

APLICACIÓN DE HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS MULTIVARIADO EN LA ADAPTACIÓN Y DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO COLORIMÉTRICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO Y FOSFORO EN AGUAS TRATADAS

Federico A. O. Rasse-Suriani,¹ Sofía Mosqueira,¹ Eliana Berardozi,² Fernando S. García Einschlag¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Diag. 113 y 64, La Plata (1900), Argentina.

² Centro Interdisciplinario de Investigaciones Aplicadas al Agua y al Ambiente, Diag. 113 y 64, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: federasse@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

La contaminación por arsénico en las aguas subterráneas de la región chaco-pampeana representa una seria amenaza para la salud pública. Para abordar este problema, se ha desarrollado una planta de tratamiento de agua en la localidad de Pipinas, basada en el empleo de "Hierro Cero-Valente" (ZVI) como tecnología de remediación. Sin embargo, el monitoreo efectivo de este proceso requiere de métodos analíticos robustos y eficientes que puedan llevarse a cabo en forma rutinaria y con bajo costo.

El método colorimétrico del azul de molibdeno (MBT), comúnmente empleado para determinar arsénico, posee las características requeridas para el monitoreo pero se ve interferido por la presencia de fosfatos. En el presente estudio evaluamos los alcances de la combinación del método MBT con técnicas quimiométricas como estrategia para superar estas limitaciones y permitir la cuantificación simultánea de arsénico y fosfato en las muestras de agua. Se aplicaron y compararon dos técnicas multivariadas, la resolución de curvas por mínimos cuadrados alternos (MCR-ALS) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).

Materiales y métodos

•Método colorimétrico (MBT): A triplicados de 30,00 ml de muestra patrón ([As] y [PO₄³⁻] entre 0 y 200 ppb) se le añadieron 0,75 ml de solución de ácido ascórbico 10% y 1,50 ml de solución complejante (molibdato de amonio 13%, antimonil-tartrato de potasio 0,35% y ácido sulfúrico 9M, relación 1:1:3). Se incubó la reacción en baño de agua a 30°C durante 60 minutos.

•Espectroscopia: Los espectros de absorción electrónica se registraron a temperatura ambiente y empleando un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 60 (Agilent). Todas las mediciones se realizaron en celda de cuarzo de 10 cm de longitud, entre 400 y 925 nm con un intervalo de 1 nm (es decir, 526 longitudes de onda por cada espectro).

•Conjunto de datos: Se realizaron cinco grupos independientes de determinaciones. Los espectros registrados (vectores fila de 1 x 526) se apilaron verticalmente en matrices para cada grupo de datos, con las que se construyó la matriz aumentada de datos (D(176x526)).

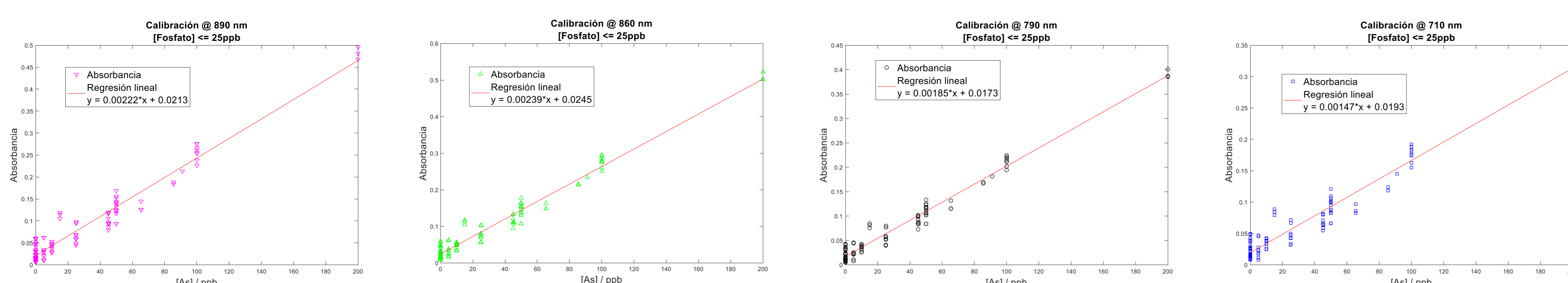
•Análisis univariado: Se analizaron las absorbancias a 4 longitudes de onda características (710, 790, 860 y 890 nm), con distintos niveles de [PO₄³⁻] como interferente, en función de la [As] de las muestras muestra patrón.

