

# APARTAT I

## ANÀLISI QUANTITATIVA

### RESOLUCIÓ DE PROBLEMES QUANTITATIUS. EFECTE DE LA CORRECCIÓ ORTOGONAL DEL SENYAL A LA DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS PER ESPECTROFOTOMETRIA NIR<sup>A</sup>

Tal i com s'ha vist en apartats anteriors, l'espectrofotometria NIR genera un senyal espectral que habitualment és complex i sovint necessita ser pretractat amb tractaments quimiomètrics específics. La finalitat d'aquests pretractaments no és una altra que la de simplificar el senyal, amb la intenció d'obtenir calibracions més estables i una major capacitat predictiva. Com és de suposar, el seu paper ha estat progressivament més important fins a esdevenir eines fonamentals en el procés de calibració NIR. Tot i que en apartats anteriors s'han descrit diferents tipus de pretractament, pot resultar interessant recordar una mica aquells que, tradicionalment han estat aplicats amb major extensió en aquest camp.

Dins els pretractaments que afecten de forma individual l'espectre, hom troba les derivades de diferent ordre<sup>1,2,3</sup>, el detrending<sup>4</sup>, la *Standard Normal Variate*, SNV<sup>5</sup> i la correcció *Multiplicative Scattering Correction*, MSC<sup>6</sup>. La derivada és un dels més utilitzats i acostuma a formar part dels softwares estàndard de control dels instruments NIR. Així, el mode espectral de primera derivada permet l'eliminació efectiva dels efectes constants sobre l'espectre, com el desplaçament de la línia de base, i el mode espectral de segona derivada s'acostuma a fer servir per a eliminar

---

<sup>A</sup> Treball publicat sota el títol: 'Effect of Orthogonal Signal Correction on the Determination of Compounds with Very Similar Near Infrared Spectra' a *Analytica Chimica Acta*, **431**, 303-311, (2001).

efectes de pendent lineal de l'espectre. Ambdós són mètodes que augmenten la resolució espectral, però a expenses de fer minvar la relació senyal-soroll.

SNV corregeix els efectes de desplaçament de la línia de base a través de l'autoescalat individual de cada espectre. En aquest cas s'obtenen dos efectes: el centrat de l'espectre i un canvi d'escala. Presenta l'avantatge de cancel·lar gairebé per complet els efectes de desplaçament de la línia de base, però té tendència a disminuir la sensibilitat i a introduir una certa no-linealitat a les dades<sup>7</sup>.

La correcció MSC separa els efectes additius i els multiplicatius mitjançant l'ajust lineal de cada espectre individual respecte un de referència. Habitualment aquest espectre acostuma a ser un espectre promig del conjunt a tractar. Els paràmetres d'aquest ajust lineal (pendent i ordenada a l'origen), es fan servir per a subsegüents correccions. Barnes i d'altres autors<sup>8</sup> van demostrar una relació lineal entre MSC i SNV el que permet establir comparacions efectives entre ambdós mètodes de tractament. Envers SNV, el principal inconvenient de MSC es troba en el mètode computacional, donat que cada cop que la matriu original experimenta un canvi, els paràmetres de correcció han de ser recalculats.

La majoria d'aquests tractaments es fan servir per a corregir efectes com la turbidesa, la dispersió de la radiació i els canvis de camí òptic, que són capaços d'emascarar la variabilitat relacionada amb el paràmetre a determinar. Són mètodes efectius, tal i com es documenta a la bibliografia<sup>1-3</sup>. Malgrat aquesta efectivitat, no són pocs els casos en els que la font principal de variació continua sense estar relacionada amb la variable resposta, tot i haver aplicat aquests pretractaments. En el cas particular de la regressió parcial per mínims quadrats (PLSR) aquesta variabilitat no desitjada influeix força a l'hora de determinar el número de components PLS, fent que els primers components PLS de les equacions resultants tinguin una baixa capacitat predictiva per la variable resposta (Y).

L'aparició recent de la correcció ortogonal del senyal (OSC)<sup>9,10</sup>, que enfoca l'efecte corrector sobre els espectres tenint en compte els valors de la variable resposta, ha fet pensar en aquest tractament com una nova i potent eina a l'hora de tractar espectres NIR en aplicacions quantitatives. Aquest tractament s'ha fet servir per a corregir les alteracions sistemàtiques de l'espectre, com els desplaçaments de la línia de base i els efectes multiplicatius, que són totalment independents de la concentració<sup>11,12</sup>.

