

La teoría de la información aplicada al análisis cualitativo de identificación

Ana Lorena Alvarado Gámez¹
Rigoberto Blanco Sáenz²

Palabras clave

Información, análisis cualitativo, entropía, divergencia, selectividad, voltamperotría, plasma.

Resumen

Se aplicó la teoría de la información al análisis cualitativo con el fin de determinar la selectividad de tres metodologías analíticas aplicadas al análisis de elementos traza en aguas y material foliar, a saber: Pb y Cd por Voltamperometría de Despojo Anódico con Pulso Diferencial (DPASV), Al y Mn por Espectrometría de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y la Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), para la determinación de 18 elementos: Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, V y Zn

en muestras de helecho y en agua potable. Se aplicó el criterio de Liteanu y Rica de matrices condicionales para determinar la selectividad de la técnica DPASV para Pb y Cd en agua potable, resultando esta una técnica parcialmente selectiva, pues entre ambas señales existe un grado de traslapeo entre picos. Las otras dos técnicas con plasma en los análisis realizados son selectivas pues los picos utilizados en ICP-AES para Al y Mn no presentan ningún tipo de traslapeo y para ICP-MS se aplicaron las correcciones pertinentes en las señales que presentaron interferencia, por lo que tampoco se da traslapeo de señales entre los elementos de interés.

Introducción

La teoría de la información es una rama de la teoría de probabilidades, con un potencial muy extenso de aplicaciones en

1 Centro de Electroquímica y Energía Química, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, correo electrónico: agamez@cariari.ucr.ac.cr

2 Caja Costarricense de Seguro Social, CCSS. Investigador del Centro de Electroquímica y Energía Química, CELEQ. Profesor Catedrático de la Escuela de Química, UCR, tel. 207-4714 y 207-3375 y of 207-4758, correo electrónico: ginaro@racsa.co.cr

los sistemas de comunicación. Al igual que otras ramas de la Matemática, la teoría de la información tiene un origen físico. Una definición de información en un sentido estadístico fue introducida por R. A. Fisher en 1925, en su trabajo sobre la teoría de la estimación. Su medida de la cantidad de información proporcionada por datos provenientes de un parámetro desconocido es muy conocida por los estadísticos. Esta medida es la primera aplicación de la información en la estadística matemática. Hartley definió en 1928 una medida de información como el logaritmo del número posible de secuencias de símbolo para el uso en ingeniería de la comunicación. Sus propiedades son parte fundamental de la teoría estadística de la estimación. Fue desarrollada por científicos de la comunicación quienes estudiaron la estructura estadística de los equipos de comunicación eléctrica¹.

Las bases fundamentales de la teoría de la información fueron dadas por Shannon y Wiener¹⁻⁵ en forma independiente a través de dos contribuciones a la teoría de la Matemática de las comunicaciones en 1948 y 1949 respectivamente, quienes propusieron que en la comunicación se tiene una señal escogida de una clase específica, la cual es transmitida a través de

un canal, pero la salida de ese canal no está determinada por la entrada. En su lugar ese canal está descrito estadísticamente, dándole una distribución de probabilidad sobre un grupo de posibles productos o salidas para cada entrada posible, lo cual es perfectamente aplicable en el caso de la entrada y salida de información en el análisis químico cualitativo y cuantitativo. Sus investigaciones fueron seguidas por gran cantidad de otras investigaciones que reportaban posibles aplicaciones de la recién originada teoría, a un amplio espectro de áreas de investigación tales como Matemática pura, radio, televisión, radares, Psicología, Semántica, Economía, Química y Biología, entre otras. Ya en 1960 esta era una teoría matemática bien establecida. Desde esa época se ha mencionado la aplicación en los diferentes campos mencionados incluyendo el uso de la teoría de la información en la Química Analítica^{1,4,6,7}. El objetivo de esta nueva técnica en el análisis químico es aumentar la calidad del desempeño del sistema analítico y de los métodos de procesamiento y evaluación de resultados.

Se podría comparar el proceso analítico con los principios generales del proceso de información, tal como se presenta en el esquema de la Figura N.º 1.