•Análisis multivariado MCR-ALS: Se basa en la aplicación en forma iterativa de la ecuación $D = C \times S^T + E$, siendo D(n x m) la matriz de datos experimentales, C(n x f) la matriz con los perfiles de concentración, S^T(f x m) la matriz conteniendo los perfiles espectrales, y E(n x m) la matriz que contiene la porción de los datos no explicada por el modelo. Los escalares n, m y f representan los respectivos índices asociados a las muestras (n:176), las longitudes de onda registradas (m:526) y las especies independientes que contribuyen a las señales observadas. Mediante la descomposición por valores singulares (SVD) y el enfoque SIMPLISMA (análisis de mezclas de auto-modelado interactivo) se determinó el número de óptimo de especies para la resolución (f:3) y se obtuvieron estimaciones iniciales de los espectros individuales (S^T_{ini}), respectivamente. Además, durante el proceso iterativo, con el fin de descartar aquellas soluciones matemáticas carentes de sentido fisicoquímico, se aplicaron tanto restricciones de no-negatividad para C y S^T como la condición de selectividad para aquellas soluciones de calibración en las que la concentración de alguna especie fuera cero.

•Análisis multivariado PLSR: Es una técnica estadística multivariante que utiliza la regresión por cuadrados mínimos parciales para predecir un conjunto de respuestas (Y), es decir, las concentraciones de As y P en este estudio, a partir de un conjunto de predictores (X). Es particularmente útil cuando el número de características asociadas a cada muestra es considerablemente alto, por ejemplo para el análisis de datos espectroscópicos. Los modelos PLSR consisten en generar nuevas coordenadas, conocidas como variables latentes, de modo que permitan maximizar la covarianza cruzada entre la matriz de los predictores (X(176 x 526)) y la matriz de las respuestas (Y(176 x 2)).

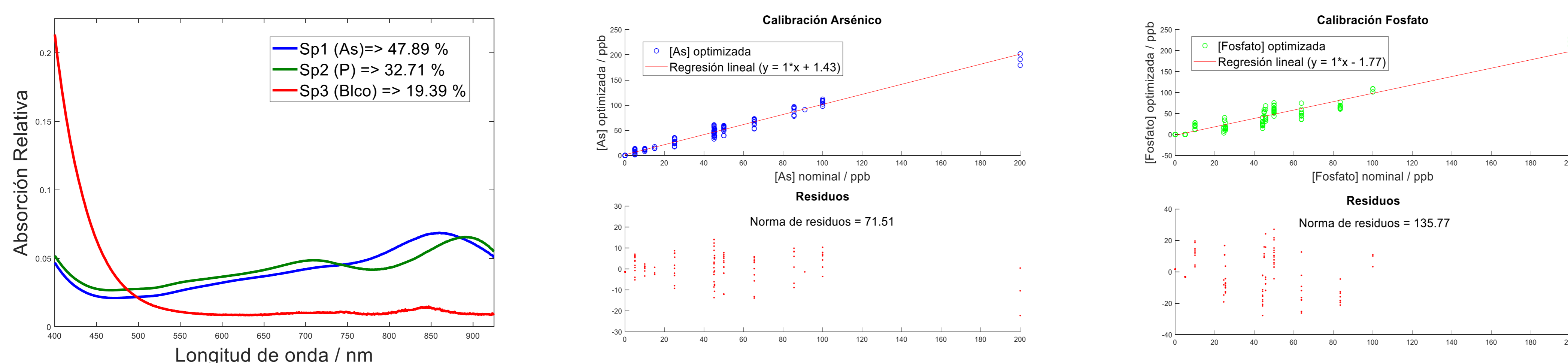
Resultados

➤ Análisis univariado. **Izquierda:** Curvas de calibración de Arsénico obtenidas en presencia de [PO₄³⁻] ≤ 25 ppb. **Derecha:** Efecto de la interferencia ([PO₄³⁻]_{Max})