Tal i com a pogut veure's en els treballs publicats, OSC és un tractament que té una certa tendència a sobreajustar els resultats. Aquesta tendència pot ser compensada mitjançant una selecció acurada del número de factors OSC, equivalents al número de vegades que les dades són filtrades, i del número de components PLS implicats en el procés d'eliminació de la informació ortogonal. Fins ara, el que no queda gaire clar és el criteri a seguir a l'hora de seleccionar el número de factors. Aquest aspecte continua sent objecte d'estudi<sup>17</sup> i encara no està clar com optimitzar el mètode ni la seva utilitat real i efectiva.

Els resultats que s'han obtingut fins ara amb OSC van fer pensar que eren possibles noves aplicacions d'aquest tipus de tractament. Així, aquest pretractament podia arribar a ser una eina útil a l'hora de quantificar analits en baixes concentracions si era prou efectiu a l'hora d'eliminar les principals contribucions al senyal global. Per exemple, en aquells casos en els que l'espècie minoritària presenta absorció en el mateix interval de longituds d'ona que les espècies majoritàries.

Amb la intenció de comprovar aquesta hipòtesi, en aquest treball es va estudiar l'efecte de l'ús de OSC en la quantificació de tres analits a partir de mesures NIR i comparar els seus efectes envers d'altres pretractaments més comuns. Els tres analits presentaven proporcions molt diferents en la mateixa matriu i alhora presentaven espectres fortament solapats. Així, es va abordar el tema de la determinació dels àcids oleic (C18:1), linoleic (C18:2) i linolènic (C18:3) en olis verges d'oliva fent servir espectrofotometria NIR de transmissió.

## **Metodologia Experimental**

### *Mostres*

Pel que fa referència a les **mostres**, un total de 50 mostres d'oli d'oliva verge produïdes durant la temporada 1998-1999 a diferents localitzacions van ser estudiades. Prèviament a l'anàlisi, les mostres van ser conservades a la foscor, en recipients tapats. Posteriorment, en aquells casos en que eren especialment tèrbols, van ser filtrades. El contingut en àcids grassos (C18:1, C18:2 i C18:3), expressat com a percentatge del total d'àcids grassos (TAG) es va determinar per GLC fent servir el mètode estàndard descrit per la legislació Europea<sup>13</sup>.

En quant a la seva **distribució**, les de calibració i de predicció es van seleccionar de tal forma que l'interval de concentracions per a cadascun dels tres analits quedés cobert. Això va comportar la necessitat de preparar tres conjunts de calibració-

predicció, vàlids per la determinació de cadascun dels àcids. Es va comprovar la correlació entre els valors de concentració pels diferents analits, i la correlació que es va trobar entre l'àcid oleic i el linoleic va ser de 0.71, entre linoleic i linolènic de 0.21 i entre l'oleic i el linolènic va ser de 0.04. Les concentracions presentaven baixes correlacions entre elles i, en total, constituïen el 72% del TAG de la mostra.

Per regla general, l'àcid *oleic* representa entre el 55 i el 85% del TAG de l'oli d'oliva. Les mostres disponibles es van fer servir per a construir un conjunt de calibració de 26 mostres amb concentracions distribuïdes uniformement al llarg de l'interval del 63 al 75%. El conjunt de predicció estava constituït per 22 mostres que contenien proporcions variables del mateix àcid, cobrint el mateix interval de concentracions.

L'àcid *linoleic* acostuma a presentar-se en proporcions més baixes a l'oli d'oliva. S'acostuma a presentar en el marge de concentracions comprès entre el 3.5 i el 21% del TAG. De la mateixa manera que en el cas anterior, es van construir dos conjunts, un de calibració i un altre de predicció, amb 25 i 24 mostres respectivament. L'interval de concentracions cobert per aquest àcid es trobava comprès entre el 8.9% i el 13.4%.

El tercer àcid, el *linolènic*, es presenta en concentracions molt més baixes. Concretament des del 0.0 fins un 1.5% del TAG. Per a la construcció dels conjunts de calibració i de predicció es van fer servir 41 mostres, desglosades en 17 mostres de calibració i 24 mostres de predicció que cobrien l'interval de concentracions entre 0.2% i 0.9% del TAG.

Per a l'**enregistrament dels espectres** de transmissió es va fer servir un instrument NIRSystems 6500 de FOSS, equipat amb un detector de transmissió NR6513-A. El control de les operacions bàsiques de l'instrument i el registre de les dades espectrals es va fer via software. En aquest cas, es va utilitzar la versió 2.20 del software de control i tractament Vision™.