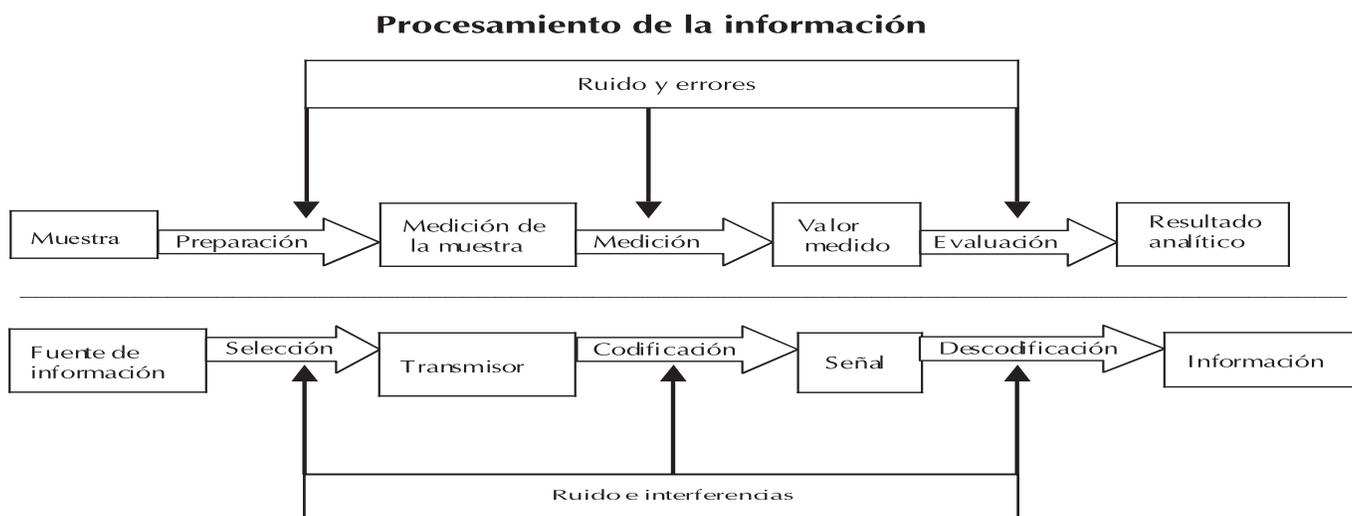


Figura N.º 1. Comparación de un sistema analítico con los principios generales del procesamiento de la información.²

La meta de un proceso analítico es adquirir información química, de manera que la cantidad de información, según Shannon³, es la medida más adecuada para la evaluación de un proceso analítico. El procedimiento de evaluación de la cantidad de información en el proceso analítico, así como el uso de esta cantidad como criterio para resolver muchos problemas analíticos, es fundamental en esta investigación.

Aplicaciones de la teoría de la información

La importancia actual de medidas y relaciones de la teoría de la información debe verse en su uso para evaluar y optimizar métodos y procedimientos analíticos. Esta teoría permite juzgar métodos de análisis cuantitativos y evaluar mejor y más objetivamente métodos de determinación de estructuras, de identificación y cualitativos.

Hay una serie de términos como la incertidumbre o la cantidad de información que depende, directa o indirectamente, de aspectos del desempeño del método de análisis por evaluar, tales como la selectividad, la especificidad de la determinación, la sensibilidad, la precisión y la exactitud. En el caso de análisis de trazas, se debe incluir además el límite de detección.

Otros aspectos que se emplean para evaluar metodologías de análisis, son el costo de la información o la rentabilidad de esa información, por lo que el tiempo y aspectos económicos se pueden utilizar en las decisiones que se tomen.

Como la medida de la cantidad de información es una cantidad universal, es posible comparar varios tipos de análisis tales como métodos cualitativos, estructurales y cuantitativos, sin considerar la esencia del método y la naturaleza de los resultados como los datos cuantitativos o las observaciones cualitativas.

