



## Aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano para determinar dodecibenceno sulfonato de sodio y humedad en detergente en polvo

José M. Morillo, Ygmar Jiménez\*

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

(\*) [yjimenez@uc.edu.ve](mailto:yjimenez@uc.edu.ve)

Recibido: 24/03/2012

Revisado: 29/09/2012

Aceptado: 01/10/2012

---

### Resumen

En este trabajo se estudió la aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) para la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio y de la humedad en detergente en polvo. Para la obtención de las ecuaciones de calibración se aplicó regresión de mínimos cuadrados parciales, debido a la presencia de interferencias espectrales. Se verificó la existencia de efecto matriz. Los métodos cuentan con precisión y exactitud adecuadas, lo que indica que se pueden aplicar para determinar dodecibenceno sulfonato de sodio y humedad en detergente en polvo.

**Palabras clave:** espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano, dodecibenceno sulfonato de sodio, humedad, detergente en polvo.

### Abstract

In this work it was explored the use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to determine the sodium dodecylbenzene sulfonate and moisture in powder detergent. Calibrations equations were obtained by applying partial least squares regression due to the presence of the spectral interferences. Matrix effect was verified. Accuracy and precision of this method is acceptable, indicating that the NIRS methods can be applicable for determining moisture and sodium dodecylbenzene sulfonate in powder detergent.

**Keywords:** Reflectance spectroscopy in the near infrared; Sodium dodecylbenzene sulfonate; Moisture; Powder detergent

### 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 la determinación de compuestos químicos en diferentes tipos de muestras, siendo empleada en la industria petroquímica (en el control de calidad del Bioetanol<sup>1</sup> y del Biodiesel<sup>2</sup>); en la industria farmacéutica tanto para la verificación de la materia prima como para la determinación de ingredientes activos en el producto final<sup>3,4</sup>; en la industria de alimentos<sup>5,6,7</sup> y la industria de cosméticos<sup>8,9</sup>. En la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) se trabaja en una región del espectro en el cual las muestras sufren una baja absorción, lo cual permite que la radiación infrarroja penetre muestras sin preparación, modificación o dilución<sup>3</sup>, por lo que esta técnica se caracteriza por ser no destructiva, no contaminante, rápida

y permite la determinación simultánea de varios compuestos<sup>3</sup>.

El desarrollo de esta técnica para el 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 quimiometría<sup>10-14</sup>. Fuller *et al.*<sup>15,16</sup> emplearon mínimos cuadrados parciales (MCP o PLS en sus siglas en inglés) para obtener las ecuaciones de calibración que les permitió determinar benzoato de sodio, 2-propanol, 1,2-propanodiol, glicol de polipropileno y glicerol en detergente comercial con excelentes resultados. También se ha aplicado NIRS para la determinación de lauril sulfato de sodio y triclosan en crema dental comercial<sup>17</sup>, obteniendo buenos resultados y en la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos<sup>18</sup>.

El dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS siglas en inglés) corresponde a una de las presentaciones comerciales de los sulfonatos de alquilbenceno lineal (LAS o LABS, siglas en inglés) 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 anaerobiamente<sup>19</sup>; es uno de los tensioactivos aniónicos más difundido a nivel mundial. En estos compuestos el anión está formado por tres partes<sup>20</sup>:

- 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 ( $\text{SO}_3^-$ )
- 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 en cuál átomo de carbono está unido el benceno a la cadena lineal), de los cuales 18 son de mezcla racémica<sup>20</sup>. En el sulfonato de 2-dodecilbenceno lineal, el benceno se une al segundo átomo de carbono de una cadena lineal de 12 átomos de carbono, siendo su fórmula molecular  $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ .

El control de humedad es muy importante en la producción de detergentes en polvo, y es uno de los parámetros que determina la calidad del producto final. Un alto contenido de humedad produce excesiva aglomeración y endurecimiento del producto lo que afecta la manipulación del mismo y la satisfacción del cliente.

En este trabajo se estudió la aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano NIRS para determinar el SDBS y humedad en detergente en polvo, evaluando algunos de los parámetros de validación de los métodos propuestos. La implementación de la técnica de espectroscopia de la reflectancia en el infrarrojo cercano para la determinación del SDBS y humedad en detergente en polvo 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 NIR Systems 5000, el cual es controlado por el software Vision Foss NIR System

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.