Els espectres van ser tots enregistrats per duplicat en mode transmissió, fent servir una cubeta de quars de 4mm de camí òptic. Cadascun dels espectres obtinguts va ser el resultat de 32 escombrats al llarg de l'interval 1100-2500 nm, fent servir una resolució de 2nm. Prèviament a aplicar-los qualsevol tractament, els replicats dels espectres van ser promitjats.

Els càlculs de OSC es van dur a terme seguint una modificació de l'algoritme proposat per S. Wold<sup>12</sup>, fent servir Matlab™ 5.3.1 com a suport.

### *Processat de les dades*

Al processar les dades, i amb la intenció de simplificar el procés de calibració, es van eliminar de la matriu espectral aquelles zones on els sobretons i les bandes de combinació de l'enllaç OH de l'aigua presenten absorció de la radiació. D'aquesta manera, l'interval de longituds d'ona de treball va quedar delimitat per tres segments: 1100-1280; 1660-1780 i 2000-2240 nm. Aquestes zones presenten bandes d'absorció relacionades amb els sobretons i bandes de combinació d'enllaços C-H i C=CH. L'efecte de saturació que presentava el senyal per sobre dels 2240 nm, va fer recomanable eliminar la zona compresa entre 2240 i 2498 nm. A aquest conjunt de 3 intervals espectrals de treball se'ls van aplicar diferents tipus de pretractaments.

El tractament **OSC** es va aplicar descomposant la matriu inicial **X** en components principals, per a obtenir el vector de *scores* **t** pel primer component principal. Seguidament es va ortogonalitzar aquest vector de *scores* amb la concentració (**Y**) amb la intenció d'obtenir un nou vector de *scores* **t\*** que no estigués correlacionat amb la variable resposta. A partir d'aquí, es va calcular una regressió parcial per mínims quadrats de la matriu inicial **X** (centrada) envers els *scores* ortogonals **t\***. Un cop establertes les condicions òptimes de la regressió (número de variables latents<sup>B</sup>), es va eliminar de la matriu **X** la informació no correlacionada. La nova matriu que es va obtenir (**X<sub>OSC</sub>**) era el resultat d'extreure un **factor OSC** a la matriu **X**. Aquesta matriu ja podia, aleshores, fer-se servir de forma directa en qualsevol tècnica de calibració, com PLSR. En el cas de voler extreure un segon factor OSC, s'hauria partit de la matriu **X<sub>OSC</sub>** i es repetiria tot el procés.

Per a aplicar el tractament de **derivades**, es va fer servir un filtre de Savitzky-Golay, amb una finestra de 7 punts i fent servir un polinomi de tercer ordre per a l'ajust.

La calibració es va fer mitjançant la regressió parcial per mínims quadrats (PLSR), fent servir el mètode de validació creuada 'leave one out'<sup>14,15</sup> per a la determinació de les condicions òptimes. La selecció del número de components PLS es va fer tenint en compte el valor de la suma quadràtica dels errors residuals de predicció (PRESS), obtinguda durant el procés de validació creuada<sup>16</sup>.

---

<sup>B</sup> Els components PLS també reben el nom de **variables latents**. En aquest cas s'estima més oportú anomenar-los d'aquesta manera per distingir-los dels components PLS necessaris per a la quantificació final.

La comparació dels resultats obtinguts a l'aplicar els diferents tractaments, es va fer en base al valor de l'error quadràtic mitjà (RMSE). Aquest es defineix com

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - x_i)^2}{n}}$$

On  $x_i$  és el valor de referència,  $\hat{x}_i$  és el valor calculat i  $n$  el número total de mostres<sup>c</sup>. Del que s'ha vist es desprèn que el procés de correcció OSC pot resultar controlat per dos paràmetres. Un d'ells és el número de factors OSC, l'altre el nombre de variables latents utilitzades. Ambdós paràmetres determinen la quantitat d'informació que s'elimina de la matriu original. De tota manera, la importància i el significat d'aquests dos paràmetres és difícil d'explicar, donades les diferents vies que es poden seguir a l'aplicar el tractament. Així, quan la correcció s'aplica fent servir el camí proposat per Wold, on s'ortogonalitza el primer component principal de les dades envers la concentració, el procés de modelat de la informació ortogonal té una gran importància. Pel contrari, quan s'ortogonalitzen primer les dades de la matriu  $\mathbf{X}$  envers la concentració i després es tracten mitjançant PCA, tal i com proposa Fearn, el procés de modelat s'obvia. Entre ambdues vies, la primera presenta la virtut de ser més ajustable.