Cantidad de información y otros parámetros

Las incertidumbres antes y después de un análisis y la diferencia entre ellas juega un papel importante para poder medir la información. El término **entropía H**, introducido por Shannon^{2,3,6,8,9} en la teoría de la comunicación, es una medida de la incertidumbre. Si la medida de la entropía es cero, significa que hay certidumbre completa, y es máxima en el caso de igual probabilidad de todas las n posibles, a un valor fijo de n. La incertidumbre antes de la determinación de una entidad química está dada por H(P(X)):

$$H(P(X)) = -\sum_{i=1}^n P(X_i) \log_2 P(X_i) \quad (1)$$

P(X_i) es la probabilidad de la identidad X_i^{8,9,10}. La incertidumbre relacionada con la concentración o la intensidad de la señal de un analito en la muestra analizada antes del análisis es:

$$H(P) = \int_{x_1}^{x_2} p(x) \ln p(x) dx \quad (2)$$

p(x) > 0 es la densidad de probabilidad que expresa la preinformación en el intervalo {x₁, x₂} en el cual puede estar contenida la concentración del analito. La base del logaritmo determina las unidades en las cuales se expresa la incertidumbre. El uso del logaritmo binario o logaritmo en base 2, log₂ y las unidades correspondientes, bits, son importantes cuando se da una discriminación alternativa ya sea en análisis cualitativo o análisis estructural. También se puede utilizar el logaritmo natural y las unidades correspondientes son los nits.

El término preinformación se utiliza para la información conocida *a priori* antes del análisis, e implica por ejemplo la especificación del problema analítico por medio de un número de valores posibles, por ejemplo de identificación, de estructura o de concentración, junto con las probabilidades pertinentes *a priori*,

en un caso discreto o con una densidad de probabilidad en un caso continuo.^{10,11} Esta se puede obtener de la experiencia o de análisis preliminares, etc. Si no se establecen probabilidades *a priori* no es posible cuantificar algunas medidas en la teoría de la información.

Selectividad

La selectividad es una propiedad muy importante en el análisis de multicomponentes. Hay muchas definiciones sobre selectividad; por ejemplo; Kaiser⁶; al discutir sobre los métodos analíticos utilizados para determinaciones simultáneas de varios componentes, definió un procedimiento analítico como completamente selectivo si permite que los componentes de una muestra se puedan determinar en forma independiente.

Eckschlager demostró¹² que la selectividad debe considerarse como una propiedad continua. En la práctica se hace la diferencia entre selectividades satisfactorias y no satisfactorias, pero es preferible hacer la diferencia entre los casos en que la selectividad es lo suficientemente alta como para no afectar la exactitud de los resultados y los casos donde la no selectividad es tan apreciable que debe tomarse en cuenta el traslape de las señales durante el manejo de resultados.^{2,12}

Como aplicación general de la selectividad, se puede establecer una cuantificación de esta basada en una cantidad similar a la entropía. Para la medición de una señal en posición z_j esta cantidad es:

$$H(a_j) = - \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \log a_{ij} \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} = 1, j = \text{constante}$$

Si se trata de análisis cualitativo entonces $a_{ij} = P(A_i / z_j)$ para j constante.

En el caso de análisis cuantitativo $a_{ij} = S_{ij} / \sum_{j=1}^n S_{ij}$ para j constante.

El valor a_{ij} adquiere valores en el intervalo de $\langle 0,1 \rangle$ que son elementos de la matriz $A = (a_{ij})$ de dimensión $n \times k$ ($k \geq n$). Cuando un componente no puede detectarse o determinarse por una señal en posición z_j , se tiene que $a_{ij} = 0$ y $-\log_2 a_{ij} = 0$

Para todo el procedimiento analítico se tiene la cantidad de entropía $H(a_{ij})$:

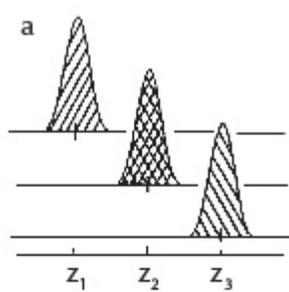
$$H(a_{ij}) = - \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \log a_{ij} \quad (4)$$

Para obtener este valor, es necesario una matriz tipo $A = (a_{ij})$. Cuando un procedimiento es perfectamente selectivo, (figura 2.a) el valor de $H(a_{ij}) = 0$ pues no hay señales que se traslapen, la matriz es cuadrada tipo $n = k$. Para la matriz diagonal, donde $a_{ii} > 0$ y $a_{ij} = 0$ para $i \neq j$. Para casos de menor selectividad en que al menos dos señales se traslapan, $0 < H(a_{ij}) \leq k \log_n (n \leq k)$, figura 2.b.^{2,12}

