

Figura 5.8 A-C. Espectres als 10 min dels derivats del SFT (—), SDZ (...), SMRZ (- -) i SMTZ (-·-), pels punts 1 (A), 5 (B) i 2 (C) del disseny experimental.

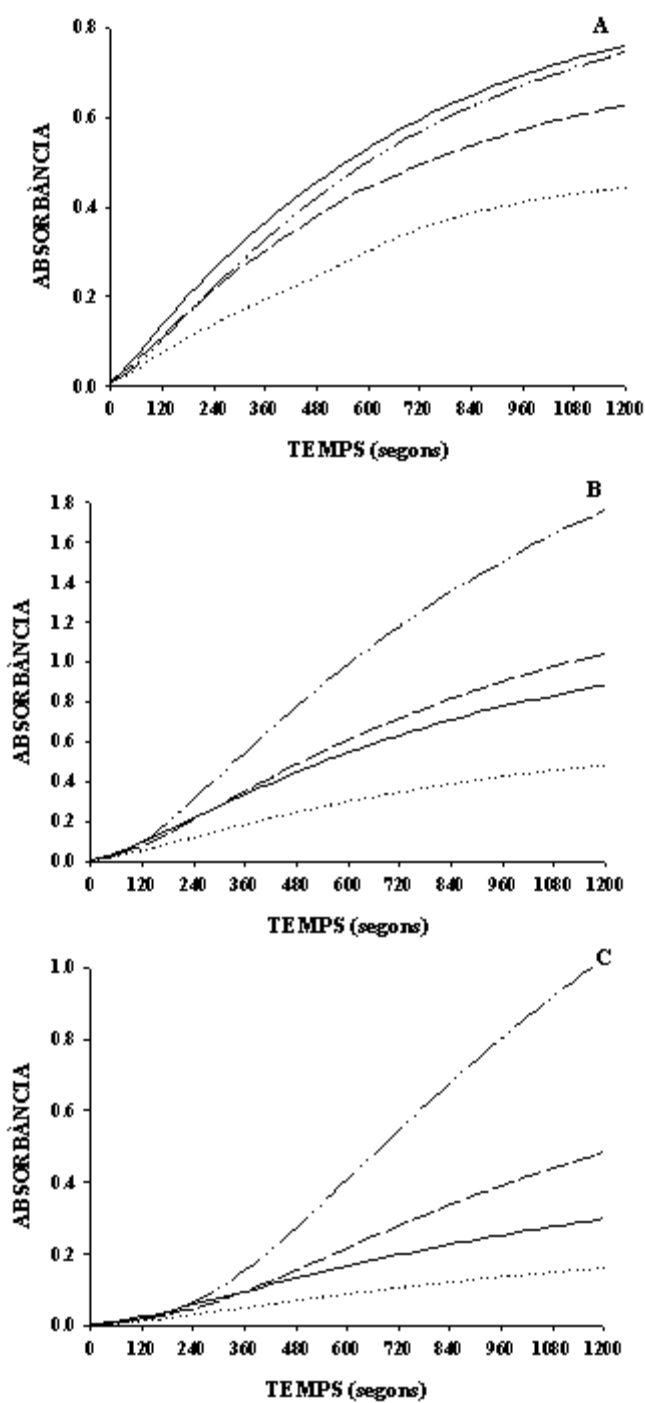


Figura 5.8 A-C. Espectres als 10 minuts dels derivats del SFT (—), SDZ (····), SMRZ (- -) i SMTZ (- · -), pels punts 1(A), 5 (B) i 2 (C) del disseny experimental.

A les figures 5.8 A-C es mostren els espectres d'absorbància dels productes als 10 minuts de l'inici de la reacció, i a les figures 5.9.A-C els perfils cinètics a 570 nm, pels punts del disseny 1 (A), 5 (B) i 2 (C) per cada sulfonamida. És a dir, només es varia la concentració d'àcid clohídric en el medi de reacció.

Destaca a primer cop d'ull, la gran diferència espectral que s'origina entre les espècies a mesura que augmenta la concentració d'àcid del medi, especialment per la SMTZ i SMRZ, així com la disminució de l'absorbància per la SDZ en augmentar l'acidesa. Així mateix, augmenta la diferència de velocitat aparent entre les espècies i es destaca l'aparició d'un període d'inducció, especialment apreciable per la SMRZ. A la figura 5.10 es representa la velocitat de reacció aparent per a cada sulfonamida a les condicions experimentals corresponents al punt 2 del disseny.

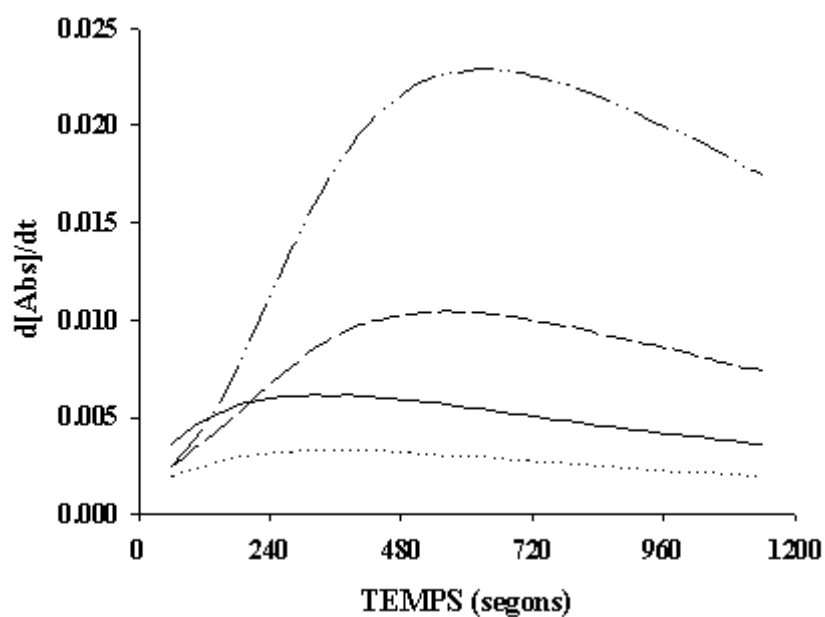


Figura 5.10. 1a derivada del perfil cinètic de SFT (—), SDZ (...), SMRZ (- -), i SMTZ (---), pel punt 2 del disseny experimental.

