

**PROFILE ANALYSIS OF INFRARED SPECTRA: A PROGRAMME  
TO ANALYZE INFRARED SPECTRA WITH THE ASSISTANCE  
OF A MACINTOSH AND/OR PC COMPUTER**

**ANALISIS DE PERFILES DE ESPECTROS DE INFRARROJOS:  
PROGRAMA DE ANALISIS DE ESPECTROS MEDIANTE  
ORDENADOR MACINTOSH Y/O PC**

S.R.G. CARRAZAN, P.J. BENITEZ y V. RIVES  
*Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca  
Facultad de Farmacia. 37007 Salamanca (España).*

**ABSTRACT**

A procedure for digital treatment of spectral data in a personal computer (Macintosh or PC) is performed by means of a curve fitting programme named Profile Analysis of Infrared Spectra (PAIS). Spectral data are collected on Perkin-Elmer Fourier Transform spectrometers (model 1730 or 16 PC) controlled by a Perkin Elmer Data Station or a PC-386 computer, respectively. Application of this programme for resolving composite profiles into their component peaks is also presented.

**RESUMEN**

Se describe un procedimiento de tratamiento digital de datos espectrales en un ordenador personal (Macintosh o PC) mediante un programa de ajuste de curvas llamado Análisis de Perfiles de Espectros de Infrarrojo (Profile Analysis of Infrared Spectra, PAIS), utilizando para la adquisición de datos espectrómetros Perkin Elmer 1730 o Perkin Elmer 16 PC controlados por una Estación de Datos o un ordenador PC-386, respectivamente. Este programa se aplica a la resolución en sus picos componentes de perfiles de bandas compuestos.

**1. INTRODUCCION**

La separación de picos solapados en perfiles compuestos es un problema habitual en espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), pero este inconveniente se presenta también en el análisis de los resultados obtenidos en otras muchas técnicas experimentales.

Con respecto a la espectroscopía FT-IR, la bibliografía describe los procedimientos utilizados en la separación de bandas solapadas mediante la técnica del ajuste de curvas (1,2), y nosotros hemos hecho uso anteriormente de estos métodos para deconvolucionar espectros Raman e infrarrojo de sólidos (3).

Para la realización de los cálculos propios del ajuste de curvas, es preciso desarrollar una técnica asistida por ordenador que se ajuste a las necesidades del espectroscopista, lo cual supone no sólo la programación "a medida" de la aplicación, sino la resolución de los problemas concretos de interconexión y adaptación de los equipos disponibles en el laboratorio.

En el presente trabajo, describimos un programa versátil, que hemos denominado "Profile Analysis of Infrared Spectra" (PAIS), con las siguientes características: (a) se ha desarrollado para su ejecución tanto en un ordenador Macintosh como en un PC, (b) procesa los datos recogidos por un espectrómetro Perkin Elmer por transformada de Fourier. También se describe

el equipo necesario para la transferencia directa de los puntos digitalizados del espectro compuesto desde la Estación de Datos PEDS, conectada al espectrómetro PE-1730, hasta el ordenador de tratamiento de datos.

Por último, describimos la aplicación de la técnica anterior a la deconvolución de los espectros del  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoMoO}_4$  y una mezcla de ambos en la zona de  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS

Los ordenadores de tratamiento de datos utilizados fueron: a) Macintosh, con microprocesador 68020, 2,5 ó 4 MB de RAM, disco fijo de 40 MB y dos interfases serie RS-232; b) Ataió PC-386 con microprocesador 386SX, 3 MB de RAM, 40 MB de disco duro y dos interfases serie RS-232.