Cuando el procedimiento no es selectivo, como en la figura 2.c, es necesario realizar una secuencia de señales analíticas (espectros, cromatogramas, etc.) permitiendo que se dé el traslape con el fin de separar las señales interferentes, por medio de algún cálculo matemático. Estos métodos matemáticos de resolución van acompañados de un aumento en el ruido. Conforme la desviación estándar σ_y aumenta, también lo hace la incertidumbre *a posteriori* de las determinaciones individuales. La cantidad de información obtenida por el análisis de multicomponentes a menudo aumenta por el mejoramiento en la resolución. La ecuación (4) es una ecuación universal para análisis cualitativo, de identificación y cuantificación, por regresión del componente principal, (PCR) o mínimos cuadrados parciales (PLS). La selectividad se evalúa por medio del determinante de la matriz, donde

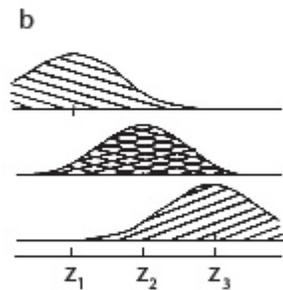
$$S = |\det A| \quad (5)$$

Conforme S aumenta en la ecuación (5), es mejor la sensibilidad y la determinación de los n analitos es más precisa. Esta



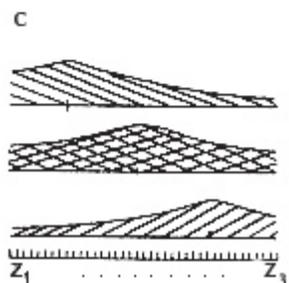
$$\begin{matrix}
 i & Z_1 & Z_2 & Z_3 \\
 1 & \left(\begin{matrix} a_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & a_{22} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & a_{33} \end{matrix} \right) \\
 2 & & & \\
 3 & & &
 \end{matrix}$$

H=0



$$\begin{matrix}
 i & Z_1 & Z_2 & Z_3 \\
 1 & \left(\begin{matrix} a_{11} & a_{12} & \mathbf{0} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ \mathbf{0} & a_{32} & a_{33} \end{matrix} \right) \\
 2 & & & \\
 3 & & &
 \end{matrix}$$

$0 < H < n \log n, k = n$



$$\begin{matrix}
 i & Z_1 & Z_2 & Z_3 & \dots & Z_{k-1} & Z_k \\
 1 & \left(\begin{matrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1k-1} & a_{1k} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2k-1} & a_{2k} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots & a_{3k-1} & a_{3k} \end{matrix} \right) \\
 2 & & & & & & \\
 3 & & & & & &
 \end{matrix}$$

$0 < H < k \log n, k > n$

Fuente: 2.

Figura N.º 2. Entropías para diferentes tipos de señales analíticas y varias matrices, $A = (a_{ij})$. a) métodos perfectamente selectivo, b) método parcialmente selectivo, c) método no selectivo.

manera de calcular la selectividad se ha aplicado en cromatografía y espectrofotometría.^{2, 13,14}

El análisis cualitativo y la identificación de los componentes requieren de una evaluación teórica de la información que ellos proporcionan, ya que el análisis estadístico es menos útil en estos que en el análisis cuantitativo. En la literatura se mencionan algunos casos de escogencia de picos y señales en diferentes técnicas analíticas, utilizando la teoría de la información.^{7,15,16,17}

Para la identificación y la detección en un proceso analítico, existen, *a priori*, una serie de eventos analíticos denominados

\mathbf{X} ($\mathbf{X} = x_1, x_2, \dots, x_n$) que son eventos discretos y que se caracterizan por tener una distribución de probabilidad de la forma:

$$P(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} x_1, & x_2, \dots & x_i, \dots & x_n \\ p(x_1), & p(x_2), \dots & p(x_i), \dots & p(x_n) \end{pmatrix}$$

Relacionado con este grupo de eventos de \mathbf{X} , existe un grupo de eventos denominados \mathbf{Y} ($\mathbf{Y} = y_1, y_2, \dots, y_j, \dots, y_m$) que se relacionan con la señal analítica. Esta otra serie de eventos tiene una distribución de probabilidad de la forma siguiente:

$$P(X) = \begin{pmatrix} y_1, & y_2, \dots & y_j, \dots & y_m \\ p(y_1), & p(y_2), \dots, p(y_j), \dots, p(y_m) \end{pmatrix}$$

