

UNA INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROMETRÍA DE DERIVADAS

P.L. López-de-Alba y L. López-Martínez*

INTRODUCCIÓN

La diferenciación de espectros de absorción presenta considerables ventajas para la espectrometría en la zona ultravioleta-visible, pues permite extraer información tanto cualitativa como cuantitativa de espectros con bandas no resueltas.

La espectroscopía o espectrofotometría de derivadas es una técnica empleada para aumentar la estructura fina de las curvas espectrales. Consiste en calcular la primera, segunda o derivadas de orden superior de la intensidad o absorbancia respecto a la longitud de onda.

Aunque introducida a mediados de la década de los cincuenta,¹⁻³ que fue cuando se demostraron sus ventajas en la resolución de determinados problemas analíticos, no fue aceptada sino con dificultad debido al elevado precio inicial de los instrumentos y a que se limitaba a la obtención de la primera derivada. La introducción de la diferenciación electrónica ha hecho posible la obtención de derivadas de orden superior y ha abierto a la espectrofotometría de derivadas un amplio campo de aplicaciones a un precio razonable.

En esta última década han aparecido numerosos trabajos que demuestran las grandes posibilidades de esta técnica, pudiendo ser utilizada en todos aquellos casos en que el tratamiento cuantitativo de los espectros de orden cero es difícil o incluso imposible, así como para la detección y localización de características espectrales de componentes mal resueltos de espectros complejos y para la reducción de interferencias debidas a la absorción de fondo.⁴⁻⁸

La espectrofotometría de derivadas se ha utilizado no solamente para espectros ultravioleta-visible, sino también en espectrofotometría infrarroja,⁹⁻¹⁰ absorción atómica y fotometría de llama¹¹⁻¹² y en espectrofluorimetría convencional y sincrónica.¹³⁻¹⁶

Esta técnica permite incrementar considerablemente dos aspectos básicos en cualquier técnica analítica: la sensibilidad y la selectividad; simplificando con ello notablemente la metodología analítica para muchos problemas, pues permite su resolución de forma directa, esto es, sin tener que efectuar separaciones.

La selectividad se encuentra limitada en espectrofotometría UV-visible debido al inherente solapamiento de las bandas vibracionales y rotacionales con las transiciones electrónicas. Las anchas bandas resultantes pueden solaparse fácilmente con las de otros espectros. También afecta a la sensibilidad que se encuentra limitada por la dispersión de radiación debida al disolvente.

Una desventaja que presenta esta técnica es que la diferenciación disminuye la relación señal/ruido, por lo que es necesario un filtrado de la señal resultante.¹⁷

Como indicio del aumento de popularidad de la espectrofotometría de derivadas, se puede señalar que la revista *Analytical Chemistry* ha introducido a partir de 1984, en sus números dedicados a revisar las publicaciones sobre espectrofotometría de absorción UV-visible, un apartado dedicado a espectrofotometría de derivadas.¹⁸⁻²⁰ Por otra parte, han sido numerosas las revisiones bibliográficas aparecidas sobre el tema.²¹⁻³⁵

1. PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS ESPECTROS DERIVADOS

Bajo el nombre de espectro derivado se entiende la representación gráfica, en un intervalo determinado de longitudes de onda, del cociente diferencial $dA/d\lambda$ para la primera derivada, $d^2A/d\lambda^2$ para la segunda y así sucesivamente para las derivadas de orden superior.

Una banda de absorción simple posee dos puntos de inflexión y un máximo de absorción a longitudes de onda características que son independientes de la concentración. Por consiguiente, la función $dA/d\lambda$ pasa por un máximo y un mínimo en los puntos de inflexión y vale cero en el máximo. La distancia vertical entre el máximo y el mínimo de la derivada se denomina "amplitud" y constituye el parámetro analítico que suele utilizarse para relacionarlo de forma lineal con la concentración.

La primera derivada se utiliza mucho para la determinación exacta del máximo de absorción, especialmente cuando se trata de picos anchos.³⁶⁻³⁸

La segunda derivada del espectro simple (gaussiano) presenta dos máximos correspondientes a los pun-

*Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad de Guanajuato
L. de Retana No. 5,
Guanajuato, Gto.,
36000 México.

Recibido:
10 de octubre de
1992
Aceptado:
1 de abril de 1993

tos de inflexión del espectro de primera derivada, mientras que el máximo de absorción del espectro de orden cero aparece ahora como un mínimo. En una curva de absorción compleja los puntos de inflexión negativos de los picos de absorción coinciden a menudo con los máximos de las bandas individuales de los componentes. Hay que señalar que debido al proceso de diferenciación, y según las condiciones del registro, la posición del cero en la primera derivada y la del mínimo en la segunda derivada, pueden ser desplazados de manera más o menos apreciable con respecto a la posición del máximo de absorción en el espectro original. No obstante, ello no representa ningún inconveniente para el tratamiento cualitativo y cuantitativo de los espectros derivados. En principio, en la segunda derivada, las alturas entre los máximos (D) son proporcionales a la concentración del analito (figura 1).

La espectrofotometría de derivadas aumenta generalmente la resolución, pues es habitual que una banda del espectro de absorción sea el resultado de la superposición de varias bandas que, bien por las características del espectrofotómetro, o bien, porque se trata de una estructura fina, no es posible resolverla en sus bandas individuales. Éste es el caso del óxido de holmio cuyo espectro de absorción presenta dos pequeños máximos muy próximos entre 475.0 y 500.0 nm. La obtención de la segunda derivada permite su correcta separación y medida.³⁹

La diferenciación discrimina bandas estrechas frente a bandas anchas. La amplitud D_n de la derivada de orden n , está relacionada con la n -ésima potencia de la inversa del ancho de banda W del espectro de orden cero.⁸

$$D_n \propto \left(\frac{1}{W}\right)^n$$

Lo cual significa que para dos bandas coincidentes de igual intensidad, la amplitud de la n -ésima derivada de una banda estrecha X es mayor que la de una banda ancha y en un factor $(W_y/W_x)^n$. Esto hace posible la determinación de un componente que presente una banda estrecha en presencia de otro que se encuentra en exceso (matriz), lo que originará, por tanto, un espectro ancho.⁴⁰⁻⁴¹

2. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO POR UTILIZACIÓN DE ESPECTROS DERIVADOS

La utilización de espectros derivados tiene gran utilidad tanto con fines cualitativos como cuantitativos. Una banda de absorción de un espectro de orden cero, permite la identificación de la sustancia sólo a través de la posición del máximo de absorción como único punto de referencia; máximo que, en bandas de absorción anchas, sólo puede ser fijado de una manera aproximada. Ese punto de referencia único que posee un pico de absorción normal, contrasta con los tres puntos de re-

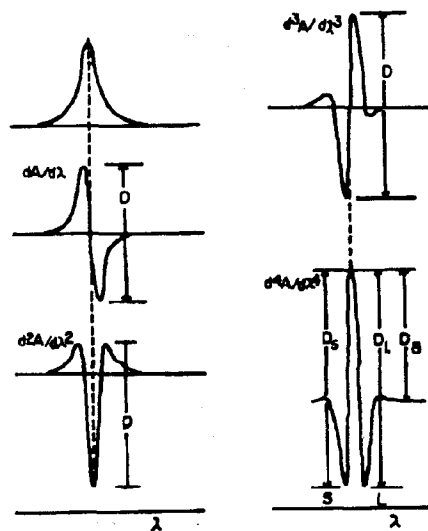


Figura 1. Espectros de absorción de orden cero y derivados de primero, segundo, tercero y cuarto orden, donde la D indica la posible señal analítica a utilizar.

ferencia de un espectro de primera derivada (máximo, mínimo y corte con abscisas), o bien, con los cinco puntos de referencia de un espectro de segunda derivada. Por otra parte, para una especie absorbente dada, la relación entre los valores de los extremos (máximo y mínimo consecutivos) es una magnitud característica de la sustancia e independiente de la concentración, disponiendo en consecuencia de más datos para las identificaciones cualitativas.

Para una sustancia absorbente y para una longitud de onda dada, la ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia es proporcional a la concentración ($A = \epsilon \cdot b \cdot C$). En cambio, si se fija la concentración en un valor constante, la absorbancia A de la disolución es función de la longitud de onda utilizada, puesto que $\epsilon = f(\lambda)$. Si se deriva la ecuación anterior con respecto a la longitud de onda, obteniendo la primera derivada del espectro de absorción, se tiene:

$$\frac{dA}{d\lambda} = -0.434 \cdot \frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{d\lambda} = b \cdot C \cdot \frac{d\epsilon}{d\lambda}$$

suponiendo $dI/d\lambda = 0$

Ahora bien, para una longitud de onda dada, el término $d\epsilon/d\lambda$ es una constante característica del sistema en estudio, por lo que la expresión puede ser escrita como $dA/d\lambda = K \cdot C$. Es decir, para una longitud de onda dada, la pendiente del espectro de absorción es función lineal de la concentración. La sensibilidad por su parte, no depende en términos absolutos del valor de ϵ , como ocurre en espectrofotometría clásica, sino de la variación de ϵ con la longitud de onda.