Los espectros fueron registrados en dos tipos de espectrómetros: a) espectrómetro FT-IR modelo 1730 de Perkin Elmer, comandado por una Estación de Datos Perkin Elmer modelo 3700, basada en un microprocesador Motorola 6800 de 8 bits, con 64 Kb de RAM, teclado, monitor gráfico, dos lectores de disquete de 160 Kb e interfase serie RS-232 con conector tipo DB de 25 patas preparado para conectar una impresora serie. Este conector es el que se utilizó para la transferencia de espectros al ordenador de tratamiento de datos (Macintosh) mediante un cable estándar de 9 hilos que enlaza las interfases RS-232 de ambas máquinas; b) en un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer 16 PC comandado por un ordenador ATAIÓ PC-386, basado en un microprocesador 386SX, con 3 MB de RAM y disco fijo de 40 MB.

Los datos (espectros) generados por los espectrómetros se almacenan en archivos, en el disco duro o en disquetes, en un formato no standard. Posteriormente estos archivos se convierten a un formato texto que es compatible con la entrada del programa.

## 3. DESCRIPCION DEL PROGRAMA

El programa está escrito en lenguaje BASIC (Microsoft BASIC 2.0 para la versión Macintosh y Microsoft QuickBASIC 4.5 para la versión PC-compatible) y compilado. Incluye un conjunto de módulos a los que se accede mediante menús desplegables, que realizan las sucesivas tareas del análisis de curvas: carga del fichero de datos, corrección de la línea de base, cálculo de las derivadas, suavizado de las derivadas, identificación de picos y estimación de sus

parámetros, ajuste de parámetros (procedimiento iterativo) y presentación del resultado del análisis (bandas componentes). Otros módulos gestionan la ayuda al usuario, el almacenamiento de resultados y tareas auxiliares. En general, cada módulo está accesible una vez que el anterior ha sido completado, y en todo momento es posible volver hacia los anteriores para repetir las operaciones que se desee a la vista de los resultados parciales, todo ello gracias al sistema de menús.

Los datos de entrada (espectros) se encuentran en ficheros del disco fijo. Una vez cargados se presentan dos opciones: "Mostrar y Seleccionar" y "Línea de base". La primera permite seleccionar una parte del espectro obtenido en la PEDS o en el PC para su análisis. De este modo, puede transferirse un espectro completo al ordenador en un sólo fichero, y cada grupo de bandas puede seleccionarse después para su análisis independizado. Esta opción puede obviarse para el caso de ficheros que contienen sólo un pequeño rango del espectro.

La segunda opción presenta una imagen gráfica del espectro corregido suponiendo una línea de base lineal, calculada a partir del primer y último punto del margen escogido. Mediante un dispositivo apuntador (ratón) se pueden seleccionar dos puntos con los cuales se calcula una nueva línea de base, con la posibilidad de borrar o "filtrar" la parte del espectro exterior a dichos puntos. El espectro se vuelve a presentar con la nueva corrección.

La detección de la posición de los picos es realizada por una subrutina que rastrea el espectro por el método de la segunda o de la cuarta derivada, detectando los mínimos de la derivada segunda, o bien, los máximos de la derivada cuarta para identificar los picos del espectro experimental.

La derivación de los espectros se obtiene mediante fórmulas de diferencias centrales específicas para la segunda y cuarta derivadas (4):

$$f''(x) = [f(x+1) - 2f(x) + f(x-1)] (\Delta x)^{-2}$$

y

$$f^{IV}(x) = [f(x+2) - 4f(x+1) + 6f(x) - 4f(x-1) + f(x-2)] (\Delta x)^{-4}$$

donde  $\Delta x$  representa el incremento de abscisa entre dos puntos.

El uso de fórmulas específicas para cada función derivada hace el listado del programa más largo que si se usase repetidamente una fórmula para la primera y consecutivas derivadas; sin embargo el método usado es

más rápido de ejecución y no menos preciso, presentando ventajas adicionales desde el punto de vista de la programación, como la posibilidad de sustituir las fórmulas por otras más complejas si fuese necesario en el futuro.