De manera que cada evento y_j se origina por una serie de eventos x_i . Los eventos x en este caso que se analiza son los elementos por identificar y los eventos y la posición de las señales en voltios o potencial a los que aparecen los picos por identificar.^{6,18}

Hay una serie de probabilidades que se dan en torno a las series de eventos X y Y . Por ejemplo, la probabilidad $p(x_i)$ es la probabilidad del evento x_i del set X . Cuando se tienen dos elementos probables como Pb y Cd en un ámbito de potenciales entre $-0,800V$ y $-0,200V$ entonces $p(x_1) = 0,5$ para Cd y $p(x_2) = 0,5$ para Pb. La probabilidad condicional $p(y_j / x_i)$ es aquella en que y_j ocurre en la salida cuando el evento x_i ocurra en la entrada. Esta probabilidad se calculó según Liteanu y Rica con la ecuación (6).^{18,19}

$$p(y_j / x_i) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{y-\sigma}^{y+\sigma} \exp \left[- (y - \mu)^2 / 2\sigma^2 \right] dx \quad (6)$$

Cuadro N.º 1

Símbolos utilizados para la aplicación de la teoría de la información

Identidades y señales

$x_i, 1 = 1, 2, \dots, n$	Identidades posibles de los elementos a priori
X	Identidad del elemento desconocido
$y_j, j = 1, 2, \dots, m$	Posibles señales
Y_j	Señal medida
Probabilidades	
$p(X_i)$	Probabilidad a priori siendo X_i la identidad desconocida
$p(X_i/Y_j)$	Probabilidad <i>a posteriori</i> de X_i de identidad desconocida
$p(Y_j)$	Probabilidad de medición de una señal Y_j
$p(Y_j/X_i)$	Probabilidad de medición de una señal Y_j cuando se analiza el elemento X_i

Fuente: 19.

Metodología

Para determinar la aplicabilidad de la Teoría de la Información en la evaluación y comparación de métodos analíticos, es conveniente aplicar algunos criterios a datos reales provenientes de metodologías desarrolladas aplicadas al análisis de muestras reales. Para llevar a cabo este trabajo se utilizaron datos y resultados provenientes de tres metodologías diferentes desarrolladas y validadas en el CELEQ, con el fin de aplicarlas al análisis de metales traza en muestras de agua y

muestras foliares. Dichas metodologías son la Voltamperometría de Despojo Anódico con Pulso Diferencial DPASV, para el análisis de Pb y Cd en agua potable,²⁰ la Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente ICP-AES²¹ para la determinación de Al y Mn, y la Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente ICP-MS, para la determinación de 18 elementos, a saber: Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, V y Zn en muestras de hehecho y en agua potable.²² El objetivo fue evaluarlas en varios

aspectos cuantitativos y cualitativos, inclusive en su selectividad y hacer una comparación entre ellas.

Discusión y resultados

Aplicación al análisis cualitativo de Pb y Cd por DPASV

En el caso de la identificación y el análisis cualitativo por técnicas eléctricas como lo es la Voltamperometría de Despojo con Pulso Diferencial, la entrada hacia el sistema analítico está dado por una serie de identidades cualitativamente distintas i ($i=1,2,\dots,n_0$), que se encuentran presentes en la muestra por analizar en concentraciones x_i ; a la salida se tiene una serie de señales en diferentes posiciones z_j , ($z_j=1,2,\dots,m$; $m \geq n$), donde n es el número de componentes que se pueden analizar simultáneamente. En la voltamperometría de despojo, la señal que se obtiene para cada elemento corresponde a un potencial de pico en unidades de voltios, que es característico de cada elemento, dependiendo del electrodo de trabajo, del electrolito soporte utilizado y del electrolito del electrodo de referencia.

En la metodología desarrollada por Arroyo y colaboradores¹⁴ para la determinación de Pb y Cd en agua potable, se realizó un

barrido de potencial anódico entre -0,800 V y -0,200 V, zona en la que solamente aparecen picos cercanos a -0,600V para Cd, y a -0,400V para Pb.