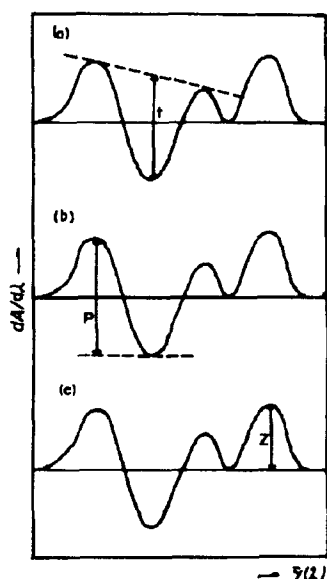


Figura 2. Diferentes métodos para la obtención de la señal analítica en los espectros derivados.

La señal analítica corresponderá a una amplitud determinada y la elegida será aquella que sea directamente proporcional a la concentración de analito, e intercepte el cero, esto es, no tenga ordenada en el origen y no se afecte por la presencia de bandas interferentes, o por cambios en los parámetros (altura, anchura, etcétera) de la banda interferente. Se elegirá, por tanto, aquella amplitud que menos se afecte por la variación de la matriz y dé lugar a la mejor calibración. Sin embargo, no es necesario generalmente obtener la intensidad absoluta de la banda de analito, sino sólo que ésta sea proporcional.

Los procedimientos más usados para obtener el parámetro analítico son:

a) *Método de la tangente.* Se traza la tangente entre dos máximos vecinos y se mide, en la dirección paralela al eje de ordenadas, la distancia entre la tangente y el mínimo situado entre los dos máximos. Con este método se elimina, o al menos se mantiene en unos límites pequeños, la influencia no específica de la absorción de fondo.

b) *Medida de la separación entre picos.* Se mide la separación entre un máximo y un mínimo vecinos, que sean característicos de la sustancia que se determina. Este método es especialmente adecuado para la determinación cuantitativa en presencia de turbidez, o cuando haya una absorción de fondo poco definida.

c) *Medida de la altura hasta la línea base.* Se mide la separación entre el máximo y la línea de cero (figura 2).

Si se calcula ahora la segunda derivada, de la ley de Lambert-Beer, resulta:

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = 2.303 \cdot C^2 \cdot \lambda^2 \cdot \left(\frac{d\epsilon}{d\lambda}\right)^2 - 0.434 \cdot \frac{1}{I} \cdot \frac{d^2I}{d\lambda^2} = C \cdot \frac{d^2\epsilon}{d^2\lambda}$$

Análogamente será constante $d^2\epsilon/d\lambda^2$ para una longitud de onda dada. En ese espectro de segunda derivada que presenta dos máximos adyacentes y un mínimo correspondiente al máximo de absorción del espectro cero, serán proporcionales a la concentración de analito, tanto ambas amplitudes de máximo a mínimo como la distancia de línea de cero a mínimo.

Para derivadas de orden superior la situación es más compleja, pero habitualmente se mantiene la proporcionalidad de la señal derivada con la concentración de analito.

3. EFECTO DE LA DERIVACIÓN SOBRE LOS PICOS DE ABSORCIÓN SOLAPADOS

Las ventajas de la derivación en un espectro simple y la forma en la que se representa, ya han quedado enmarcadas anteriormente; sin embargo, la forma de las derivadas cambia radicalmente, si la banda de un componente está solapada con el espectro de absorción principal en el espectro de orden cero. A pesar de ello, pueden ser identificadas características espectrales o pequeños hombros en el espectro principal e incluso se pueden distinguir espectros similares. Lo que sí cambia en presencia de pequeñas concentraciones de componentes acompañantes que absorben en la misma zona, es el número, posición y forma de los máximos y mínimos de los espectros derivados. En la figura 3, se muestra un ejemplo del argumento anterior.

Se puede determinar, por tanto, la concentración de un analito cuyo espectro esté fuertemente solapado con otro pico. De hecho, el empleo de la primera derivada para la determinación de la concentración de un analito en presencia de considerable concentración de una especie interferente con la que solapa fuertemente el espectro, es más adecuada y está menos sujeta a errores sistemáticos.⁵

4. FACTORES QUE AFECTAN AL CÁLCULO DE DERIVADAS

Cuando se calcula una derivada a partir del espectro original, se debe buscar siempre un compromiso entre la fidelidad con que se calcula la derivada y la relación señal/ruido.

La ecuación antes señalada, indica que el ruido aumentará conforme lo haga el orden de la derivada. Esta disminución de la relación señal/ruido, se puede obviar promediando el cálculo de la derivada sobre una zona de longitudes de onda que sea grande comparada con la estructura del ruido, esto es empleando un $\Delta\lambda$ (incremento de longitud de onda) mayor para calcular la derivada. Sin embargo, al aumentar el intervalo de

longitudes de onda la derivada estará cada vez más distorsionada. A continuación, se comentarán estos dos aspectos, la distorsión y la relación señal/ruido.

4.1. Distorsión

Una curva derivada calculada con un incremento de longitud de onda finito, se distorsiona debido a una disminución en la señal derivada y a una disminución en la resolución.

Hay una medida cuantitativa de la disminución en la señal derivada que se obtiene definiendo el factor de distorsión $F_{n,\lambda}$, como la máxima altura medida de máximo a mínimo calculada con una longitud de onda finita ($\Delta\lambda$) dividida por la calculada exactamente ($d\lambda$):

$$F_{n,\lambda} = \frac{H_{n,\lambda}}{H_n} d\lambda$$

Es importante señalar que la distorsión no afecta a la linealidad de la señal derivada con la concentración, pues λ^n es un operador lineal.

4.2. Relación señal/ruido

La relación señal/ruido (S/N) va disminuyendo al aumentar el orden de la derivada. El ruido de un espectro normal se puede expresar como la desviación estándar de la absorbancia del blanco, σ_0 . Para una n -ésima derivada, la desviación estándar, σ_n , se calcula a partir de σ_0 empleando las reglas de propagación de errores.

La relación señal/ruido de una señal derivada depende de la forma del espectro. Si la banda es gaussiana y se supone que la relación S/N es 1 en el espectro de orden cero, para la primera derivada sería $2.02/M$, para la segunda $3.26/M^2$, para la tercera $8.10/M^3$, para la cuarta $17.8/M^4$, etcétera, donde M es el número de puntos del pico a mitad de altura.

Debido a esta disminución de la relación S/N, los métodos de derivación utilizados emplean técnicas de suavizado o filtrado para controlar el incremento del ruido. El proceso de suavizado supone la convolución de la serie de datos mediante una función de filtrado, función que consiste en un conjunto de coeficientes de peso. Los diferentes métodos de suavizado o filtrado existentes difieren en la forma de cálculo de los coeficientes.

El efecto de suavizado depende de dos variables: a) la razón de suavizado, que es el cociente de la anchura del pico suavizado con el número M de puntos de anchura a mitad de altura, y b) del número de veces que se efectúa el suavizado.

El cociente de la relación S/N de n -ésima derivada no suavizada, $(RSN)_n$, a la relación S/N normal no suavizada $(RSN)_0$, viene dado por:

$$\frac{(RSN)_n}{(RSN)_0} = \alpha_n \cdot C_n \cdot r^{(n+0.5)} \cdot \sqrt{M}$$

donde C_n es una constante que aumenta con el orden

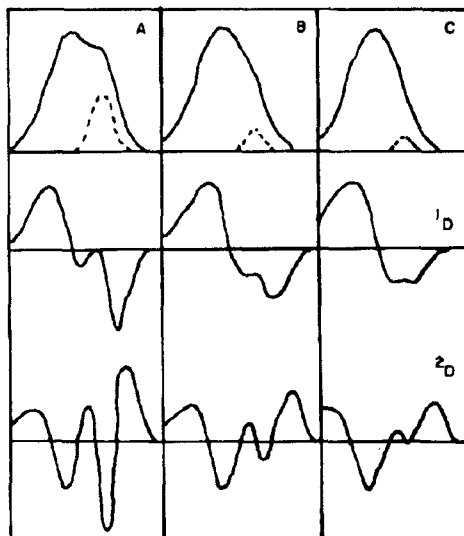


Figura 3. Observación de las señales analíticas de dos espectros totalmente solapados, utilizando el método de derivación.

de la derivada y α_n es el factor de atenuación de la n -ésima derivada para un cociente de suavizado r .