El ruido (aleatorio) presente en el espectro original se ve amplificado en las derivadas sucesivas. Por ello, es necesario eliminarlo tanto como sea posible sin degradar la información. Savitzky y Golay (5) desarrollaron métodos de eliminación de ruido aleatorio mediante ordenador, consistentes en el suavizado de los datos por un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados. Estos métodos se aplican a la derivada calculada previamente hasta que el número de extremos esté próximo al número de picos que serán ajustados más adelante.

Se han ensayado funciones de deconvolución de 5, 7, 9, 13 y 17 puntos para el suavizado de derivadas. Las funciones de 5 y 7 puntos apenas mejoran la relación señal-ruido, por lo que se requiere un mínimo de 50 suavizados para obtener buenos resultados. Sin embargo, las funciones de 13 y de 17 puntos tienden a distorsionar el espectro, como citan Savitzky y Golay (5), porque el número de puntos usado en la función es excesivo para la densidad de digitalización de los datos ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ). La función de 9 puntos proporciona la mejor señal-ruido así como la mínima distorsión: en este caso, por lo general, son suficientes cinco o diez suavizados, aunque siempre será menor el número cuando se trata de la derivada segunda que cuando se pretende suavizar la derivada cuarta.

Cada banda componente queda definida por su posición, su intensidad y su semianchura a altura mitad (HWHH). A partir del espectro corregido por línea de base, un algoritmo obtiene una estimación inicial de la intensidad y el HWHH de cada máximo detectado por la exploración de la derivada (segunda o cuarta). El método empleado por este algoritmo para estimar el HWHH consiste en tomar la separación entre el máximo y el primer punto, a cualquiera de los lados del máximo, cuya intensidad sea menor que la mitad de la intensidad de éste. La intensidad del máximo se toma inicialmente de la magnitud del espectro experimental en dicho punto.

Con posterioridad a la estimación automática de parámetros, el programa ofrece la posibilidad al usuario de modificar manualmente cualquiera de ellos, así como eliminar o añadir los parámetros de una componente.

El algoritmo de ajuste de parámetros se basa en un procedimiento de mínimos cuadrados para la minimización de la desviación estándar entre la curva experimental y la calculada a partir de funciones

gaussianas o lorentzianas, a elección del usuario, ya que las bandas presentes en espectros de fases condensadas parecen ajustarse a este tipo de funciones (1). Utilizando una buena estimación inicial se consigue una rápida convergencia. Los parámetros se modifican secuencialmente, comenzando por la posición, intensidad y HWHH de la primera banda, procediendo del mismo modo con todas las demás, completando así una iteración. Después de corregir cada parámetro se verifica que la desviación estándar ha disminuído, anulando la corrección en caso contrario. Esta corrección no se mantiene constante necesariamente en posteriores iteraciones.

Se han considerado diversos criterios para determinar el número de iteraciones requerido para un ajuste satisfactorio. Habitualmente, la calidad de un ajuste se mide en términos de la desviación estándar (2, 6, 7). Uno de dichos criterios consiste en detener el ajuste cuando se alcanza un valor predeterminado de la desviación estándar, valor que dependerá del tipo de espectro experimental que se está ajustando. Por otra parte, el ajuste puede detenerse en cualquier instante si el usuario lo requiere.

Durante el proceso de ajuste, la pantalla del ordenador muestra continuamente la situación actual de los parámetros en comparación con la inicial, así como las gráficas de los espectros experimental y calculado. Cuando se alcanza el número de iteraciones prefijado o la desviación estándar predeterminada, se muestra una gráfica de la diferencia entre los espectros experimental y calculado.

Finalmente, el programa puede mostrar los resultados en forma de una gráfica de ambos espectros, experimental y calculado, junto con las bandas componentes, las áreas experimental y calculada, las áreas de las bandas componentes y la desviación estándar. Asimismo, los parámetros y valores digitalizados de las bandas componentes, espectro calculado y espectro experimental pueden almacenarse en disco como un fichero para posteriores manipulaciones.

#### 4. APLICACION

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestra la aplicación del programa PAIS a la resolución de la zona espectral comprendida entre  $750$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  en muestras de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoMoO}_4$  y una mezcla de ambos. En éstas se muestran tanto el espectro experimental como el calculado y las bandas componentes, así como el espectro diferencia entre los espectros experimental y calculado.