Donades aquestes diferències, es pot veure que encara no és un problema ben definit. Això ens va portar a seleccionar el número de variables latents buscant una solució de compromís entre un número suficientment petit de components PLS pel model quantitatiu final i una eliminació efectiva de la informació ortogonal a la concentració. En el nostre cas es va fixar com a condició inicial l'eliminació d'un 98% d'aquesta informació. Quan en aquestes condicions el nombre de components PLS del model quantitatiu no disminuïa respecte l'obtingut fent servir dades directes d'absorbància, s'augmentava el percentatge d'informació ortogonal eliminada.

Es va utilitzar un únic factor OSC, ja que al fer proves preliminars es va veure que la introducció d'un segon factor comporta una tendència al sobreajust, tal i com es pot veure a les publicacions de diversos autors. Aquesta tendència al sobreajust pot ser

---

<sup>c</sup> Habitualment, quan el valor de RMSE es fa servir per avaluar l'error de calibració acostuma a rebre el nom de RMSEC. En cas d'avaluar el de predicció, RMSEP.

explicada si es té en compte la condició inicial fixada (un mínim del 98%) per a l'eliminació d'informació ortogonal.

### Presentació i discussió dels resultats

La figura AI.1 presenta els espectres NIR de solucions dels tres àcids grassos en tetraclorur de carboni. Tots tres es troben en proporcions similars a les que es poden trobar en l'oli d'oliva. Tal i com es pot veure, es troben en proporcions molt diferents entre ells. Les seves contribucions al senyal també global varien de forma important i es pot veure com presenten un nivell de solapament espectral important. La diferència més rellevant entre elles és un desplaçament hipsocròmic a la banda propera a 1725 nm, a mesura que s'incrementa el grau d'insaturació.

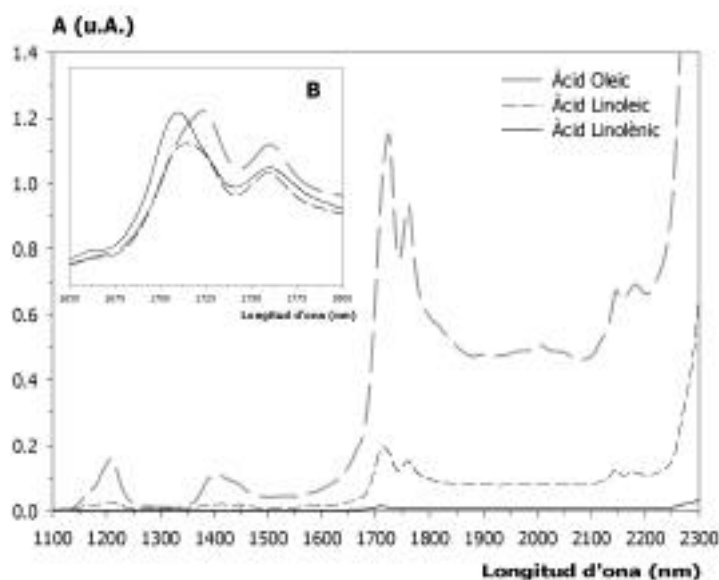


Figura AI.1. Espectre NIR dels àcids grassos C18:n a concentracions similars a les que es presenten a l'oli d'oliva. (B) Espectres superposats sense l'efecte de la dilució.

A totes les equacions de calibració/predicció comprovades, els valors obtinguts per NIR van ser comparats amb els de referència. Les rectes de regressió resultants de la comparació d'ambdós mètodes van donar pendents de 1 i ordenades a l'origen de 0 per a un nivell de confiança de  $P=0.05$ . En conseqüència, es va poder considerar que no hi havia diferències significatives entre el mètode de referència i les equacions calculades.