Los cocientes de la relación S/N se incrementan con el valor de r , pero tienden a converger a altos valores. En consecuencia la disminución de la relación S/N habitualmente observada al diferenciar, se puede obviar si se suaviza suficientemente.

5. VENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE DERIVADAS

5.1. Medida exacta de la longitud de onda del máximo

La primera derivada del espectro es muy útil para determinar la posición exacta de los máximos de absorción del espectro normal. Si el espectro se presenta como una banda ancha, la posición del máximo sólo se fija de manera aproximada; sin embargo, en el espectro derivado, el máximo viene determinado exactamente por el corte con el eje de abscisas. En la práctica, puede ser necesario corregir un pequeño desplazamiento de longitud de onda dependiendo de las condiciones de registro utilizadas.

5.2. Mejor resolución de los espectros

La estructura fina de un espectro, que normalmente es difícil de ver en un espectro de orden cero, suele resolverse mejor en espectros derivados. Suele ser más conveniente emplear la segunda derivada ya que los máximos y mínimos del espectro normal y los de la segunda derivada aparecen casi a las mismas longitudes de onda y la estructura fina del espectro se pone mejor de manifiesto que en la primera derivada.

5.3. Análisis de una muestra turbia

Las disoluciones turbias presentan habitualmente un aumento continuo de absorbancia hacia longitudes de onda más cortas y no originan ninguna variación espectral apreciable en la primera y segunda derivada. Al operar con espectros derivados de muestras turbias, se elimina el efecto de la absorción de fondo debido a la turbidez, aunque hay que mantener ésta a un nivel razonable.

5.4. Determinaciones cuantitativas en sistemas de dos o más componentes

Es su aplicación más importante y generalizada, como se pondrá de manifiesto posteriormente. La aplicación cuantitativa de máximos solapados es difícil sobre todo si son pequeños en relación con el espectro total. Sin embargo, la espectroscopía derivada permite su análisis con errores sistemáticos aceptables.

La espectroscopía de derivadas permite determinar sustancias con bandas de absorción relativamente estrechas que estén solapadas con una banda ancha de un segundo componente. Se supone que el componente que se desea determinar sólo sea visible en el espectro de la mezcla por un pequeño pico o un hombro. La determinación de un componente por espectroscopía convencional en estas condiciones sólo puede efectuarse aceptando grandes errores sistemáticos. La utilización de la derivada de un espectro permite, bajo ciertas condiciones, hacer determinaciones cuantitativas con errores pequeños.⁴²

Se han empleado diversos métodos con objeto de resolver mezclas. En unos casos se ha propuesto medir

a una longitud de onda a la cual no contribuya el compuesto interferente. En otros, se resuelve el problema planteando un conjunto de ecuaciones de cuya solución se obtengan las concentraciones deseadas.

5.4.1. Técnica de medida de zero-crossing

Esta técnica de medida utiliza el valor absoluto del espectro derivado del orden que se esté utilizando, a un valor de abscisa correspondiente a una longitud de onda a la que presente valor cero el espectro derivado del componente cuya interferencia se desee evitar. Las medidas realizadas a esa longitud de onda en el espectro mezcla podrán ser función solamente de la concentración del componente que se analiza.^{43,44}

Si se considera una mezcla de dos componentes 1 y 2 que se encuentran en concentración C_1 y C_2 . Como la absorbancia es una propiedad aditiva, se cumplirá:

$$A_1 = \epsilon_1 \cdot C_1 \quad \text{y} \quad A_2 = \epsilon_2 \cdot C_2$$

$$A = \epsilon_1 \cdot C_1 + \epsilon_2 \cdot C_2, \quad \text{si } b = 1$$

siendo ϵ_1 y ϵ_2 las absorptividades molares de las sustancias respectivas. Si se derivan respecto a la longitud de onda, se obtiene la primera derivada del espectro suma, es decir:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C_1 \cdot \frac{d\epsilon_1}{d\lambda} + C_2 \cdot \frac{d\epsilon_2}{d\lambda}$$

Es decir, la pendiente de la curva espectral de la mezcla, es la suma de las pendientes individuales de cada componente.

Si se opera a una longitud de onda tal que se verifique que $d\epsilon_1/d\lambda = 0$, es decir, a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del componente 1, se podrá determinar la concentración del componente 2. En efecto, en este caso se cumplirá que:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C_2 \cdot \frac{d\epsilon_2}{d\lambda}$$

El único requisito para la determinación, es que las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción de los dos componentes estén suficientemente diferenciadas (figura 4).

Operando a la longitud de onda λ_1 , la medida de la distancia AB permite determinar la concentración C_2 . Un razonamiento análogo, permite determinar la concentración C_1 , o bien, utilizar la segunda derivada del espectro suma.

La exactitud conseguida en la mezcla de componentes, depende de los parámetros siguientes:

- Relación de la altura de la banda que interfiere y de la banda de interés analítico.
- Lo mismo respecto a la anchura medida.
- Separación entre los máximos de absorción de los componentes.

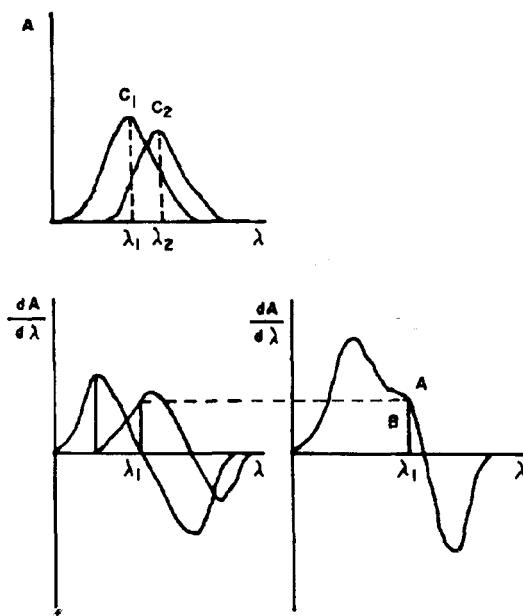


Figura 4. Aplicación de la técnica del zero crossing para la obtención de la señal analítica utilizable en la cuantificación.

5.4.2. Método de regresión lineal a múltiples longitudes de onda

Para cada longitud de onda, la absorbancia de una mezcla de dos componentes puede expresarse por:

$$A = \varepsilon_1 \cdot b \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot b \cdot C_2$$

donde ε_i y C_i ($i = 1$ ó 2) son las absorptividades y las concentraciones de los analitos respectivamente.

Las absorptividades ε_p se calculan a partir de los valores de la absorbancia de una disolución patrón; así para cada componente:

$$A_{p_i} = \varepsilon_i \cdot b \cdot C_{p_i}$$

donde C_{p_i} es la concentración del patrón.

Operando con las ecuaciones anteriores y si $C_{p_1} = C_{p_2} = 1$, se obtiene:

$$\frac{A_1}{A_{p_1}} = C_1 + \frac{A_{p_2}}{A_{p_1}} \cdot C_2$$

Representando A_1/A_{p_1} frente a A_{p_2}/A_{p_1} para cada longitud de onda, se obtiene una recta cuya ecuación se ajusta por mínimos cuadrados y en la que las concentraciones de los dos analitos se deducen de los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente.

Los coeficientes de correlación, r , de la recta y la desviación estándar, σ_n , son los parámetros que indicarán el grado de ajuste del espectro experimental frente al calculado. Este método sirve además, como criterio de selección del intervalo de longitudes de onda más apropiado para la determinación,⁴⁵ puesto que sólo se obtendrán líneas rectas para las longitudes de onda donde se cumpla la aditividad de las absorbancias.⁴⁶

5.4.3. Método de derivadas de espectros divididos

Una posibilidad nueva de cálculo ha sido desarrollada recientemente por Salinas, Berzas y Espinosa-Mansilla,⁴⁷ operando sobre cocientes de espectros de absorción. Si se consideran dos componentes 1 y 2, y si se cumple la ley de Lambert-Beer ($b = 1$), el espectro de absorción vendrá definido por:

$$A_{1\lambda} = \varepsilon_{1,\lambda} \cdot C_1 + \varepsilon_{2,\lambda} \cdot C_2$$

donde $A_{1,\lambda}$ es la absorbancia de la mezcla a la longitud de onda λ , $\varepsilon_{1,\lambda}$ y $\varepsilon_{2,\lambda}$ son las absorptividades molares a esa misma longitud de onda λ .