Como las señales que se obtienen por esta técnica siguen una distribución normal, es necesario determinar el área bajo la curva. Para el cálculo del área se utilizó un programa para calcular integrales definidas de P.W. Atkins. Physical Chemistry 6.0, CD-ROM. El valor de σ se determinó con el promedio del ancho de veinte picos de polarogramas correspondientes a determinaciones de Pb y Cd en agua potable, considerando dicho ancho como 6σ . Así σ para Cd corresponde a 0,051 V y para Pb 0,045 V. Los valores de μ para Cd y Pb se determinaron con los promedios de los potenciales de los máximos de corriente de 43 picos de cada elemento correspondientes a estudios de recuperación. Dichos potenciales fueron -0,602V y -0,402 V respectivamente. Los valores de y oscilaron entre -0,800V y -0,200 V con intervalos de 50 mV, que van desde y_1 hasta y_{13} .

La probabilidad condicional $p(x_i/y_j)$ es aquella en que x_i ocurre en la entrada cuando y_j es detectado por el experimento en la salida.¹⁸

Cuadro N.º 2
Matriz de probabilidad condicional $p(y_j/x_i)$

y_j	x_1	x_2
Y_1	0,0003	0
Y_2	0,0076	0
Y_3	0,0681	0
Y_4	0,2492	0
Y_5	0,3748	0
Y_6	0,2321	0,0030
Y_7	0,0590	0,0488
Y_8	0,0061	0,2502
Y_9	0,0003	0,4133
Y_{10}	0	0,2288
Y_{11}	0	0,0408
Y_{12}	0	0,0023
Y_{13}	0	0
$P(y_j/x_i)$	1,00	1,00

A partir de la matriz de probabilidad condicional $p(y_j/x_i)$ calculada en el Cuadro N.º 2, se determinó una segunda matriz de probabilidad condicional $p(x_i/y_j)$

$$p(x_i/y_j) = p(x_i) p(y_j/x_i) / \sum_{i=1}^n p(x_i) p(y_j/x_i) \quad (7)$$

Los valores de esta nueva matriz condicional se encuentran en el Cuadro N.º 3.

Yj	x ₁	x ₂	$p(x_i/y_j)$
y ₁	1	0	1
y ₂	1	0	1
y ₃	1	0	1
y ₄	1	0	1
y ₅	1	0	1
y ₆	0,9869	0,0131	1
y ₇	0,546	0,454	1
y ₈	0,0236	0,9764	1
y ₉	0	1	1
y ₁₀	0	1	1
y ₁₁	0	1	1
y ₁₂	0	1	1
y ₁₃	0	1	1

Otra probabilidad que se determinó fue la probabilidad $p(y_j)$ a partir de la matriz condicional $p(x_i/y_j)$ según la fórmula

$$p(y_j) = \sum_{i=1}^n p(x_i) p(y_j/x_i) \quad (8)$$

Estos resultados para Cd y Pb son los siguientes: $p(y_1) = 0,00015$; $p(y_2) = 0,0038$; $p(y_3) = 0,0341$; $p(y_4) = 0,1249$; $p(y_5) = 0,1879$; $p(y_6) = 0,1179$; $p(y_7) = 0,0542$; $p(y_8) = 0,1290$; $p(y_9) = 0,2084$; $p(y_{10}) = 0,1154$; $p(y_{11}) = 0,0206$; $p(y_{12}) = 0,0011$; $p(y_{13}) = 0$.

Cuando se tiene un experimento de detección de n componentes independientes de un material, se tiene *a priori* una cantidad de eventos discretos independientes igual a 2^n , en el caso del análisis de Pb y Cd en agua por ASDPV, dos son los elementos que se pueden analizar por el método en estudio. Como

$n = 2$ entonces $2^n = 2^2 = 4$ eventos discretos.

La entropía introducida por Shannon,^{2,3,6} $H(X)$ es una medida de la cantidad de incertidumbre *a priori* de un experimento en la que están implicadas las probabilidades de los eventos X. Como se tienen dos elementos posibles por analizar, cada uno tiene una probabilidad de 0,5, entonces esa entropía es igual a:

$$H(X) = - \sum_{i=1}^n p(x_i) \cdot \log_2 p(x_i) = -(-0,5 + -0,5) = 1 \text{ bit}$$

La cantidad de información proporcionada por un proceso analítico es igual a la incertidumbre removida; esto es, a la diferencia entre la incertidumbre debida a los eventos del set X que se obtiene cuando los eventos y_j ocurren después

del experimento *a priori* y después de realizado el experimento, *a posteriori*, se le expresa como

$$I(X, Y_j) = H(X) - H(X/Y_j)$$

El valor promedio de la cantidad de información proporcionada por el experimento analítico; esto es, un evento del grupo **Y** debido al grupo **X** es:

$$I(X, Y) = H(X) - H(X/Y)$$

$$I(X, Y) = 1 - 0,088 = 0,91 \text{ bits}$$

Como $I(X, Y)$ es menor que $H(X)$, esto significa que este método analítico no elimina toda la incertidumbre relacionada con el set completo de eventos **X**, de manera que tanto el Cd como el Pb no pueden ser identificados sin ningún error, es obvio que una identificación sin error sería dada cuando $I(X, Y) = H(X)$.

