3,67 | 3,71 | 1,65 ± 0,07 | 1,50 ± 0,04 | 4,3 ^a | 3,13 |
| | 2,18 | 3,56 | 3,57 | 2,1 ± 0,1 | 1,93 ± 0,01 | 113 ^a | 2,90 |
| Flores del Campo | 1,18 | 3,90 | 3,94 | 1,10 ± 0,06 | 1,01 ± 0,04 | 2,5 ^a | 2,49 |
| | 1,68 | 3,71 | 3,73 | 1,59 ± 0,05 | 1,49 ± 0,03 | 3,8 ^a | 3,11 |
| | 2,18 | 3,65 | 3,61 | 1,96 ± 0,09 | 1,98 ± 0,01 | 88,6 ^a | 0,29 |
| Toronja Mandarina | 1,18 | 3,92 | 3,97 | 1,06 ± 0,06 | 1,16 ± 0,02 | 8,9 ^a | 2,73 |
| | 1,68 | 3,73 | 3,74 | 1,55 ± 0,03 | 1,50 ± 0,03 | 1,3 ^a | 2,65 |
| | 2,18 | 3,57 | 3,60 | 2,02 ± 0,07 | 1,96 ± 0,01 | 54,5 ^a | 1,25 |
| Flores Provenza | 1,18 | 3,97 | 3,97 | 1,05 ± 0,05 | 0,96 ± 0,04 | 1,7 ^a | 2,92 |
| | 1,68 | 3,78 | 3,75 | 1,52 ± 0,06 | 1,42 ± 0,01 | 35,5 ^a | 2,91 |
| | 2,18 | 3,60 | 3,62 | 1,96 ± 0,05 | 1,87 ± 0,01 | 25,7 ^a | 2,83 |
| Cítricos y Frutas | 1,18 | 3,93 | 3,95 | 1,08 ± 0,03 | 1,02 ± 0,04 | 1,6 ^b | 2,69 |
| | 1,68 | 3,71 | 3,74 | 1,57 ± 0,05 | 1,50 ± 0,02 | 11,4 ^a | 2,54 |
| | 2,18 | 3,57 | 3,60 | 2,03 ± 0,06 | 1,96 ± 0,03 | 3,7 ^a | 1,99 |
| Naranja Limón | 1,18 | 3,96 | 3,97 | 0,92 ± 0,06 | 0,97 ± 0,01 | 33,9 ^a | 1,50 |
| | 1,68 | 3,79 | 3,84 | 1,32 ± 0,08 | 1,47 ± 0,02 | 11,3 ^a | 2,99 |
| | 2,18 | 3,61 | 3,63 | 1,89 ± 0,08 | 1,92 ± 0,01 | 64,4 ^a | 0,61 |
| Flores del Sol | 1,18 | 3,95 | 3,97 | 0,95 ± 0,02 | 0,96 ± 0,01 | 4,8 ^a | 0,38 |
| | 1,68 | 3,77 | 3,78 | 1,47 ± 0,03 | 1,46 ± 0,01 | 7,4 ^a | 0,41 |
| | 2,18 | 3,60 | 3,62 | 1,93 ± 0,08 | 1,92 ± 0,01 | 68,9 ^a | 0,25 |
| Fresco Aroma | 1,18 | 3,76 | 3,81 | 1,37 ± 0,08 | 1,31 ± 0,02 | 16,8 ^a | 1,21 |
| | 1,68 | 3,65 | 3,67 | 1,77 ± 0,06 | 1,69 ± 0,03 | 4,1 ^a | 1,96 |
| | 2,18 | 3,56 | 3,58 | 2,10 ± 0,06 | 1,99 ± 0,02 | 8,8 ^a | 2,92 |
| Fresco Limón | 1,18 | 3,87 | 3,93 | 1,12 ± 0,08 | 1,07 ± 0,03 | 6,4 ^a | 1,13 |
| | 1,68 | 3,71 | 3,74 | 1,58 ± 0,07 | 1,54 ± 0,02 | 19,3 ^a | 0,95 |
| | 2,18 | 3,57 | 3,58 | 2,07 ± 0,05 | 2,00 ± 0,03 | 3,8 ^a | 2,26 |
| Lavanda Cítrica | 1,18 | 3,94 | 3,98 | 1,03 ± 0,05 | 0,94 ± 0,04 | 1,2 ^a | 2,91 |
| | 1,68 | 3,77 | 3,76 | 1,51 ± 0,07 | 1,46 ± 0,04 | 1,8 ^a | 1,21 |
| | 2,18 | 3,59 | 3,62 | 1,93 ± 0,06 | 1,87 ± 0,02 | 10,3 ^a | 1,50 |