Si la anterior ecuación se divide por la ecuación del espectro de una disolución patrón de 1, de concentración C_1^0 , se puede escribir:

$$\frac{A_{1,\lambda}}{\varepsilon_{1,\lambda} \cdot C_1^0} = \frac{C_1}{C_1^0} + \frac{\varepsilon_{2,\lambda} \cdot C_2}{\varepsilon_{1,\lambda} \cdot C_1^0}$$

que se puede simplificar en:

$$\frac{A_{1,\lambda}}{\varepsilon_{1,\lambda}} = C_1 + C_2 \cdot \frac{\varepsilon_{2,\lambda}}{\varepsilon_{1,\lambda}}$$

Representando $A_{1,\lambda}/\varepsilon_{1,\lambda}$ en función de $\varepsilon_{2,\lambda}/\varepsilon_{1,\lambda}$ se obtiene una línea recta. La ordenada en el origen da el valor de C_1 y la pendiente, C_2 .

También se puede calcular la concentración del componente 2 en presencia de 1, utilizando la primera derivada de la ecuación anterior:

$$\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{A_{1,\lambda}}{\varepsilon_{1,\lambda} \cdot C_1^0} \right) = \left(\frac{C_2}{C_1^0} \right) \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{\varepsilon_{2,\lambda}}{\varepsilon_{1,\lambda}} \right)$$

Ecuación que señala que la derivada del cociente de espectros para la mezcla sólo depende de los valores de C_2 y C_1^0 y es independiente del valor de C_1 en la mezcla. Para establecer la curva de calibración, se registran y almacenan espectros de disoluciones de diferentes concentraciones de 2 y el espectro de una disolución de 1 pura, de concentración C_1^0 . Las amplitudes para 2 serán entonces divididas por las correspondientes de 1 para cada longitud de onda, operando como antes se ha dicho; esto es, diferenciando el cociente de espectros así obtenidos, y representando para una determinada longitud de onda frente a C_2 . Análogamente se puede calcular el componente 1.

5.4.4. Análisis de multicomponentes

En este apartado, se hace referencia a la resolución de espectros complejos correspondientes a mezclas de más de dos componentes.

La aplicación de la aditividad de la ley de Lambert-Beer a la mezcla de los distintos componentes se puede expresar para las distintas longitudes de onda y de la siguiente manera:

$$y_1 = b_0 + b_1 \cdot x_{11} + b_2 \cdot x_{21} + \dots + b_k \cdot x_{k1} + e_1$$

$$y_2 = b_0 + b_1 \cdot x_{12} + b_2 \cdot x_{22} + \dots + b_k \cdot x_{k2} + e_2$$

$$y_3 = b_0 + b_1 \cdot x_{13} + b_2 \cdot x_{23} + \dots + b_k \cdot x_{k3} + e_3$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$y_j = b_0 + b_1 \cdot x_{1j} + b_2 \cdot x_{2j} + \dots + b_k \cdot x_{kj} + e_j$$

donde y_j representa la absorbancia de la mezcla a las distintas longitudes de onda j ($j = 1, 2, 3, \dots, n$), b_0 es un término de corrección de la absorbancia (atribuible a un ajuste de línea base); b_i representa los valores de concentración de cada uno de los k componentes de la mezcla i ($i = 1, 2, 3, \dots, k$); x_{ij} representa los valores de la absorptividad de los diferentes componentes i a las j longitudes de onda y e_j es el error del ajuste, es decir, la diferencia entre las absorbancias experimental y la calculada a cada longitud de onda j .

Para que la solución de este sistema sea única es necesario que $n > k + 1$.

Una forma de resolución de este sistema es utilizar el método de mínimos cuadrados que minimiza la suma de cuadrados de los errores (SCE) y que se puede definir como:

$$\text{SCE} = \sum_{j=1}^{j=n} e_j^2 = \sum_{j=1}^{j=n} \left(y_j - \sum_{i=1}^{i=k} b_i \cdot x_{ij} \right)^2$$

donde en términos de notación matricial se expresa como:

$$\text{SCE} = (Y - X\beta)' (Y - X\beta)$$

donde la prima (') de un vector o una matriz indica su traspuesta.

Para determinar los parámetros por mínimos cuadrados que minimizan la suma cuadrática de errores, se deriva con respecto a cada elemento de β y se iguala a cero.

$$\frac{\delta \text{SCE}}{\delta b} = \frac{\delta (Y - X\beta)' (Y - X\beta)}{\delta \beta} = X'(Y - X\beta) =$$

$$X'Y - X'X\hat{b} = 0$$

en donde b es el vector de los valores estimados de concentraciones. De la ecuación anterior se obtiene:

$$\hat{b} = (X'X)^{-1} X'Y \quad (*)$$

El modelo de regresión estimado es $\hat{Y} = X \cdot \hat{b}$ y la diferencia entre la observación Y_j y el valor \hat{Y} es el error; o sea, el vector de residuales se expresa por $e = Y - \hat{Y}$.

El grado de ajuste entre el espectro experimental y el calculado con las concentraciones halladas, se expresa con los siguientes parámetros:

- valor del término independiente, b_0
- desviación estandar, σ_n
- coeficiente de correlación, r .

Por la aplicación de la ecuación (*), se calcula la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla conociendo el espectro de la misma y los espectros de cada uno de los componentes. El espectro completo puede ser sustituido por medidas a un cierto número de longitudes de onda, pero la exactitud del resultado aumenta con el número de medidas realizadas.⁴⁸

Como ya puede suponerse, la bondad de los resultados depende de la calidad de los espectros de los patrones, por lo que es necesario asegurarla promediando los espectros obtenidos de disoluciones distintas. Aunque esto supone un mayor esfuerzo y tiempo, hay que tener en cuenta que sólo es necesario efectuarlo una sola vez.

6. INSTRUMENTACIÓN

Los sistemas experimentales utilizados para obtener derivadas de un espectro se pueden dividir en dos clases generales:

1. Los que utilizan la señal de salida de un espectrofotómetro

- Diferenciación electrónica.
- Tacómetros mecánicos.
- Diferenciación digital.

2. Los que operan sobre el haz de radiación en la parte óptica de un espectrofotómetro.

- Espectrofotometría de doble longitud de onda.
- Modulación de la longitud de onda.
- Sustracción de espectros desplazados.

A. Diferenciación electrónica

Supone la diferenciación del voltaje de salida del espectrofotómetro respecto al tiempo, originando la señal dI/dt . Si la velocidad de variación de la longitud de onda se mantiene constante, $d\lambda/dt = \text{cte.}$, la derivada respecto a la longitud de onda será:

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dI}{dt} \frac{d\lambda}{dt} = \text{cte.} \cdot \frac{dI}{dt}$$

Para ello, será necesario combinar un condensador (C_s) y una resistencia (R_i) con un amplificador operacional. La constante de tiempo de diferenciación τ será $\tau = C_s \cdot R_i$ y se puede ajustar variando tanto la componente capacitiva como óhmica. La resolución práctica del espectro derivado depende no sólo de la anchura de rendija sino también de la velocidad de registro y de la constante τ .

Este método presenta ventajas sobre otros,⁴¹ pues se pueden obtener derivadas de orden alto de forma relativamente simple y sin modificación del sistema óptico; por otra parte, las variables instrumentales se pueden optimizar fácilmente y los costos son relativamente bajos. La principal desventaja de la diferenciación electrónica es que a menudo el espectro derivado se retarda con respecto al espectro fundamental. Este desplazamiento de fase depende de la constante de tiempo de diferenciación y de la velocidad de registro. También presenta el inconveniente de no ser capaz de obtener derivadas a longitudes de onda fijas, así como de que ocurran disminuciones en la relación señal/ruido debido a cambios temporales en la intensidad espectral no acompañadas de cambios de pendiente reales.

Con el uso de espectrofotómetros de "arreglo de diodos" o "diodos en fila" (*diode-array*), donde se calculan fácilmente las derivadas, se ha facilitado la utilización de la técnica.⁴⁹

B. Tacómetros mecánicos

Se basan en utilizar el voltaje de salida de un tacómetro conectado al registrador, puesto que la señal procedente del tacómetro es proporcional a la velocidad angular de la plumilla del registro y por tanto, a la pendiente instantánea del espectro. Un simple suavizado y filtrado proporciona el valor absoluto de la derivada. Si la señal

es sincrónicamente rectificada, se obtendrá el signo y la magnitud de la pendiente.^{50,52}

C. Diferenciación digital

En este caso, las derivadas se calculan numéricamente mediante el uso de computadoras a partir de los datos espectroscópicos que se hacen llegar al mismo mediante el uso de la interfase adecuada.^{53,57} Se han utilizado numerosos algoritmos para la diferenciación de datos originales como el de transformada de Fourier o el de Savitzky y Golay.