Para la determinación del porcentaje de Humedad y/o Sólidos presente en las muestras se empleó un desecador infrarrojo marca "Mettler Toledo", modelo LJ16.

### Reactivos

Para la determinación de 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. Para la preparación de estándares se empleó hidróxido de sodio al 50%, ácido sulfónico 96,5% y base seca (producto de proceso que contiene SDBS y algunos de los aditivos, reforzantes y rellenos).

### Procedimiento experimental

A continuación se describe la determinación de los parámetros de validación, de acuerdo a lo recomendado en la bibliografía<sup>21-24</sup>:

**Métodos de referencia:** como no se dispone de material de referencia certificado de las distintas fórmulas de detergente en polvo, se empleó como método de referencia la titulación manual, según la norma venezolana COVENIN 1426-95<sup>25,26</sup>. Se tituló 1g de muestra con cloruro de benzetonio 0,05N, empleando como indicador 10mL de una mezcla de azul de bisulfina – bromuro de dimidium, observándose un cambio de color de rosado a gris. Para la determinación de humedad se pesó una cantidad de muestra en el dispensador del desecador infrarrojo y se toma el resultado directamente del equipo.

**Interferencias espectrales (selectividad):** se tomó un espectro a cada una de las materias primas, estos se superpusieron al espectro de los analitos (SDBS y humedad) 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, donde se presentan los principales picos de absorción de los analitos.

**Respuesta instrumental:** se prepararon siete estándares (por quintuplicado) a diferentes niveles de concentración de los analitos a partir de base seca. Se realizó la pos adición de cada uno de los estándares en el laboratorio en envases de plástico sellados de 1kg; se mantuvo la proporción de cada uno de los componentes presentes en la formulación del detergente. Los patrones se prepararon en un rango de concentración de 2,0 a 8,0% para humedad y de 6,0 a 20,0% para SDBS. A estos estándares se les determinó humedad y contenido de SDBS mediante NIRS y mediante

el método de referencia (titulación manual), con réplicas de 5 lecturas. Este procedimiento se repitió durante cinco días, para un total de 175 muestras a partir de las cuales se obtuvo la ecuación de calibración.

Para la obtención de la ecuación de calibración se aplicó: (a) la distancia de Mahalanobis, debido a que es una forma de determinar la similitud entre dos variables aleatorias multidimensionales<sup>27</sup>; (b) mínimos cuadrados parciales, debido a que es un método de regresión que permite el uso de muchas longitudes de ondas<sup>28</sup>; (c) la segunda derivada, debido a que facilita la resolución de los picos solapados<sup>29</sup>; y (d) procedimiento normal estándar (SNV, siglas en inglés), 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<sup>30,31</sup> 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 datos<sup>28</sup>.

**Linealidad e intervalo de trabajo:** la linealidad se estudió en función de la respuesta instrumental, confirmándose con la prueba de linealidad si la función de respuesta es lineal en todo el intervalo<sup>32</sup>.

**Exactitud:** 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 mediante NIRS y los obtenidos mediante los métodos de referencia. Para tal fin se prepararon por triplicado estándares de detergente en polvo a cinco niveles de concentración de cada analito. Las muestras se midieron tanto por el método NIRS como por

los métodos de referencia validados. Con estas 15 muestras se realizó la validación externa.