Aplicación en las metodologías de ICP-AES e ICP-MS

El Al y el Mn se determinaron en aguas de consumo humano por la técnica de ICP-AES, ya que se detectó su presencia en un análisis cualitativo previo a la cuantificación. El Al se analizó a una longitud de onda de 237,335 nm que no es la de mayor intensidad y el Mn a 257,610 nm. Se probaron otras señales de Al a 257,510 y a 309,271, y para Mn a 280,106 y 294,920. Las señales que se escogieron obedecen a que presentaron los límites de detección y cuantificación más bajos y una cercanía adecuada para que no fueran interferencias entre ellos. A 257,510 la señal para Al no presentó interferencia con el Mn pero las figuras de mérito fueron mayores. Para cuantificar elementos cuyas señales están separadas lo suficiente y no presentan interferencias espectrales, no es necesario aplicar el criterio de Liteanu que hace uso de la matriz condicional para determinar si las señales interfieren entre sí, pues el ICP-AES 400 de la Perkin Elmer tiene una

ventana de 0,20 nm y las señales distan en más de 20 nm, lo que nunca sería una interferencia por traslapo. Ni siquiera la señal de Al a 257,510 se acerca a traslaparse con el Mn. Se podría aplicar lo señalado por Liteanu¹⁸ cuando se analizan elementos cuyas señales están tan cerca que podrían traslaparse. Se construyó la matriz tipo A y resultó que $H(a_{ij}) = 0$, lo cual significa que no hay ningún traslapo entre las señales, y el método es perfectamente selectivo para la determinación de Al y Mn.

La severidad de una interferencia entre dos líneas espectrales se expresa en términos del criterio de Rayleigh, dos líneas de igual intensidad se pueden resolver si la profundidad del valle entre los picos es al menos 19 por ciento de la altura del pico. Un traslapo directo ocurre si no se cumple el criterio de Rayleigh y ninguna cantidad de poder de resolución puede disminuir este tipo de interferencia. Si la separación de longitud de onda entre dos líneas excede este criterio, el aislamiento de la línea del analito puede darse si se utiliza un sistema óptico con una dispersión adecuada.

Los equipos de alta resolución tiene un paso de banda entre 0,001 y 0,01 nm. Los de resolución media tienen un ámbito entre 0,01 y 0,1 nm. Cuanto más angosto es el paso de banda, mejor se pueden separar dos líneas muy cercanas. Hay un límite en la efectividad aún del mejor instrumento ICP óptico, que se determina por el ensanchamiento de las señales en el plasma.^{23,24}

En el caso de aplicación al ICP-MS, como la mayoría de los elementos tiene más de un isótopo natural, es posible que el espectro de masas de un isótopo de un elemento se traslape directamente con el isótopo de otro elemento. Este tipo de interferencias se denominan traslapos isobáricos. Además, todos los elementos excepto el In tienen al menos un isótopo libre de traslapos; este problema se evita seleccionando cuidadosamente los isótopos cuando se desarrolla la metodología. En

el caso de los análisis de los dieciocho elementos por ICP-MS con el Elan 6000, tanto en aguas como en hehecho, se utilizaron masas características de algunos isótopos y se hicieron las correcciones correspondientes en la forma automática que proporcionaba el equipo para eliminar las interferencias correspondientes. Por lo tanto, se consideró innecesario la aplicación de las matrices condicionales en estos casos.

Conclusiones

La aplicación de la teoría de la información es muy importante en el análisis de multicomponentes, más que en el análisis de un solo elemento, pues permite determinar la selectividad del método a partir de matrices condicionales, evaluando de esa forma la selectividad total o parcial de una metodología.