D. Espectrometría de doble longitud de onda

Consiste esta técnica en medir a dos longitudes de onda diferentes de forma alternativa, radiaciones que proceden de dos monocromadores diferentes. Estas radiaciones pasan a través de la muestra y alcanzan el detector.

Las señales, tras la etapa de amplificación, pasan a una unidad de sustracción cuya salida se conecta a la salida *Y* de un registrador. El eje *X* se mueve sincrónicamente con la longitud de onda. Los espectrofotómetros de doble longitud de onda obtienen la derivada del espectro variando los dos monocromadores simultáneamente con una pequeña diferencia de longitudes de onda. Si esta diferencia es suficientemente pequeña se obtiene $dA/d\lambda$. La constante de tiempo se puede ajustar modificando la diferencia entre las longitudes de onda de los monocromadores.^{58,61} Presenta el inconveniente de que no se pueden obtener derivadas de orden alto.

E. Sistemas de modulación

La modulación de la longitud de onda induce una modificación sincrónica de la señal. Si se modula la longitud de onda de medida, por ejemplo, sinusoidalmente, con un intervalo de modulación λ , que sea pequeño comparado con la anchura de la banda espectral, la amplitud de la intensidad resultante modulada será proporcional a la pendiente del espectro en el intervalo de modulación y, por tanto, a la primera derivada del espectro en esta zona. La modificación de la posición del intervalo de modulación permitirá registrar el espectro. Para medir la intensidad modulada se utiliza un amplificador de corriente alterna; amplificador selectivo sintonizado a la frecuencia de la longitud de onda modulada. De la misma manera que el primer armónico de la señal del fotodetector es proporcional a la primera derivada de la intensidad respecto a la longitud de onda, el segundo armónico, esto es, el doble de la frecuencia de modulación, será proporcional a la segunda derivada.

Como ventaja más importante de la técnica, se puede citar la buena relación señal/ruido que normalmente proporciona.

F. Sustracción de espectros desplazados

Para ello, se divide la señal de la salida del fotomultiplicador en dos partes iguales. Una pasa directamente a la

unidad de sustracción y la otra, se retarda previamente en el tiempo o en el espectro mediante un circuito electrónico o electro óptico. La señal de salida de la sustracción se lleva al registrador y es directamente proporcional a la primera derivada del espectro.⁶⁸ Por este método no se pueden obtener derivadas de orden alto.

7. APLICACIONES EN QUÍMICA ANALÍTICA DE LA ESPECTROSCOPIA DE DERIVADAS

La espectroscopía de derivadas ha sido aplicada extensamente al análisis de mezclas orgánicas e inorgánicas, existiendo algunas revisiones bibliográficas,⁶⁹⁻⁷⁴ citándose aquí sólo algunos artículos en donde han aplicado con éxito esta técnica espectrofotométrica de análisis.⁷⁵⁻⁸⁵

Además, se muestran a manera de ejemplo algunas experiencias realizadas por los autores en donde se muestran algunas de las bondades de la espectrofotometría de derivadas.

Ejemplo 1.⁸⁶

En la determinación indirecta de cianuros en aguas de río utilizando el complejo tiosemicarbazona del 2-carboxibenzaldehído-Ag como reactivo analítico, la turbidez del agua provocaba errores por arriba del 30 % en la determinación, aun después de tratar ésta por un procedimiento de clarificación. Al utilizar los espectros derivados la señal de fondo debida a la turbidez del agua es eliminada, pudiéndose determinar los cianuros aún en agua sin tratamiento previo como se observa en la figura 5.

Ejemplo 2.⁸⁷

Resolución de mezclas de cationes cuando sus espectros están solapados. A manera de ejemplo, se muestran los espectros de los complejos formados con un ácido hidroxámico cíclico y los iones Mo(VI) y Fe(III), en donde se observa un casi total solapamiento del espectro del Mo(VI) con el de Fe(III) en los espectros de orden cero, mientras que en los espectros derivados y aplicando la técnica de medida del *zero crossing*, se tienen señales analíticas en las cuales no contribuye un complejo con respecto al otro (figura 6).

Ejemplo 3.⁸⁸

Determinación de los nitrofuranos furazolidona (FZ), furaltadona (FD) y nitrofurantoina (NF) en mezclas binarias NF-FZ y NF-FD, cuyos espectros de absorción de orden cero se encuentran solapados. Al obtener los espectros derivados de primero y segundo orden de mezclas de estos compuestos, es posible su cuantificación en las mezclas con una relación molar hasta de 1 a 10 (figura 7).

Ejemplo 4.⁸⁹

Determinación de los nitrofuranos FZ, FD y NF en muestras de piensos. En este trabajo la espectrofotome-

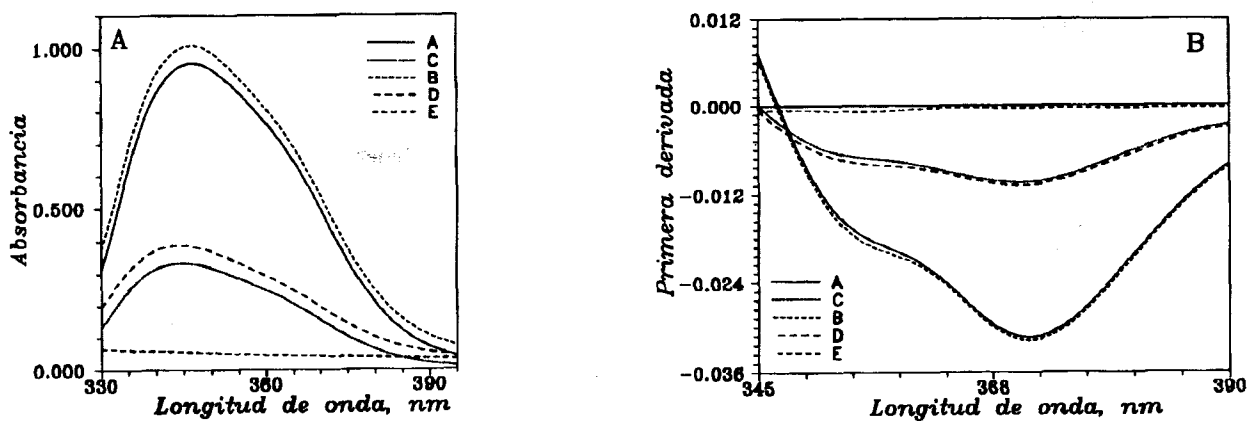


Figura 5. Espectros de absorción de orden cero y de primer orden de derivada, del complejo de Ag-tiosemicarbazona preparado con agua desionizada (A) sin CN^- ; (C) con CN^- . Del complejo preparado con agua de río (B) sin CN^- ; (D) con CN^- ; (E) de una muestra de agua de río.

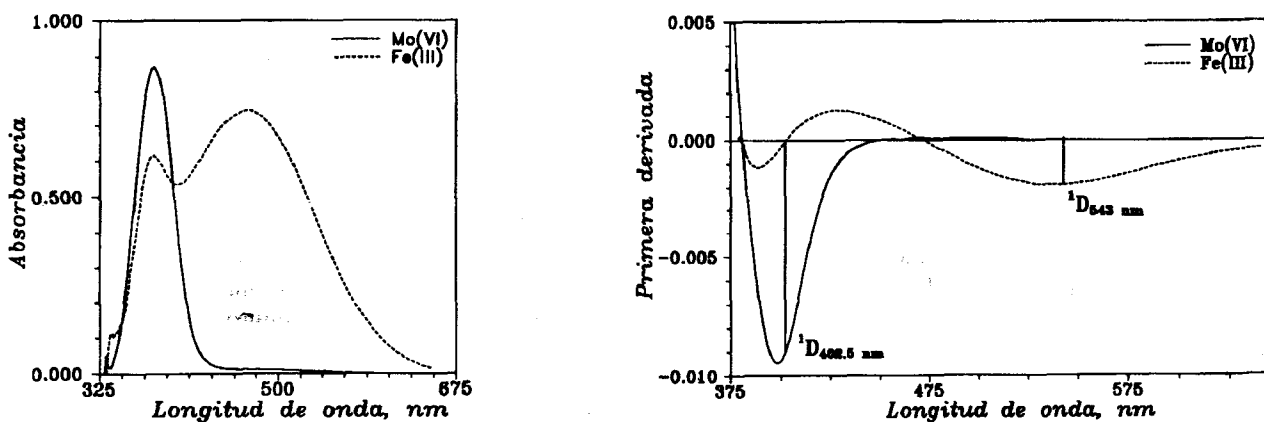


Figura 6. Espectros de absorción de los complejos de Mo(VI) y Fe(III) con el derivado cíclico del ácido hidroxámico y espectros derivados de primer orden de los mismos complejos donde se observan las longitudes de onda utilizadas para la obtención de la señal analítica utilizando la técnica del zero crossing.

tría de derivadas dio excelentes resultados, pues debido a la complejidad de la matriz de las muestras se obtiene una absorción de fondo que enmascara completamente las absorciones de los fármacos, la cual es eliminada al obtener los espectros derivados de primero y segundo orden, pudiéndose de esta manera cuantificar a estos compuestos con porcentajes de error entre 0.3 y 1.0 por ciento para la primera derivada y entre 0.2 y 2.0 por ciento para la segunda derivada, para límites de determinación en el intervalo de 0.1 a 1.6 ppm (figura 8).