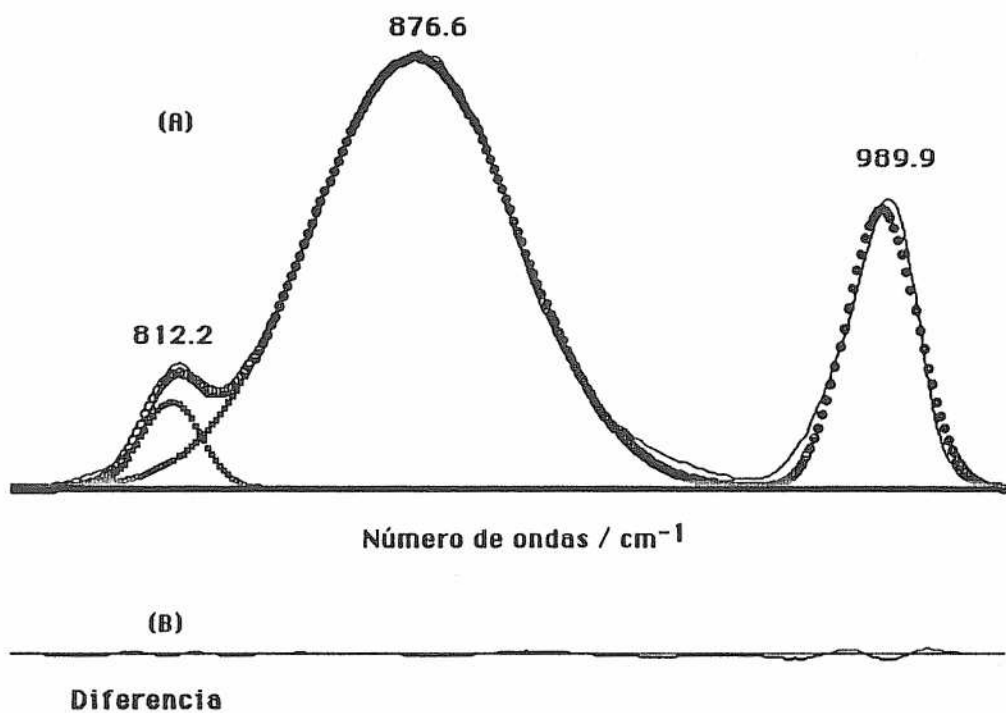


Fig. 1.— Espectro FT-IR de la muestra  $\text{MoO}_3$ . (A): Trazo continuo: espectro experimental;  $\bullet$ : espectro calculado;  $\circ$ : bandas componentes. (B) Diferencia entre el espectro experimental y el calculado.