<b>C18:1</b>		<b>ABS</b>		<b>SNV</b>		<b>OSC</b>		<b>Derivada Primera</b>		<b>Derivada Segona</b>	
Component	PLS	%Var(X)	%Var(Y)	%Var(X)	%Var(Y)	%Var(X)	%Var(Y)	%Var(X)	%Var(Y)	%Var(X)	%Var(Y)
1	95.8	22.7	78.4	27.3	84.1	93.1	84.9	25.2	82.7	25.2	
2	97.5	53.3	86.2	74.3	94.3	93.2	89.0	85.1	87.8	78.1	
3	99.0	74.5	93.1	86.5	96.5	93.8	91.7	90.9	96.6	82.6	
4	99.5	87.4	97.3	91.4	98.2	94.4	98.3	92.4	98.3	92.5	
5	99.6	93.3	98.1	94.2	98.9	94.9	98.8	94.8	98.6	94.9	
6	99.7	94.4	98.6	95.1	99.3	95.3	99.0	96.1	99.0	95.8	
<b>C18:2</b>		<b>ABS</b>		<b>SNV</b>		<b>OSC</b>		<b>Derivada Primera</b>		<b>Derivada Segona</b>	
1	94.6	5.6	69.5	21.8	49.9	90.5	84.2	14.8	82.7	14.7	
2	96.8	51.7	82.5	77.5	82.0	92.0	91.4	87.1	90.0	84.9	
3	98.5	81.0	93.5	84.2	91.3	92.8	96.7	90.3	91.5	93.1	
4	99.4	86.9	97.1	92.2	94.9	94.3	98.0	94.6	98.0	94.0	
5	99.7	92.0	97.6	94.1	97.8	94.8	98.8	96.3	98.7	96.1	
6	99.8	94.3	98.0	96.4	98.6	96.2	98.9	97.5	99.0	97.5	
<b>C18:3</b>		<b>ABS</b>		<b>SNV</b>		<b>OSC</b>		<b>Derivada Primera</b>		<b>Derivada Segona</b>	
1	93.7	5.2	59.8	40.2	44.9	93.2	75.3	26.4	71.5	28.6	
2	96.2	74.8	84.0	74.3	76.6	95.3	83.9	83.3	80.6	83.8	
3	98.6	81.2	88.0	88.7	85.7	97.3	97.3	85.3	89.1	89.6	
4	99.0	90.6	94.2	91.7	91.8	97.8	98.2	95.2	98.4	94.2	
5	99.5	93.6	97.7	95.6	96.5	98.3	98.8	96.2	98.7	96.8	
6	99.8	97.5	98.2	97.1	97.8	98.6	99.1	97.3	99.3	97.3	

Taula A11.1. Variàncies totals explicades per a les variables **X** i **Y** fent servir els preb'actaments estudiats.



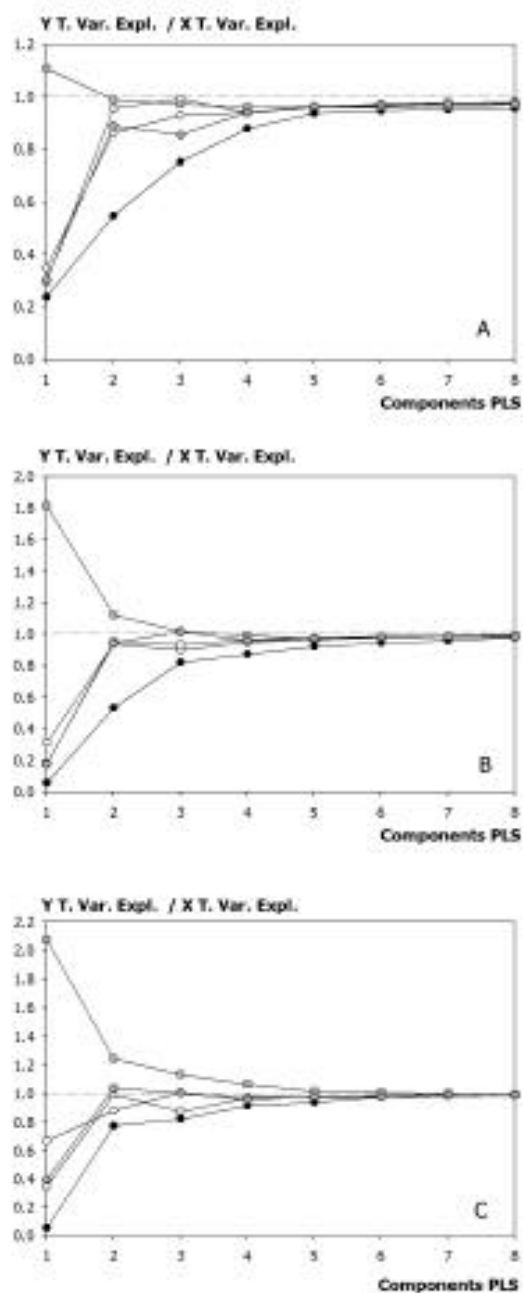
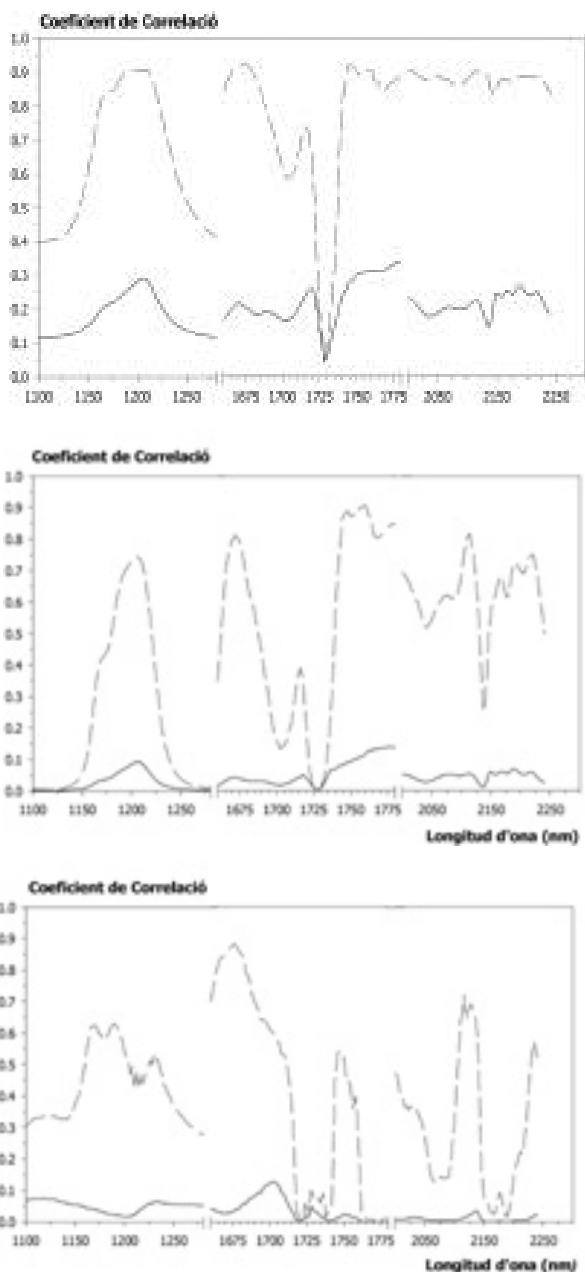