Per altra part, és fa evident la gran similitud de comportament espectral i cinètic que existeix per les parelles de sulfonamides; sulfatiazol i sulfadiazina per un cantó, i sulfamerazina i sulfametazina per l'altre. Malgrat sorgeixin grans diferències de forma general en canviar el pH

del medi, tant els espectres dels productes com el comportament cinètic són molt iguals per les parelles anteriors.

Tot i aquest estudi previ, és difícil dir quina és la concentració d'àcid que proporciona una major discriminació espectral i cinètica. Per una banda a una concentració intermèdia es té una major diferència entre la sulfamerazina i la sulfametazina, però per altra, en el cas del sulfatiazol i la sulfamerazina no és tan clar. A baixa concentració d'àcid la diferència cinètica entre aquestes dues espècies és més acusada, en canvi la diferència espectral és una mica més pronunciada a concentració alta d'àcid. Per expressar d'una manera quantitativa la similitud entre espectres, s'utilitza el coeficient de correlació entre els mateixos. Si considerem un espectre registrat a n longituds d'ona com un vector en el espai de les n variables, el coeficient de correlació entre dos vectors (espectres) equival al cosinus del angle que formen. En aquest sentit, un valor de 1 indicaria total superposició. Si es comparen els valors dels coeficients de correlació pels espectres de la primera derivada del sulfatiazol i la sulfadiazina als 10 minuts de reacció, tenim que en el punt 3 (0,1 M HCl) aquest agafa un valor de 0,9991, mentre que al punt 4 (0,5 M HCl) presenta un valor de 0,8063.

Quan a la influència de la concentració de Ferro al senyal registrat, de la realització de les diferents experiències es comprova que únicament provoca un augment en la velocitat de la reacció per totes les sulfonamides. La magnitud d'aquests augment però, era lleugerament diferent per a les diferents espècies, i per a les diferents concentracions d'àcid. Pel sulfatiazol es produeix un augment molt més important de la velocitat de la reacció front les altres espècies.

V.4.2.2. DEFINICIÓ DE LA FUNCIO DE RESPOSTA

Vist tot això, cal doncs definir una funció de resposta adequada a fi d'avaluar cada punt del disseny experimental i així, poder escollir les condicions de reacció òptimes per tal de portar a terme el seguiment de la reacció.

Atès que la resolució de les quatre sulfonamides pot ser assolida per mitjà de diferències espectrals i cinètiques, és qüestió de buscar la situació que millor combinés ambdues diferències.

Per similitud amb el coeficient de correlació espectral, es pot també definir un coeficient de correlació cinètic a partir dels perfils cinètics registrats en el màxim d'absorbància dels

productes. Per un parell de compostos, el producte d'ambdós coeficients (espectral i cinètic), és una mesura de la similitud cinètico-espectral existent entre ells. Aquesta informació es pot expressar com a índex si es considera:

$$1 - r_{xy}^{\text{espectral}} \times r_{xy}^{\text{cinetic}} \quad (1)$$

Un índex pròxim a 1, significa que existeixen grans diferències entre els analits, i per tant cal esperar una bona resolució de la mescla, mentre que quan s'aproxima a 0, vol dir que el comportament és molt similar, i per tant és d'esperar una resolució pobre.

Aquests concepte es pot estendre a mescles de més de dos analits, expressant'ho en forma d'un índex de discriminació, el qual ve definit com el producte de l'anterior índex, per totes les combinacions binàries dels components a analitzar. Per tal de mantenir la normalització, aquest producte es porta a l'arrel *n*éssima, essent *n* el número de combinacions possibles.

$$ID = \left[\prod_{x=1, y=2}^{x=4, y=4} (1 - r_{xy}^{\text{espectral}} \times r_{xy}^{\text{cinetic}}) \right]^{1/n} \quad (2)$$

Taula 5.2. Condicions experimentals i valors de l'índex de discriminació, pels cada punt del disseny experimental.

| Experiment | Fe(III), M | HCL, M | Índex de discriminació |
|------------|--------------------|--------|------------------------|
| 1 | 1×10^{-2} | 0,1 | 0,236 |
| 2 | 1×10^{-2} | 0,5 | 0,321 |
| 3 | 3×10^{-2} | 0,1 | 0,151 |
| 4 | 3×10^{-2} | 0,5 | 0,327 |
| 5 | 2×10^{-2} | 0,3 | 0,263 |

A la taula 5.2 es mostren els valors de l'índex de discriminació de la mescla de les quatre sulfonamides per tots els punts del disseny experimental. L'índex de discriminació augmenta amb la concentració de HCl i la interacció Fe-HCl, encara que cal remarcar que aquest últim terme, i també la concentració de Fe(III) es troben en el límit de significació estadística a $\alpha = 0,05$.