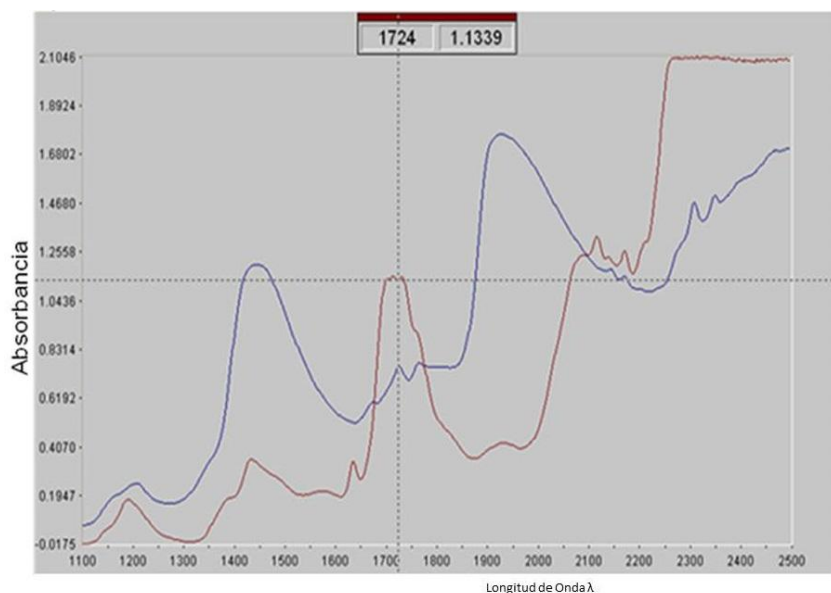
**Precisión:** se utilizaron los mismos estándares que se prepararon para determinar la exactitud, pero en este caso se evaluó la repetibilidad y la precisión intermedia en función de los coeficientes de variación obtenidos a partir de los datos registrados en las mediciones, las cuales se realizaron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

**Efecto matriz:** se determinó mediante comparación de resultados. Para ello, se ajustó la curva de calibración con muestras de detergente en polvo (producto terminado) de diferentes concentraciones de analito, a las que se les determinó la concentración mediante los métodos de referencia. El análisis del efecto matriz se realizó determinando si existe o no diferencia significativa (al 95% de confianza) en los resultados obtenidos por las curvas ajustadas y sin ajustar para cada analito. Se leyeron, por quintuplicado, 5 estándares de diferentes concentraciones, por cinco días seguidos.

## Resultados y discusión

### Interferencias espectrales

En la figura 1 se puede observar claramente que uno de los perfumes empleados en la fabricación del detergente presenta un pico de absorción a una longitud de onda de 1724nm zona donde absorbe el SDBS y que es empleada para su cuantificación, por lo que se puede afirmar que existe interferencia espectral. Para poder realizar la determinación de los analitos en presencia de interferencias espectrales se aplicó una regresión de MCP la cual permite cuantificar a partir de medidas no selectivas, es decir, en presencia de interferencias<sup>33</sup>.

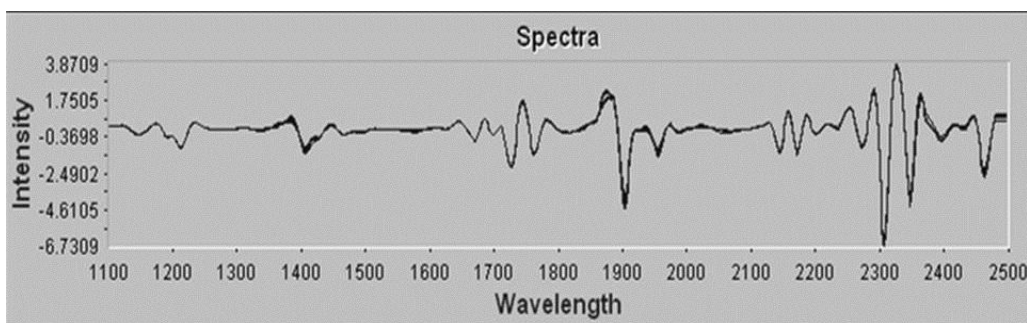


**Fig. 1:** Espectro del dodecilsulfonato de sodio (A) superpuesto con el espectro de perfume (B)

### Respuesta instrumental

En la figura 2 se muestra la curva de la segunda derivada del espectro de reflectancia en el infrarrojo cercano del detergente en polvo.

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 sí<sup>34</sup>, de allí que la ecuación de calibración obtenida no es la ecuación simple de una recta sino una ecuación más compleja que depende de varios factores.



**Fig. 2:** Segunda derivada del espectro de reflectancia en el infrarrojo cercano del detergente en polvo.

**Tabla 1:** Estadísticos de las calibraciones NIRS obtenidas para la determinación de humedad y SDBS en detergente en polvo.

Curva de Calibración	Coefficiente de Correlación	Coefficiente de determinación	Error estándar de calibración	Número de factores
% Humedad	0,9946	0,9892	0,0367	7
% SDBS	0,9998	0,9996	0,0447	7

Es bien conocido que curvas de respuestas no lineales pueden tener asociados coeficientes de regresión mayores a 0,9<sup>35</sup>, 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 linealidad<sup>32</sup>. Los resultados obtenidos para esta prueba se muestran en la tabla 2, y demuestran que ambas curvas tienen un comportamiento lineal en el rango de concentraciones indicado.