C_{esp}: Concentración de SDBS esperada; ^aEl valor de F teórico es 899; ^b el valor de F teórico es 16; ^cel valor de t teórico es 3,71



C_{esp}: Concentración de SDBS esperada

Figura 4: Comparación de la concentración de SDBS obtenida para los diferentes limpiadores líquidos mediante el método de referencia, método propuesto (NIRS) y concentración esperada

Conclusiones

Se demostró la presencia de efecto matriz en la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos comerciales, a través de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano. Para corregir el efecto matriz es necesario ajustar la curva de calibración acuosa con estándares de los diferentes limpiadores líquidos estudiados, lo cual significa que no se puede aplicar una sola curva para la determinación de todos los limpiadores sino que se requiere agruparlos de acuerdo a su composición y rango de especificación. También se comprobó la existencia de interferencias espectrales, por lo que es necesario aplicar el método de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) y segunda derivada para la construcción de la curva de calibración en la determinación de SDBS mediante NIRS.

Los coeficientes de variación obtenidos garantizan la adecuada determinación del dodecibenceno sulfonato de sodio en los limpiadores líquidos por el método NIRS, debido a que los valores se encuentran muy por debajo de los valores mínimos de concentración del SDBS en las muestras de acuerdo a las especificaciones de calidad (1.30 – 2.05% de SDBS).

En el estudio de veracidad del método se confirmó, con un 99% de confianza, que no existe diferencia significativa entre los resultados arrojados por el método de referencia (titulación manual) y por el método NIRS, para la determinación de la concentración de dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos. También se corroboró que el método para determinar dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos por espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano presenta una incertidumbre adecuada a los requerimientos, por lo que se concluye que el método NIRS es aplicable para la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio en detergentes líquidos.

Referencias

1. B Liebmann, A Friedl, K Varmuza. Quantitative Analysis by Near-Infrared Spectroscopy of Compounds Relevant in Bioethanol Production. Poster Presentation: 11th Scandinavian Symposium on Chemometrics, SSC11, 8th- 11th June, Loen/Stryn, Norway (2009).
2. P Felizardo, P Baptista. M Sousa, J Menezes. J Neiva. Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, **15(2)**, 97–105 (2007).
3. K Nikolich, C Sergides, A Pittas, The application of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the quantitative analysis of hydrocortisone in primary materials. **J. Serb. Chem. Soc.**, **66 (3)**, 189-198 (2001).
4. M Blanco, J Coello, H Iturriaga, S MasPOCH, C de la Pezuela. Effect of Data Preprocessing Methods in Near-Infrared

Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Determination of the Active Compound in a Pharmaceutical Preparation. **Applied. Spectroscopy**, **51(2)**, 240-246 (1997).