AGRADECIMIENTOS

P.L. López-de-Alba, agradece al CONACYT el apoyo financiero brindado para su estancia en la Universidad de Extremadura, España, como becario del Consejo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hammond, V.J. y Price, W.C., *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 924 (1953).
2. Morrison, J.D., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1767 (1953).
3. Giese, A.T. y French, C.S., *Appl. Spectrosc.*, **9**, 78 (1955).
4. O'Haver, T.C. y Green, G.L., *Intern. Lab.*, **5/6**, 11 (1975).
5. O'Haver, T.C. y Green, G.L., *Anal. Chem.*, **48**, 312 (1976).
6. Talssky, G., Mayring, L. y Kreuzer, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 785 (1978).
7. O'Haver, T.C., *Anal. Chem.*, **51**, 91A (1979).
8. Fell, A.F., Smith, G., *Anal. Proc.*, **19**, 28 (1982).
9. McWilliam, I.G., *Anal. Chem.*, **41**, 674 (1969).
10. McWilliam, I.G. y Overland, J., *Appl. Opt.*, **6**, 457 (1967).
11. Snelleman, W., Rains, T.C., Yee, K.W., Cook, H.D. y Meins, O., *Anal. Chem.*, **42**, 394 (1970).
12. Fowler, W.K., Knapp, D.O. y Winefordner, J.D., *Anal. Chem.*, **46**, 601 (1974).
13. Green, G.L. y O'Haver, T.C., *Anal. Chem.*, **46**, 2191 (1974).
14. O'Haver, T.C., en Whery, E.L. (ed.), *Modern Fluorescence Spectroscopy*, **1**, 65-81, Plenum Press, New York (1976).
15. John, P. y Soutar, I., *Anal. Chem.*, **48**, 520 (1976).

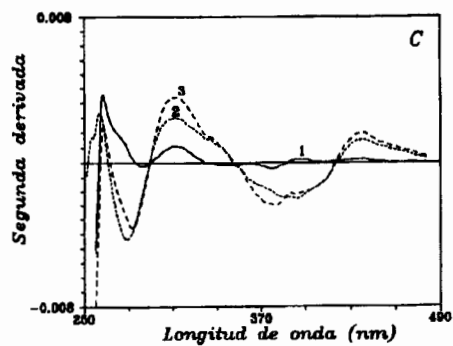
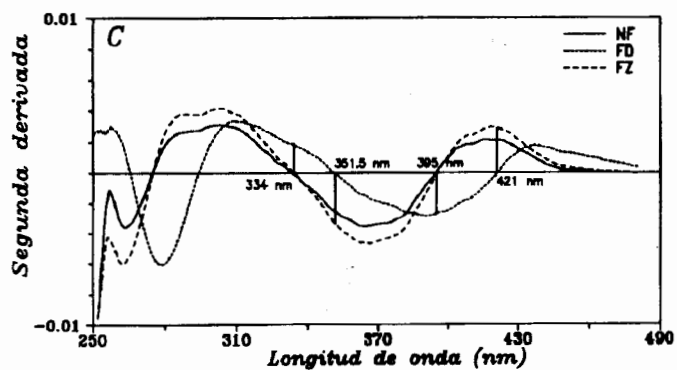
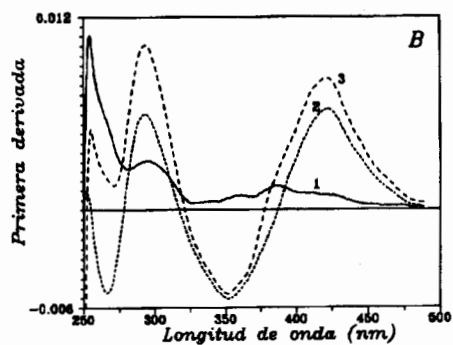
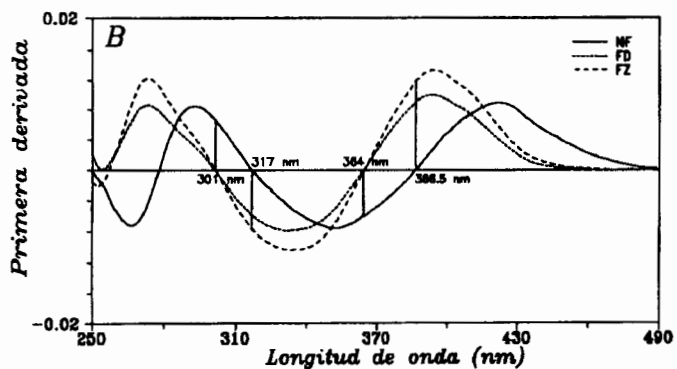
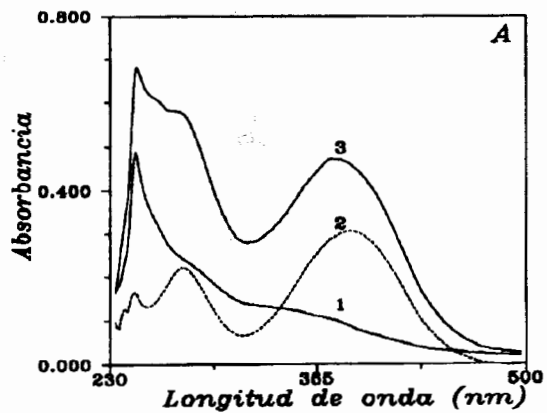
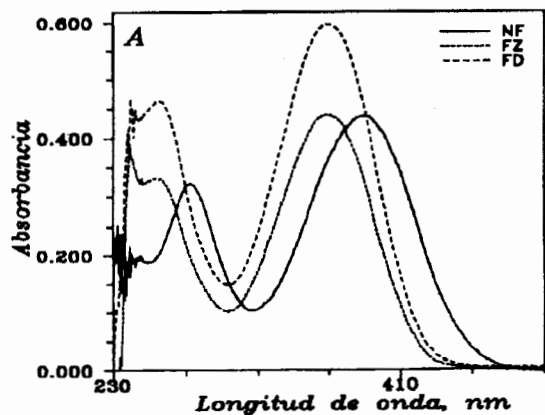
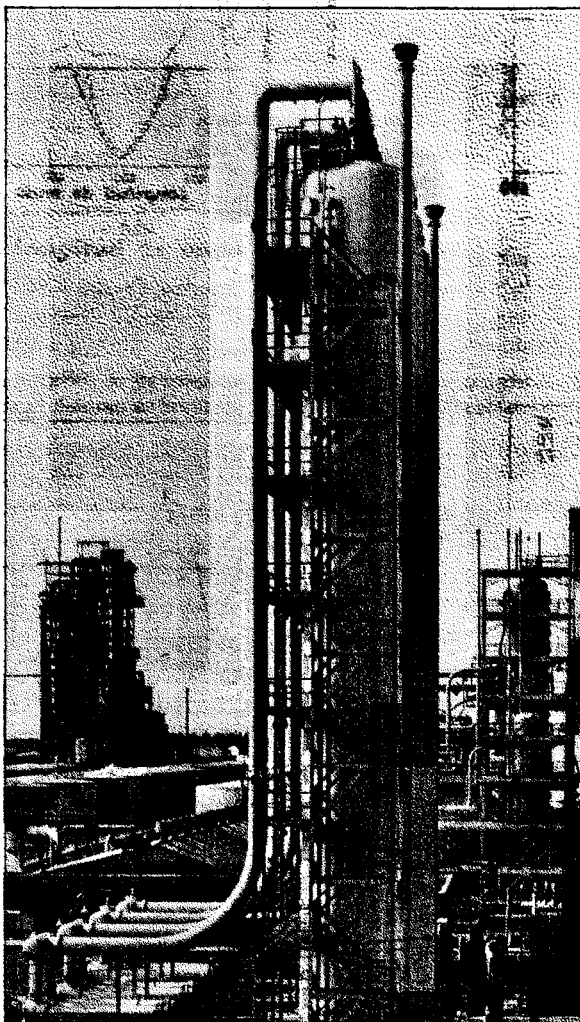