**Tabla 2:** Prueba de significancia de la correlación lineal que siguen las curvas de calibración en la determinación de SDBS y humedad en detergente en polvo

Curva de Calibración	Intervalo lineal obtenido (%)	Prueba t	
		t calculada	t tabulada
% Humedad	2,00 – 8,00	45,97	2,09
% SDBS	6,00 – 20,00	47,30	

### Estudio del efecto matriz

El efecto matriz se evaluó mediante la comparación estadística de los resultados obtenidos empleando las

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para las calibraciones NIRS. Las calibraciones obtenidas para ambos componentes son adecuadas, lo que se evidencia en los bajos errores estándar de calibración y los altos coeficientes de correlación y determinación.

### Linealidad e intervalo de trabajo

En el caso de la humedad se trabajó inicialmente en un intervalo de concentraciones de 2,0 a 10,0%, sin embargo fue necesario reducir el intervalo a 2,0-8,0 % para mejorar el coeficiente de correlación.

curvas ajustadas, con los resultados obtenidos empleando la curva de los estándares preparados en el laboratorio, para muestras de cinco niveles de concentración (por cada analito). La prueba t se realizó con un nivel de significancia del 95%. Para las curvas ajustadas de % humedad y % SDBS se obtuvieron coeficientes de determinación de 0,9996 para ambos analitos y errores estándar de calibración de 0,104 y 0,123, respectivamente.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la comparación. En todos los casos  $t_{calculada}$  es mucho mayor que  $t_{tabulada}$  manifestándose una diferencia significativa, rechazando la hipótesis nula que indica que a través de ambas curvas se obtienen los mismos resultados, y confirma la presencia del efecto matriz en la determinación de SDBS y humedad en detergente en polvo a través de NIRS. Es importante señalar que los estándares preparados contienen casi todos los componentes de la muestra, lo que indica que para la obtención de un modelo amplio de calibración, aplicable a muchos tipos de detergentes, es necesario incluir una gran variedad de detergentes en los estándares de calibración.

**Tabla 3:** Comparación de resultados experimentales obtenidos por la curva ajustada y sin ajustar para la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio y humedad en detergente en polvo

Analito	Concentración %		Prueba t (95% de confianza)	
	Curva sin ajustar	Curva ajustada	t <sub>experimental</sub>	t <sub>tabulada</sub>
SDBS	10,04 ± 0,02	10,2 ± 0,1	8,11	
	12,60 ± 0,04	12,4 ± 0,1	8,12	
	14,0 ± 0,2	14,6 ± 0,1	7,90	3,18
	17,6 ± 0,3	17,1 ± 0,1	7,03	
	19,1 ± 0,2	19,6 ± 0,1	8,91	
Humedad	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	11,37	
	3,7 ± 0,1	3,3 ± 0,1	10,64	
	4,9 ± 0,2	4,4 ± 0,1	7,15	3,18
	5,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1	12,58	
	6,5 ± 0,2	6,1 ± 0,1	9,07	

*Precisión del método*

En la tabla 4 se observan los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los estándares de detergentes. En el caso del SDBS todos los coeficientes de variación son menores a 2,2%, que es el máximo valor aceptado en función de la concentración de analito, de acuerdo con la teoría de Horwitz<sup>36</sup>, para afirmar que el método posee buena precisión. Para la humedad, aunque el valor del coeficiente de variación obtenido para el estándar de menor concentración es mayor al valor esperado de acuerdo a la teoría de Horwitz (2,8%), este mismo autor

señala<sup>37</sup> que la curva de Horwitz no aplica para parámetros como la humedad.

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 y humedad en detergentes en polvo mediante NIRS es robusto, es decir, no existen factores externos que alteren de manera importante los resultados de la determinación.