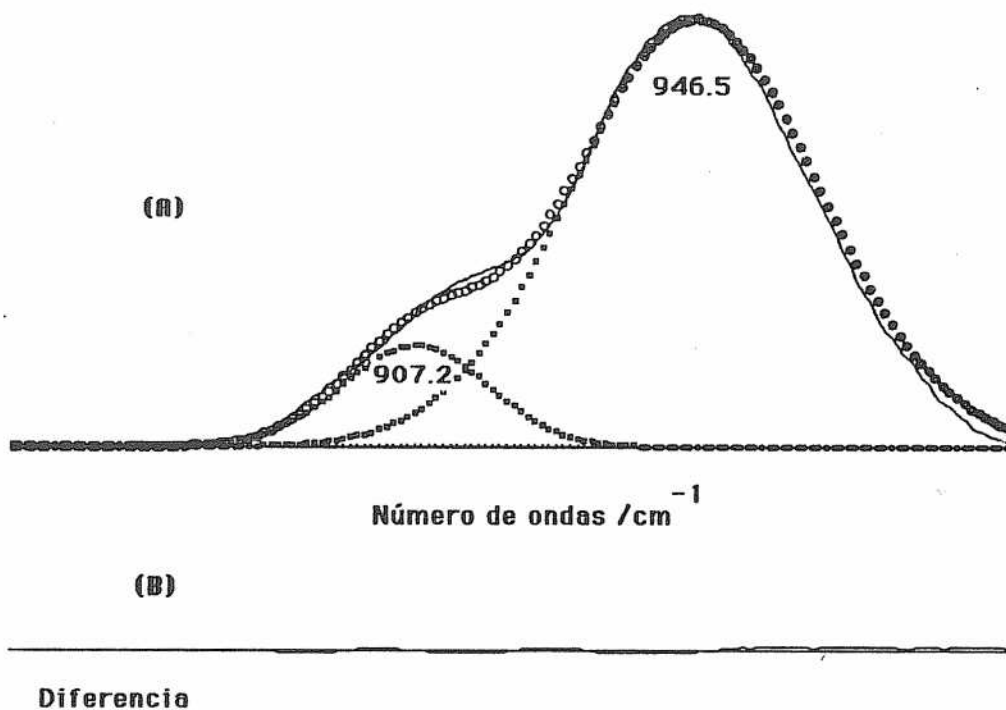


Fig. 2.— Espectro FT-IR de la muestra  $\text{CoMoO}_4$ . (A): Trazo continuo: espectro experimental;  $\bullet$ : espectro calculado;  $\circ$ : bandas componentes. (B) Diferencia entre el espectro experimental y el calculado.

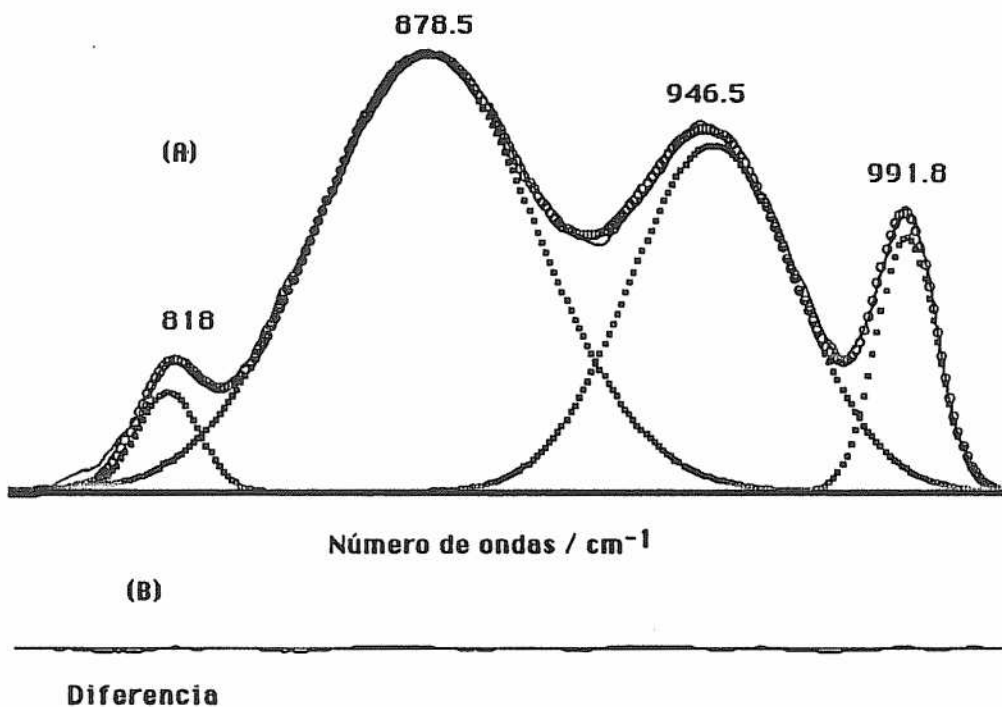


Fig. 3.— Espectro FT-IR de la muestra mezcla de  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{MoO}_3$ . (A): Trazo continuo: espectro experimental;  $\circ$ : espectro calculado;  $\bullet$ : bandas componentes. (B) Diferencia entre el espectro experimental y el calculado.