Se aplicó el criterio de Liteanu y Rica de matrices condicionales para determinar la selectividad de la técnica voltamperométrica en la determinación de Pb y Cd en agua potable, resultando esta una técnica parcialmente selectiva, ya que existe algún traslape de señales semejante a la figura 1.b. No se aplicó a las técnicas con plasma pues los picos utilizados en ICP-AES para Al y Mn no presentan ningún tipo de traslape, como la figura 1.a y para ICP-MS se aplicaron las correcciones pertinentes en las señales que presentaron interferencia.

Agradecimiento

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica, al Centro de Electroquímica y Energía Química y a la Escuela de Química, el apoyo brindado para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Referencias

1. S. Kullback. *Information Theory and Statistics*. Dover Publications, Inc. New York, 1997, pp. 1-10, 22-26.

2. K. Eckschlager, A.K. Danzer. *Information theory in analytical chemistry*. John Wiley & sons, Inc., New York 1994.
3. C. Shannon, W. Weaver. *The Mathematical Theory of Communication*. The University of Illinois Press, Urbana, 1964, pp. 8-16, 48-53, 87-89.
4. R.B. Ash. *Information Theory*. Dover Publications, Inc. New York, 1990, pp. 1-26.
5. F. M. Reza. *An Introduction to Information Theory*. Dover Publications, Inc. New York, 1994, pp. 1-16, 76-96, 108-110, 133-135.
6. C. Liteanu y I. Rica. *Statistical Theory and Methodology*. Ellis Horwood Ltd., John Wiley & Sons, 1980, pp. 89-113, 150-174.
7. G. van Marlen, A. Dijkstra. "Information theory applied to selection of peaks for retrieval of mass spectra". *Anal Chem*, 1976, 48:595-598.
8. K. Eckschlager y V. Sptepanek. "Information theory in analytical chemistry". *Anal Chem*, 1982, 54:1115 A-1127.
9. K. Eckschlager, V. Stepanek. "How to measure information obtained from based quantitative analyses". *Collection Czechoslov Chem Commun*, 1985, 50:1359-1367.
10. J.C.A. Van der Lubbe. *Information Theory*. Cambridge University Press, England, 1997, pp. 1-38.
11. H. Chernoff; L.E. Moses. *Elementary Decision Theory*. Dover Publications, Inc. New York, 1986, pp. 41-78.
12. K. Eckschlager. "Chemical analysis: information contribution of results". *Collection Czechoslov Chem Commun*, 1991, 56:505-559.
13. K. Eckschlager. "Separation of analytes as a source of information" *Collection Czechoslov Chem Commun*, 1989, 54: 1770-1776.
14. M. Otto, W. Wegscheider. "Selectivity in multicomponent analysis". *Anal Chim Acta*, 1986, 180:445-456.
15. S.L. Grotch. "Matching of mass spectra when peak height is encoded to one bit". *Anal Chem*, 1970, 42:1214-1222.
16. J. Dachs, I. Fernández, J. Bayona. "Combined experimental design and information theory for the optimization of supercritical fluid extraction of organic priority pollutants from sediment" *Anal Chim Acta*, 1997, 351:377-385.

17. K. Eckschlager. "Information content of the analytical signal and the information gain of the result of quantitative analysis". *Chem-Listy*, 1991, 85(3):329-332.
18. C. Liteanu, I. Rica. "Utilization of the amount of information in evaluation of analytical methods". *Anal Chem*, 1979, 51:1986-1995.
19. P. Cleij, A. Dijkstra. "Information theory applied to qualitative analysis". *Fresenius Z. Anal Chem*, 1979, 298:97-109.
20. L. Arroyo. *Determinación de plomo y cadmio en aguas que abastecen la comunidad de Santa Bárbara de Heredia*. Tesis de Licenciatura, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 1994.
21. F. Arias S. *Determinación del contenido de aluminio, manganeso, flúor, plomo y cadmio en aguas de consumo humano en un sector de Santa Bárbara de Heredia*. Tesis de Licenciatura, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 1995.
22. J. M. Yglesias. *Análisis multielemental de nutrientes foliares utilizando la técnica híbrida ICP-MS*. Tesis de Licenciatura, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 1998.
23. A. Montaser, D.W. Golightly, editors. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd edition, VCH Publishers, New York, 1992.
24. *Elan 6000 Software Guide*. Perkin Elmer Sciex, The Perkin-Elmer Corporation, 1994, p. 9-8.