Figura AI.2. Relació entre les variàncies totals explicades per a cadascun dels tres àcids grassos estudiats: (A) Oleic; (B) Linoleic i (C) Linolènic, fent servir diferents pretractaments espectrals. (○) Absorbància; (□) SNV; (△) OSC; (◇) Primera derivada; (▽) Segona Derivada.

A diferència dels altres pretractaments comprovats, l'aplicació de OSC al conjunt de dades NIR va aconseguir equacions de calibració a les que una bona part de la informació continguda a la variable resposta **Y** resultava explicada en els primers components PLS (veure taula AI.1).

A partir de les dades contingudes en aquesta taula, així com de la representació gràfica de la relació entre ambdues variàncies ( $V(\mathbf{Y})/V(\mathbf{X})$ ), es va poder veure com aquesta era clarament més alta quan s'aplicava el tractament OSC (figura AI.2). Els altres pretractaments necessitaven d'un número de components PLS més alt per a obtenir relacions entre variàncies que fossin comparables a la de OSC. Per a intentar explicar aquest efecte sobre la relació de variàncies es va parar atenció en el fet que OSC era el pretractament que utilitzava pràcticament la menor variància de les variables predictorres, **X** (taula AI.1). Per l'altra presentava un important l'increment de la variància (**Y**) explicada per al primer component PLS. Ambdós efectes es van considerar una conseqüència de la variabilitat de determinades zones espectrals, que tot i haver estat filtrades pels diferents pretractaments, presentaven una

baixa correlació amb la concentració de l'analit. Una de les possibles raons que es donés aquest fet podia ser que l'efecte del filtrat podia no haver estat complet, i que d'aquesta manera una part de la variabilitat restant continguda a **X**, encara no estava relacionada amb la concentració.



Taula AI.3. Espectres de correlació de dades d'Absorbància (línia sòlida) i d'OSC (línia puntejada), dels àcids oleic, linoleic i linolènic, respectivament.

A la figura AI.3 es pot veure quin va ser l'efecte de OSC a cadascun dels analits. Tal i com es pot veure, es van mantenir els perfils de correlació per l'àcid oleic i pel linoleic a cadascuna de les longituds d'ona. Tan sols es va observar un augment global dels valors de correlació a totes les longituds d'ona. En aquest cas, el més probable és que OSC va corregir de forma efectiva un efecte de dispersió de la radiació. A més, els tres analits van presentar, tant per dades d'absorbància com per dades tractades amb OSC, una baixa o nul·la correlació a la zona espectral al voltant de 1725 nm. Aquesta regió espectral, coincident amb un màxim d'absorció de l'espectre NIR (1.2 u.A), presentava una lleugera no linealitat. Per l'àcid linolènic, en canvi, el perfil de correlacions no resultava tan clar. Zones de l'espectre que presentaven una correlació gairebé nul·la amb dades d'absorbància (~1175, ~1675 i 2100-2125), ara augmentaven la seva correlació al fer servir OSC.