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

Analito	Repetibilidad (CV)%	Precisión Intermedia (CV)%	NIRS ( $\bar{x} \pm s$ ) %	Método de referencia ( $\bar{x} \pm s$ ) %
SDBS	0,82	0,99	10,2 ± 0,1	10,1 ± 0,1
	0,87	0,86	12,5 ± 0,1	12,6 ± 0,1
	0,73	0,76	14,6 ± 0,1	14,7 ± 0,1
	0,62	0,58	17,1 ± 0,1	17,0 ± 0,1
	0,44	0,48	19,59 ± 0,09	19,6 ± 0,1
Humedad	3,65	3,81	2,34 ± 0,09	2,2 ± 0,1
	2,45	2,69	3,36 ± 0,09	3,5 ± 0,1
	0,88	2,13	4,5 ± 0,1	4,5 ± 0,1
	1,40	1,94	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1
	1,15	1,35	6,10 ± 0,08	6,1 ± 0,2

*Exactitud del método*

En la tabla 5 se muestran los resultados estadísticos obtenidos en la validación de las calibraciones NIRS. En ambos casos existe una correlación significativa entre los

valores obtenidos mediante los métodos de referencia versus los obtenidos mediante NIRS, y bajos errores estándar de predicción, lo que verifica la exactitud del método.

**Tabla 5:** Estadísticos de la validación externa de las ecuaciones de calibraciones NIRS obtenidas para la determinación de humedad y SDBS en detergente en polvo.

Curva de Calibración	Coefficiente de Correlación	Coefficiente de determinación	Error estándar de predicción	Coefficiente de Fisher	Probabilidad
% Humedad	0,9944	0,9888	0,1464	2031	<0,001
% SDBS	0,9992	0,9985	0,1346	15283	<0,001

No fue posible determinar el límite de cuantificación debido a que las características de la muestra no permitieron llevar a cabo la preparación de blancos necesarios para calcular el límite de detección. Sin embargo, según la bibliografía<sup>38</sup> el límite de cuantificación (calculado como 10 veces la desviación estándar del blanco) corresponde a un coeficiente de variación de 10%<sup>38</sup>. De acuerdo a los resultados obtenidos (tabla 3) el límite de cuantificación es muy inferior al rango de concentraciones de trabajo para cada analito, por lo que es posible trabajar en los rangos especificados a un alto nivel de confianza.

#### *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%<sup>39</sup>. Por su parte la incertidumbre combinada se obtuvo partiendo del error estándar de la curva de calibración.

Para el SDBS la incertidumbre requerida se calculó empleando un límite de control de 1,5 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)<sup>40</sup>, obteniéndose una incertidumbre expandida de 0,0208; el cual es mayor que la incertidumbre requerida (0,125). En el caso de la humedad el valor del límite de control fue 1 y el factor de riesgo 2 (causa pérdidas leves), y se obtuvo una incertidumbre expandida de 0,246, la cual es mayor a la incertidumbre requerida (0,166).

De acuerdo a los resultados obtenidos para la incertidumbre es necesario realizar un estudio detallado de las fuentes de incertidumbre para disminuirlas y adecuarlas a lo requerido.

#### **Conclusiones**

Se demostró la presencia de efecto matriz en la determinación de dodecibenceno sulfonato de sodio y de humedad en detergente en polvo, a través de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano. Por lo que se recomienda para la obtención de un modelo amplio de calibración, aplicable a muchos tipos de detergentes e incluir una gran variedad de detergentes, en los estándares de calibración. También se comprobó la

existencia de interferencias espectrales, por lo que es necesario aplicar el método de regresión de mínimos cuadrados parciales 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 y humedad en detergente en polvo mediante NIRS, en rangos de concentración de 2 a 8% para la humedad y 6 a 20% para el SDBS. Sin embargo, se recomienda hacer un estudio detallado de las fuentes de incertidumbre de los métodos propuestos para adecuarlas al requerimiento.

La validación externa confirmó la exactitud del método NIRS para la determinación de la concentración de dodecibenceno sulfonato de sodio y humedad en detergente en polvo, por lo que se concluye que los métodos propuestos son aplicables para la determinación de este analito y parámetro en detergente en polvo.