Tabla 1  
Parámetros de los bandas componentes y de las intensidades integradas de los espectros FT-IR de las muestras  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  y la mezcla de ambas

Muestra	Posición*	Semiancho a media altura*	Intensidad	Area Componentes
$\text{CoMoO}_4$	907.2	11.90	0.0684	1.785
	946.5	20.85	0.2855	12.649
Area experimental: 14.425				
Area calculada: 14.434				
$\text{MoO}_3$	818.20	8.49	0.2090	3.702
	876.6	29.153	1.039	64.483
	989.9	10.18	0.672	14.274
Area experimental: 83.474				
Area calculada: 82.459				
Mezcla	818.0	8.59	0.040	0.753
	878.5	30.69	0.176	11.769
	946.5	22.98	0.1394	6.956
	991.8	8.31	0.1040	1.839
Area experimental: 21.518				
Area calculada: 21.317				

\* $\text{cm}^{-1}$

Los espectros se han registrado en el PE-16PC con una resolución nominal de  $4\text{ cm}^{-1}$ , usando la técnica de la pastilla de KBr.

Se han aproximado y refinado un total de 6, 9 y 12 parámetros, 3 por cada banda y 2, 3 ó 4 bandas, en los espectros del  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoMoO}_4$  y la mezcla de ambos, respectivamente. Los resultados se han obtenido en 90, 150 y 300 segundos de tiempo de proceso para 50 iteraciones, respectivamente, en una región que contiene entre 150 y 250 puntos.

El primero de los espectros corresponde a la muestra  $\text{MoO}_3$  en el que se observan los tres picos correspondientes a los modos de tensión MoO-O-Mo y Mo=O terminales del  $\text{MoO}_3$  cristalino ortorrómbico (8). En la Figura 2 se observa el espectro de la muestra  $\text{CoMoO}_4$  (9) en la que se aprecian los modos de tensión simétrica y antisimétrica característicos de las especies  $\text{MO}_4^{n-}$ . La mezcla de ambas se observa en la Figura 3, siendo el espectro de esta muestra una superposición de los modos correspondientes a ambas especies.

En la Tabla I se recogen los parámetros de las bandas componentes junto con las áreas de cada banda y el área total experimental y calculada. Las pequeñas diferencias observadas entre los espectros experimental y calculado demuestran que el ajuste es excelente.

Por otra parte las relaciones entre las intensidades de las bandas en el  $\text{MoO}_3$ ,  $I_{818}/I_{876}$  e  $I_{818}/I_{990}$ , (20 y 65%) se mantienen al pasar a la mezcla de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$  con un error del 5%. Cabe destacar asimismo

que las semianchuras de las bandas en los compuestos puros no cambian al pasar a la mezcla de ambos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera de la DGICYT (proyecto PB91-0425).

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. PITHA y R.N. JONES: *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1966).
2. W.F. MADDAMS: *Appl. Spectroscopy*, **34**, 245 (1980).
3. V. RIVES ARNAU, G. MUNUERA y J.M. CRIADO: *Spectroscopy Lett.*, **12**, 733 (1979).
4. C. F. GERALD: "Applied Numerical Analysis" (Addison-Wesley Pub., Interamerican Ed., Mexico 1982).
5. A. SAVITZKY y M.J.E. GOLAY: *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
6. C. BAKER, P.S. JOHNSON y W.F. MADDAMS: *Spectrochim. Acta*, **34A**, 673 (1978).
7. B.A. MORROW e I.A. CODY: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1465 (1973).
8. H. JEZIOROWSKI y H. KNÖZINGER: *J. Phys. Chem.*, **83**, 1166 (1979).
9. K. NAKAMOTO: "Infrared and Raman Spectra" (John Wiley & Sons. New York, 1986).

★ ★ ★