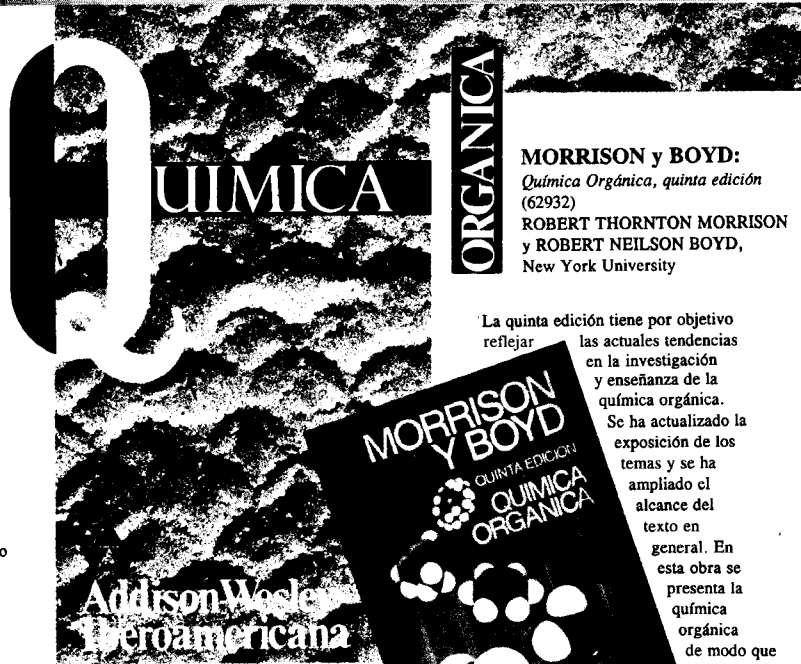
Figura 7. Espectros de absorción de NF, FD y FZ (A); espectros derivados de primer orden (B) y de segundo orden (C), donde se observan las longitudes de onda utilizadas para la obtención de la señal analítica.

Figura 8. Espectros de absorción (A) y espectros derivados de primer orden (B) y segundo orden (C) correspondientes a una muestra de pienso (1), de nitrofurantoina patrón (2) y de pienso contaminado con nitrofurantoina (3).

16. Capitán, F., Navalón, A., Manzano, E., Capitán-Vallvey, L.F. y Vilchez, J.L., Fresenius, *J. Anal. Chem.*, en prensa (1992).
17. O'Haver, T.C. y Begley, T., *Anal. Chem.*, **53**, 1876 (1981).
18. Hargis, L.G. y Howell, J.A., *ibid.*, **56**, 225 R (1984).
19. *Idem.*, *ibid.*, **58**, 108 R (1986).
20. *Idem.*, *ibid.*, **60**, 291 (1988).
21. Botter, D., *Instrum. News*, **25**, 14 (1975).
22. Schmitt, A., *Tech. Lab.*, **5**, 1207 (1978).
23. Motokawa, T., *Nihacho Bunto Kodoho to Sono Oyo*, 176 (1979).
24. Furukawa, M. y Shibata, S., *Bunseki*, 608 (1980).
25. Chadbrun, B.P., *Anal. Proc.*, **19**, 42 (1982).
26. Cottrell, C.T., *ibid.*, **19**, 43 (1982).
27. Talsky, G., *GIT Fachz. Lab.*, **26**, 929 (1982).
28. Miller, J.N., Ahmad, T.A. y Fell, A.F., *Anal. Proc.*, **19**, 37 (1982).
29. Hager, R.N., *Anal. Chem.*, **45**, 1131A (1973).
30. Fell, A.F., *Anal. Proc.*, **15**, 260 (1978).
31. Cahill, J.E. y Padera, F.G., *Am. Lab.*, **12**[4], 101 (1980).
32. Kubiak, Z. y Hendrich, W., *Wiact. Chem.*, **35**, 701 (1981).
33. Dubrovkin, I.M., *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **39**, 885 (1983).
34. Wang, B., *Fenxi Huaxue*, **11**, 149 (1983).
35. Sánchez-Rojas, F., Bosch-Ojeda, C. y Cano Pavón, J.M., *Talanta*, **35**, 753 (1988).
36. Shiga, T., Shiga, K. y Kuroda, M., *Anal. Brochem.*, **44**, 291 (1971).
37. Wahbi, A.M. y Ebel, S., *Anal. Chim. Acta*, **70**, 57 (1974).
38. Shibata, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 673 (1976).
39. *Espectroscopia de derivadas*, Publicaciones de PACISA, Madrid (1980).
40. Butler, W.L. y Hopkins, D.W., *Photochem. photobiol.*, **112**, 439 (1970).
41. Gulyaev, B.A. y Litvin, F.F., *Biofizika*, **15**, 670 (1970).
42. Frans, S.D. y Harris, J.M., *Anal. Chem.*, **57**, 2680 (1985).
43. Morellis, B., *Analyst*, **113**, 1077 (1988).
44. O'Haver, T.C., *Clin. Chem.*, **25**, 1548 (1979).
45. Blanco, M., Gene, J., Iturriaga, H., Maspoch, S. y Riba, J., *Talanta*, **34**, 987 (1987).
46. Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H. y Maspoch, S., *Técnicas de laboratorio*, xii, 198 (1988).
47. Salinas, F., Berzas Nevado, J.J. y Espinosa-Mansilla, A., *Talanta*, **37**, 347 (1990).
48. Brown, C.W., Lynch, P.F., Obremski, R.J. y Lavery, D.S., *Anal. Chem.*, **54**, 1472 (1982).
49. Grego, B., Nice, E.C. y Simpson, R.J., *J. Chromatogr.*, **352**, 359 (1986).
50. Olson, E.C. y Alway, C.D., *Anal. Chem.*, **32**, 370 (1960).
51. Klein, M.P. y Dratz, E.A., *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 397 (1968).
52. Cook, R., *Cary Instruments Tech. Memo.*, UV-70, 8 (1970).
53. Savitzky, A. y Golay, M., *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
54. Lewis, D., *J. Chem Phys.*, **53**, 2750 (1970).
55. Matsui, A. y Tomioka, K., *J. Phys. Chem.*, **9**, 529 (1976).
56. Kandrnal, J., Lipus, V. y Huvar, B., *Chem. Listy*, **77**, 95 (1983).
57. Heidecke, G., Kropf, J. y Stock, G., *Anal. Chem.*, **316**, 405 (1983).
58. French, C.S., *Proc. Instrum. Soc. Am.*, **8**, 83 (1957).
59. Saidel, L.J., *Arch. Biochem. Biophys.*, **54**, 185 (1970).
60. Shibata, S., *Angew. Chem.*, **88**, 750 (1976).
61. Shibata, S., Furukawa, M. y Goto, K., *Anal. Chim. Acta*, **65**, 49 (1973).
62. Bonfiglioli, G. y Provetto, P., *Appl. Opt.*, **3**, 1417 (1964).
63. Milano, M.J., Pardue, H.L. y Cook, T.E., *Anal. Chem.*, **46**, 374 (1974).
64. Milano, M.J. y Pardue, H.L., *Anal. Chem.*, **46**, 374 (1974).
65. French, F.S., Church, A.B. y Eppley, R.W., *Carnegie Inst. Washington Yearbk.*, **53**, 182 (1945).
66. Asrmu, F. Rucci, A., *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 1696 (1966).
67. Baslev, I., *Phys. Rev.*, **143**, 636 (1966).
68. Crum, F., Paine, D. y Zoeller, L., *Appl. Opt.*, **65**, 49 (1972).
69. Talsky, G., Götz-Maler, S. y Beltz, H., *Mikrochim. Acta*, **II**, 1 (1981).
70. Morelli, B., *Analyst*, **107**, 282 (1982).
71. *Idem.*, *ibid.*, **108**, 870 (1983).
72. Simal, J., Lage, M.A. y Iglesias, I., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**[5], 962 (1985).
73. Gallardo-Melgarejo, A., Gallardo-Cespedes, A. y Cano Pavón, J.M., *Analyst*, **114**, 109 (1989).
74. Salinas, F., Muñoz-de la Peña, A. y Murillo, J.A., *Analyst*, **112**, 1391 (1987).
75. Berzas-Nevado, J.J. et al., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **43**, 187 (1990).
76. Salinas, F. et al., *Analyst*, **113**, 1439 (1990).
77. Salinas, F. et al., *An. Quim.*, **86**, 413 (1990).
78. Salinas, F. et al., *J. Pharma. Biomed. Anal.*, **9**[2], 117 (1991).
79. Salinas, F. et al., *Micochem. J.*, **43**, 244 (1991).
80. Espinosa-Mansilla, A. et al., *Anal. Chim. Acta.*, **258**, 47 (1992).
81. Espinosa-Mansilla, A. et al., *J. Agric. Food. Chem.*, **40**, 1022 (1992).
82. Berzas-Nevado, J.J. et al., *Talanta*, **39**, 547 (1992).
83. Muñoz-de la Peña, A. et al., *Anal. Chim. Acta*, **255**, 317 (1991).
84. Guiberteau-Cabanillas, A. et al., *Analisis*, **19**, 262 (1991).
85. Salinas, F. et al., *Analyst*, **115**, 1007 (1990).
86. Salinas, F., Espinosa-Mansilla, A. y López-de-Alba, P.L., 24 Reunión Real Sociedad Española de Química, Málaga, España, 15-C-15.
87. Salinas, F., Espinosa-Mansilla, A. y López-de-Alba, P.L., 24 Reunión Real Sociedad Española de Química, Málaga, España, 15-C-13.
88. Salinas, F., Galeano, T. y López-Martínez, L., 13 Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, Portugal. Enero de 1992, PA-24.
89. Salinas, F., Galeano, T. y López-Martínez, L., xxviii Congre so Mexicano de Química Pura y Aplicada, Puerto Vallarta, Jal., Noviembre 1992.