#### **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, Loen/Stryn, Norway, 8th - 11th June (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. R Nagarajan, P Singh, R Mehrotra. Direct Determination of Moisture in Powder Milk Using Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**. Volume 2006, Article ID 51342, 1-4 (2006).
8. P Walling, J Dabney. Application of near infrared reflectance spectroscopy to the quality assurance of surfactant. **Journal Society Cosmetic Chemistry**, **3(7)**, 445-459 (1986).
9. P Walling J Dabney. Process control of shampoo with near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal Society Cosmetic Chemistry**, **3(9)**, 191-199 (1988).
10. H Mark, J. Workman. Statistics in Spectroscopy 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, (2003).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. F Barton, Theory and principles of near infrared spectroscopy. **Spectroscopy Europe**, **14(1)**, 12-18 (2002).
15. M Fuller, G Ritter, C Draper. Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Algorithm Implementation. **Applied Spectroscopy**, **42(Part I)**, 217-227 (1988).
16. M Fuller, G Ritter, C Draper. Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. **Application to Detergent Analysis**. **42(Part II)**, 228-236 (1988).
17. L Medina. Estudio de los parámetros de validación de los métodos para la determinación de lauril sulfato de sodio (SLS) y triclosan en crema dental mediante espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. Octubre 2008.
18. Y Jiménez, M López. Aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano para determinar dodecilbenzeno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos. **Avances en Química**, **6(2)**, 38-46 (2011).
19. Ingredient Safety Information - Phys-chem, Environmental Hazard and Fate data. Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS) Disponible en: ([http://www.scienceinthebox.com/en\\_UK/glossary/linalkysulp\\_en.html](http://www.scienceinthebox.com/en_UK/glossary/linalkysulp_en.html)). Fecha de consulta 06/06/2011
20. IUCLIC The International Uniform Chemical Information Database, SIAM 20, 19-21. 2005
21. 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).
22. 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).
23. P Alvarez, A Rosso. Criterios de Validación en métodos analíticos instrumentales para industria farmacéutica. 4<sup>o</sup> Jornadas de Desarrollo e Innovación. Centro de Investigación y Desarrollo en Química y Petroquímica (CEQUIPE). Argentina (2002).
24. Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products. Australia (2004).
25. COVENIN 1426-95. Detergentes sintéticos para uso doméstico. Determinación del tensioactivo aniónico. Fondonorma. Caracas. Venezuela (1995).
26. Norma Técnica Colombiana NTC 2123. Tensioactivos aniónicos para fabricación de productos cosméticos. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). Bogota. Colombia (2006).
27. M Escobedo, J. Salas. P. CH. Mahalanobis y las aplicaciones de su distancia estadística. **CULCyT//Estadística**, **5(27)**, 13-20 (2008).
28. Manual Visión. Versión 2.30. Tidestone Technologies (2000).
29. S Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante aplicación a la industria petroquímica. Tarragona: Universitat Rovira I Virgili (2002).
30. 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).
31. 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-2<sup>nd</sup> Edition. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, **1(3)**, 185-186 (1993).
32. J Miller, J Miller. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4<sup>ta</sup> ed. Madrid: Prentice Hall (2002).

33. J Ferré. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo. Universidad Rovira i Virgili. Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Tarragona (2004).
34. N Saboya. Análisis de control de preparados farmacéuticos mediante espectroscopia en el infrarrojo próximo. España: Universitat autònoma de Barcelona;( 2003).
35. I González-Pérez, A Quintana. Linealidad, algo más que  $r^2$ : un ejemplo práctico. **CENIC Ciencias Biológicas**. **37(2)**, 87-92 (2006).
36. W Horwitz, L Kamps, R Boyer. Quality assurance in the Análisis of Foods for Trace Constituents. **J. Assoc. Of Anal. Chem.**, **63(6)**, 1344-1354 (1980).
37. W Horwitz, R Albert. The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precisión. **Association of Analytical Chemistry**, **89(4)**, 1095-1109 (2006).
38. V Thomsen, D Schatzlein, D.Mercuro. Limits of Detection in Spectroscopy. Tutorial. **Spectroscopy** **18(12)**, 112-114 (2003).
39. S Ellison, M Rosslein, A Williams. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM/ CITAC Guide CG 4. 2<sup>nd</sup> Edition (2000).
40. Laboratorio de metrología MetAs SA de CV. Evaluación de Consistencia Metrológica. **La Guía MetAs**. **2(10)**, 1-4 (2002). Disponible en: <http://www.metas.com.mx/guiametas/la-guia-metas-02-10-consist.pdf>.