5. H Juliani, J Kapteyn, D Jones, A Koroch, M Wang, D Charles, J Simon. Application of Near-infrared Spectroscopy in Quality Control and Determination of Adulteration of African Essential Oils. **Phytochemical Analysis**, **17**, 121–128 (2006).
6. T Woodcock, G Downey, C O'Donnell. Review: Better quality food and beverages: the role of near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, **16(1)**, 1-29 (2008).
7. H Mark, J Workman. *Statistics in Spectroscopy* 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, (2003).
8. J Koljonen, T Nordling, J Alander. A review of genetic algorithms in near infrared spectroscopy and chemometrics past and future. **Journal of Infrared Spectroscopy**, **16(3)**, 189-197 (2008).
9. D Cozzolino, W Cynkar, N Shah, R Damberg, P Smith. A brief introduction to multivariate methods in grape and wine analysis. **International Journal of Wine Research**, **1**, 123-130 (2009).
10. M Gishen, R Damberg, D Cozzolino. Grape and wine analysis-enhancing the power of spectroscopy with chemometrics. A review of some applications in the Australian wine industry. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, **11**, 296-305 (2005).
11. F Barton. Theory and principles of near infrared spectroscopy. **Spectroscopy Europe**, **14(1)**, 12-18 (2002).
12. M Fuller, G Ritter, C Draper. Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Algorithm Implementation. **Applied Spectroscopy**, **42(I)**, 217-227 (1988).
13. M Fuller, G Ritter, C Draper. Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Application to Detergent. **Analysis**, **42(II)**, 228-236 (1988).
14. P López. NIR Validation, Steps for standards preparation & Method Validation. Analytical Sciences, Oral Care. Artículo de Colgate-Palmolive C.A. No publicado. Noviembre (2007).
15. Ingredient Safety Information - Phys-chem, Environmental Hazard and Fate data. Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS). (http://www.scienceinthebox.com/en_UK/glossary/linalkylsulpen.html). Fecha de consulta 06/06/2011
16. IUCLIC The International Uniform Chemical Information Database. **SIAM**, **20**, 19-21 (2005).
17. Guidance for Industry validation of analytical procedures: Definition and terminology. Final guidance, U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Veterinary Medicine JULY (1999).
18. Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico, Centro Nacional de Metrología (CENAM) Entidad Mexicana de Acreditación, a.c., (ema). México abril (2008).
19. P Alvarez, A Rosso. Criterios de Validación en métodos analíticos instrumentales para industria farmacéutica. 4^o

- Jornadas de Desarrollo e Innovación. Centro de Investigación y Desarrollo en Química y Petroquímica (CEQUIPE). Argentina (2002).
20. Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products. Australia (2004).
21. COVENIN 1426-95. Detergentes sintéticos para uso doméstico. Determinación del tensioactivo aniónico. Fondonorma. Caracas. Venezuela (1995).
22. Norma Técnica Colombiana NTC 2123. Tensioactivos aniónicos para fabricación de productos cosméticos. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). Bogotá. Colombia (2006).
23. T Volker, D Schatzleinie, D Mercurio. Limits of Detection in Spectroscopy. **Tutorial**, **18(12)**, 112-114 (2003).
24. J Miller, J Miller. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4^{ta} ed. Madrid: Prentice Hall (2002).
25. J Ferré. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo. Universidad Rovira i Virgili. Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Tarragona (2004).
26. M Escobedo, J Salas. Mahalanobis y las aplicaciones de su distancia estadística. **CULCyT/Estadística**, **5(27)**, 13-20 (2008).
27. Manual Visión. Versión 2.30. Tidestone Technologies (2000).
28. S Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante aplicación a la industria petroquímica. Tarragona: Universitat Rovira I Virgili (2002).
29. H Wold, Soft Modelling by Latent Variables; the Non-Linear Iterative Partial Least Squares Approach, en Perspectives in Probability and Statistics. London: Academic Press (1975).
30. R Barnes, M Dhanoa, S Lister. Correction of the description of Standard Normal Variate (SNV) and De-Trend(DT) transformations in Practical Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis-2nd Edition. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, **1(3)**, 185-186 (1993).
31. P Saboya. Análisis de control de preparados farmacéuticos mediante espectroscopia en el infrarrojo próximo. España: Universitat autónoma de Barcelona (2003).
32. I González-Pérez, A Quintana-Cantillo. Linealidad, algo más que r^2 : un ejemplo práctico. CENIC **Ciencias Biológicas**. **37(2)**, 87-92 (2006).
33. W Horwitz, L Kamps, R Boyer. Quality assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents. **J. Assoc. Off Anal. Chem.**, **63(6)**, 1344-1354 (1980).
34. C Rivera, M Rodríguez. Uso de la Ecuación de Horwitz en Laboratorios de Ensayos NMX-EC-17025-IMNC-2006. Simposio de Metrología (2010).
35. S Ellison, M Rosslein, A Williams. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM/ CITAC Guide CG 4. 2nd Edition (2000).
36. www.metas.com.mx. Evaluación de Consistencia Metrológica. **La Guía MetAs**. **02(10)**, 1-4 (2002).