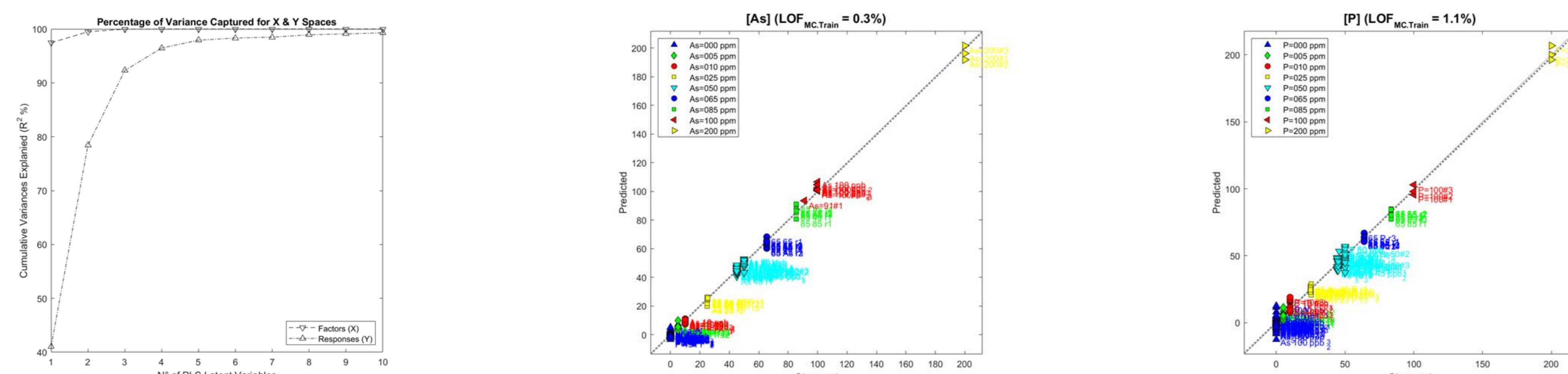
| [Fosfato] / ppb | Normas de los residuos del ajuste lineal | | | |
|-----------------|------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Interferencia | λ = 890 nm | λ = 860 nm | λ = 790 nm | λ = 710 nm |
| ≤ 75 | 0,581 | 0,518 | 0,367 | 0,424 |
| 50 | 0,533 | 0,475 | 0,335 | 0,390 |
| 25 | 0,219 | 0,190 | 0,137 | 0,166 |
| 10 | 0,186 | 0,159 | 0,116 | 0,143 |
| 5 | 0,151 | 0,130 | 0,095 | 0,119 |

➤ Análisis MCR-ALS de D con n_{Sp}=3. **Izquierda:** Contribuciones Espectrales (LOF_{Abs}: 5,47%). **Centro:** Calibración As y PO₄³⁻. **Derecha:** LOF% para [As] y [PO₄³⁻] por grupo.



| Grupo de ensayos independientes (nro. de muestras) | Falta de ajuste porcentual (Group-LOF%) | |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
| | Arsénico | Fosfato |
| 1 (n:87) | 15,3 | 30,5 |
| 2 (n:24) | 10,5 | 35,7 |
| 3 (n:17) | 10,2 | 42,8 |
| 4 (n:30) | 7,58 | 12,9 |
| 5 (n:18) | 11,4 | 10,9 |
| D (n:176) | 11,6 | 23,6 |

➤ Análisis PLSR de D. **Izquierda:** Varianza Explicada vs n_{LV}. **Centro:** Gráficas de correlación. **Derecha:** LOF% para [As] y [PO₄³⁻] con diferentes grupos de entrenamiento.



| Grupo de ensayos independientes (nro. de muestras) | Falta de ajuste porcentual (Group-LOF%) | |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
| | Arsénico | Fosfato |
| 1 (n:87) | 5,17 | 6,84 |
| 2 (n:24) | 4,41 | 16,3 |
| 3 (n:17) | 3,81 | 25,0 |
| 4 (n:30) | 3,54 | 5,09 |
| 5 (n:18) | 7,59 | 19,4 |
| D (n:176) | 4,50 | 8,37 |

Conclusiones

Los resultados presentados confirman que la combinación del método colorimétrico MBT con herramientas para análisis multivariado, representa una estrategia sencilla, asequible y confiable para el monitoreo de los niveles de arsénico. La aplicación de las técnicas MCR-ALS y PLSR ha permitido superar las limitaciones que tiene el análisis univariado tradicional en presencia de altos niveles del interferente (PO₄³⁻). El algoritmo MCR-ALS ofrece una resolución espectral con sentido fisicoquímico y produce buenos resultados para el analito de mayor interés (As), pero resulta bastante sensible al error experimental y a la presencia de interferencias. Por otra parte, aunque no proporciona espectros individuales, el algoritmo PLSR es sencillo de implementar y generalmente permite estimar de manera mucho más robusta tanto los niveles de As como de PO₄³⁻.