PROXIMO A PUBLICARSE:
QUÍMICA INORGÁNICA (57848)
IAN S. BUTLER y JOHN F.
HARRID, McGill University



ORGÁNICA

MORRISON y BOYD:

Química Orgánica, quinta edición (62932)

ROBERT THORNTON MORRISON
y ROBERT NEILSON BOYD,
New York University

La quinta edición tiene por objetivo reflejar las actuales tendencias en la investigación y enseñanza de la química orgánica. Se ha actualizado la exposición de los temas y se ha ampliado el alcance del texto en general. En esta obra se presenta la química orgánica de modo que resulte más accesible para los estudiantes, y se introducen temas de gran interés que destacan la importancia de este campo.



Nuestros representantes estarán atentos para darle a conocer nuestras próximas publicaciones en el área de Química y para proporcionarle la información que necesite sobre los títulos de nuestro catálogo.

En Addison-Wesley Iberoamericana conocemos el importante papel que tienen los textos universitarios en la enseñanza de las ciencias químicas. Basándonos fundamentalmente en las valiosas contribuciones de los catedráticos de habla hispana, nos hemos empeñado en reflejar en nuestro fondo editorial el dinamismo de las técnicas pedagógicas actuales y los grandes avances de la ciencia. Las nuevas ediciones de *Química Orgánica* de Morrison y Boyd, *Química* de Mahan y Myers, y *Fisicoquímica* de Atkins, por su actualización y probado éxito seguirán siendo el valioso instrumento de apoyo a la docencia que los ha convertido en textos clásicos para el ámbito universitario.

CASTELLAN:

Fisicoquímica, segunda edición (64029)

En esta obra se cubren los fundamentos y algunas aplicaciones de la fisicoquímica. Se sigue dando un tratamiento unificador a áreas como la termodinámica, la estructura y la cinética para que el sistema fisicoquímico pueda describirse en términos de los principios fundamentales de la física. La termodinámica, por ser parte medular de la fisicoquímica, recibe un tratamiento especialmente riguroso y claro, característica pedagógica que siempre ha distinguido a la obra de Castellan.

ATKINS y CLUGSTON:

Principios de fisicoquímica (64016)
P. WILLIAM ATKINS, Lincoln College, Oxford y M.J. CLUGSTON, Tonbridge School

El propósito general de la obra es presentar la fisicoquímica dentro del marco del comportamiento atómico y molecular, utilizando las matemáticas estrictamente necesarias para que dicho comportamiento pueda comprobarse en forma experimental.

HANNA:

Mecánica cuántica para químicos (10519) MELVIN HANNA, University of Colorado

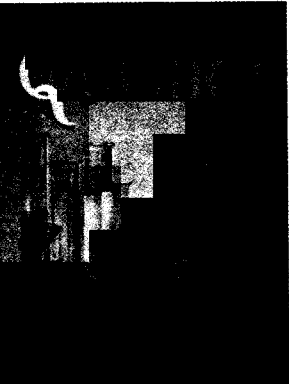
Esta obra se ha publicado con el objeto de presentar a los estudiantes de licenciatura los principales aspectos de la mecánica cuántica, como espectroscopia y estructura electrónica. Los temas tratados en la obra son el resultado de una cuidadosa selección realizada por el autor, con el fin de dotar al estudiante de nivel medio de los fundamentos fisicoquímicos que le faciliten la adquisición de un criterio científico.

Fisicoquímica

ATKINS:

Fisicoquímica, tercera edición (62900)
P. WILLIAM ATKINS

La *Fisicoquímica* de Atkins sigue siendo el texto básico para los primeros cursos universitarios de esta área. Está dividido en tres partes, *Equilibrio*, *Estructura y Cambio*, cada una de las cuales empieza en un nivel elemental y se va volviendo más compleja hasta que los tres temas se sobreponen, pues en conjunto forman una unidad. Como en las ediciones anteriores la claridad en la exposición de los conceptos sigue siendo la característica más destacada de esta obra.



Química General

MAHAN y MYERS

Química. Curso Universitario, cuarta edición (64419)

BRUCE M. MAHAN y ROLLIE J. MYERS, University of California, Berkeley

La *Química universitaria* de Mahan y Myers es ya una obra clásica, y esta cuarta edición, como las anteriores, constituye todo un desafío intelectual para los estudiantes de ciencias, incluidos los de química, biología, ingeniería, física, medicina, etc. Una de las características que distinguen a esta obra de sus congéneres es su enfoque matemático, por lo que los estudiantes requerirán una buena preparación en esta disciplina.

PETRUCCI

Química General (05813)
RALPH H. PETRUCCI
California State College,
San Bernardino

FONTANA y NORBIS

Química general universitaria. Teoría y problemas (03067)
SANDRO FONTANA
y MARIO NORBIS, Universidad Central de Venezuela

CRUZ, CHAMIZO y GARRITZ:

Estructura atómica. Un enfoque químico (64018)
DIANA CRUZ V.,
JOSE A. CHAMIZO
y ANDONI GARRITZ, Universidad Nacional Autónoma de México

MORRISON y BOYD:

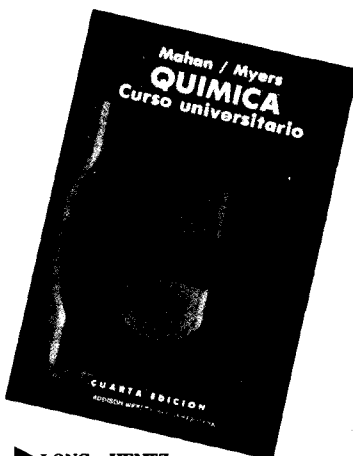
Problemas resueltos de la química orgánica (62933)

WILBRAHAM y MATTA:

Introducción a la química orgánica y biológica (64056)

ANTHONY C. WILBRAHAM
y MICHAEL S. MATTA, Southern Illinois University, Edwardsville

Introducción a la química orgánica y biológica es un texto dirigido a estudiantes de ciencias de la salud, veterinaria, biología, zootecnia, agronomía y áreas afines. La obra permite al estudiante adquirir fundamentos sólidos de los principios y conceptos de la química orgánica y biológica. Básicamente, este libro ofrece al lector una exposición completa del funcionamiento de los sistemas biológicos en el nivel molecular.



LONG y HENTZ:

Problemas y ejercicios de la química general (62951)

G. GILBERT LONG y FORREST G. HENTZ, North Carolina State University-Raleigh

Esta obra consiste en una valiosa colección de más de 1000 problemas y ejercicios de química general. Estos están clasificados por temas para que el instructor pueda asignarlos fácilmente para su desarrollo, una vez expuesto el tema correspondiente y después aplicar exámenes para evaluar el aprendizaje. Al final de cada capítulo se incluyen las respuestas.

GARCIA, RAMON, CARRASCAL, BAÑÓN y PEREZ :

Química general en cuestiones (62950)
CARMEN GARCIA GOMEZ,
VICTORIA RAMON BARZANO,
ISABEL CARRASCAL NIETO,
MARIA LUISA BAÑÓN LEON,
Universidad Autónoma de Madrid
y MARGARITA PEREZ DIAZ,
doctora en ciencias químicas.

El propósito de esta obra es presentar en forma didáctica los principios básicos de la química general para que el alumno pueda emprender, con conocimientos bien consolidados, un estudio más profundo de las ciencias químicas.