La taula AI.2 reflecteix la capacitat predictiva de les diferents equacions calculades pel component majoritari (àcid oleic). Els resultats quantitius

dels diferents pretractaments són relativament simil·lars. Només SNV constitueix una excepció, al mostrar una capacitat predictiva lleugerament més baixa. Aquests resultats semblaven confirmar la idea que, davant la quantificació d'un component majoritari, la influència del pretractament utilitzat sobre els resultats finals és petita.

<b>Àcid Oleic (C18:1)</b>			
	<b>Components PLS</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSEP</b>
<b>Absorbància</b>	5	0.78	0.78
<b>SNV</b>	4	0.88	0.85
<b>Primera Derivada</b>	4	0.83	0.79
<b>Segona Derivada</b>	4	0.82	0.84
<b>OSC</b>	1	0.79	0.78

Taula AI.2. Determinació d'àcid oleic: resultats de calibració i predicció

Una conclusió simil·lar es pot desprendre de la determinació de l'àcid linoleic, tal i com pot veure's a la taula AI.3. Tot i que s'esperava que es comencés a veure quin era l'efecte de fer servir OSC en una quantificació en la que l'analit es troba en una proporció menor, els resultats obtinguts van ser força simil·lars per a tots els pretractaments. Entre tots ells, els millors resultats van ser aquells proporcionats per les dades tractades amb segona derivada i SNV. L'únic efecte apreciable de l'aplicació de OSC va ser la de disminuir el nombre de components PLS de l'equació de calibració.

<b>Àcid Linoleic (C18:2)</b>			
	<b>Components PLS</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSEP</b>
<b>Absorbància</b>	5	0.34	0.34
<b>SNV</b>	4	0.34	0.32
<b>Primera Derivada</b>	3	0.38	0.35
<b>Segona Derivada</b>	3	0.32	0.31
<b>OSC</b>	2	0.35	0.34

Taula AI.3. Determinació d'àcid linoleic: resultats de calibració i predicció

La taula AI.4 mostra els resultats obtinguts pel component minoritari (àcid linolènic). En aquest cas, s'hauria de tenir en compte la precisió del mètode de referència a l'hora de valorar aquests resultats. Aquest, introdueix un efecte de biaix important en l'interval de concentracions. Al comparar els diferents resultats s'observa una tendència general al sobreajust, més o menys accentuada en funció del mode espectral. Com en els casos anteriors, no es detecta una millora en la capacitat predictiva al fer servir els espectres OSC i només s'observa una lleugera disminució dels components PLS.

<b>Àcid Linolènic (C18:3)</b>			
	<b>Components PLS</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSEP</b>
<b>Absorbància</b>	6	0.04	0.10
<b>SNV</b>	5	0.05	0.12
<b>Primera Derivada</b>	6	0.04	0.13
<b>Segona Derivada</b>	6	0.04	0.12
<b>OSC</b>	3	0.04	0.10

Taula AI.4. Determinació d'àcid linolènic: resultats de calibració i predicció

L'efecte de OSC sobre els espectres de calibració es pot veure a la figura AI.4. A

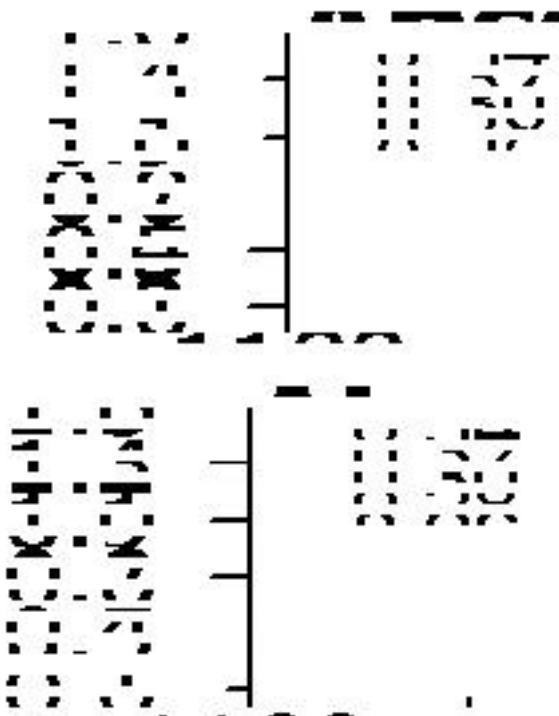


Figura AI.4. Contingut en àcid linoleic. Interval de dispersió per dades d'absorbància (A) i corregides amb OSC (B)

aquesta figura es mostren els espectres promig d'absorbància i OSC i aquells espectres que corresponen a extrems de la calibració per l'àcid linoleic en ambdós modes. Es pot veure com OSC únicament fa minvar la dispersió de les dades espectrals, i no elimina les contribucions d'altres tipus d'analits no considerats en la calibració. Aquest fet explica perquè els resultats predictius obtinguts en els diferents modes espectrals (derivades, SNV, OSC) proporcionen uns resultats tan similars. Es veu, doncs, que tots ells són tractaments correctors eficaços amb els efectes de dispersió, però aquesta variabilitat és petita envers els canvis de concentració quan es treballa amb espectres de transmittància.

Entre tots els resultats obtinguts, s'ha observat que no hi ha grans

deguda a la dispersió. El fet d'utilitzar dades d'absorbància fa que aquesta variabilitat addicional hagi de ser contemplada a l'equació final. Quan es comparen els resultats OSC des del punt de vista del número de components PLS, amb els modes espectrals de derivades i SNV, les diferències es poden atribuir tant a la reducció de la relació senyal/soroll en el cas de les derivades com a la reducció de la sensibilitat de les dades tractades amb SNV.

### **Conclusions**

El tractament OSC es troba actualment en estudi, tot seguint diferents línies, especialment en la de les mesures NIR de productes sòlids. En aquest treball s'ha estudiat el potencial d'aquest tipus de tractament aplicat a espectres de transmitància. Tal i com s'ha pogut veure, OSC ha estat un sistema eficaç a l'hora d'eliminar els efectes de dispersió de la radiació, amb el que es pot dir que aquesta és ortogonal a la concentració. Això fa que es doni una reducció important del número de components PLS necessaris per a preparar les equacions de calibració. De tota manera, la seva utilització no afavoreix el fet d'aconseguir resultats predictius substancialment millors, tant si el component és majoritari o minoritari. En aquest sentit, pot dir-se que fent servir PLS amb dades d'absorbància és possible aconseguir bons resultats predictius. En la comparació de OSC envers els altres pretractaments, el fet que en alguns casos permeti obtenir resultats predictius lleugerament millors suggereix que el pretractament afecta en menys extensió el senyal de l'analit.

- 
- <sup>1</sup> M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH i C. de la Pezuela, *Analyst*, **008**, 135R, (1998).
  - <sup>2</sup> M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH i R. González Bañó, *Analyst*, **004**, 749, (2000).
  - <sup>3</sup> W.F. McClure, *NIR News*, **4(6)**, 12, (1993).
  - <sup>4</sup> W.F. McClure, *NIR News*, **5(1)**, 12, (1994).
  - <sup>5</sup> W.F. McClure, *NIR News*, **5(4)**, 14, (1994).
  - <sup>6</sup> R.J. Barnes, M.S. Dhanoa i S.J. Lister, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 772, (1989).
  - <sup>7</sup> T. Isaksson i T. Naes, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 1273, (1988).
  - <sup>8</sup> P. Geladi, D. MacDougall i H. Martens, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 491, (1985).
  - <sup>9</sup> T. Naes, T. Isaksson i B. Kowalski, *Anal. Chem.*, **62**, 664, (1990).
  - <sup>10</sup> M.S. Dhanoa, S.J. Lister, R. Sanderson i R.J. Barnes, *JNIRS*, **2**, 43, (1994).
  - <sup>11</sup> J. Sjöblom, O. Svensson, M. Josefson, H. Kullberg i S. Wold, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **44**, 229, (1998).
  - <sup>12</sup> S. Wold, H. Antti, F. Lindgren i J. Öhman, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **44**, 175, (1998).
  - <sup>13</sup> *Directiva UE*, **2568/91**, No L 248 (1991).
  - <sup>14</sup> M. Stone, J.R. *Stat. Soc.*, Ser. B. **36 (11)**, 147, (1974).
  - <sup>15</sup> M. Stone i R.J. Brooks, J. R. *Stat. Soc.*, Serie. B **52**, 237, (1990).
  - <sup>16</sup> S.Wold, *Technometrics*, **20**, 397, (1978).
  - <sup>17</sup> T. Fearn, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **50**, 47, (2000).